UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

 $50376 \\ 1980$

60

N° d'ordre 485 50376 1980 60

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc BEE

*

ETUDE PAR DIFFUSION QUASIELASTIQUE

DES NEUTRONS DES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES

DES CRISTAUX PLASTIQUES

Soutenue le 20 juin 1980 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

М.	FOURET	Professeur à l'Université de Lille I	Président, Rapporteur
Μ.	BEAUFILS	Professeur à l'Université de Lille I	Rapporteur
М.	LECHNER	Professeur associé à l'Université de Rennes	Rapporteur
М.	SPRINGER	Directeur de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble)	Examinateur
М.	DACHS	Directeur du Hahn Meitner Institut (Berlin)	Examinateur
М.	FONTAINE	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur
М.	RIGNY	Chef du département de Physico-Chimie (CEA - Saclay)	Membre Invité
М.	PRESS	Senior Scientist K.F.A. Institut (Julich)	Membre Invité
М.	VIRLET	Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay)	Membre Invité

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires que dirige Monsieur le Professeur R. FOURET. Je tiens à le remercier de l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que des moyens matériels qu'il a mis à ma disposition pour le réaliser.

Monsieur le Docteur T. SPRINGER, Directeur de l'Institut Laue Langevin de Grenoble et Monsieur le Docteur H. DACHS, Directeur du Hahn Meitner Institut für Kernforschung de Berlin, ont accepté de juger mon travail. Je tiens à les assurer de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS a bien voulu être rapporteur de cette thèse. Je suis très sensible à cette marque d'intérêt et de confiance et tiens à l'en remercier vivement ici.

Monsieur le Professeur R. LECHNER m'a fait bénéficier de son expérience de la diffusion quasiélastique incohérente. Je lui suis profondément reconnaissant de l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et des précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués. Son sens critique profond, son souci du détail m'ont été d'une aide précieuse dans l'analyse des données expérimentales. Je le remercie d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail.

Je suis particulièrement heureux que Monsieur le Professeur H. FONTAINE fasse partie de ce jury. Je luis dois mes premières expériences aux RX sur le succinonitrile au temps où la structure de ce composé était encore inconnue. J'ai toujours trouvé chez lui une grande disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également Monsieur le Docteur A.J. DIANOUX pour son aide et aussi pour avoir accepté d'examiner ce travail avant son achèvement.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Docteur P. RIGNY, Chef du Département de Physico-Chimie du C.E.A. et Monsieur le Docteur J. VIRLET Ingénieur au C.E.A., tous deux de Saclay, ainsi qu'à Monsieur le Docteur W. PRESS Senior Scientist au K.F.A Institut de Julich, de m'avoir fait l'honneur de se joindre au jury. Je serais ingrat d'oublier de remercier Madame C. CARPENTIER et Monsieur M. MULLER d'avoir réussi à synthétiser les dérivés halogénés de l'adamantane et d'avoir fait croître un monocristal d'adamantane d'une grosseur et d'une qualité remarquables.

Je citerai également Monsieur M. MARTIN qui a réalisé les analyses de ces composés et Monsieur G. ODOU pour son aide lors des mesures effectuées au diffractomètre automatique. Ma gratitude est acquise à tous mes Collègues du Laboratoire.

Je ne peux nommer ici tous ceux qui m'ont aidé au long de cette tache : les techniciens de IN5 et IN10, le personnel du centre de calcul numérique de l'I.L.L. et celui du C.I.T.I. J'adresse cependant mes remerciements à Madame BOEREZ pour son travail de dactylographie, à Monsieur RAFFAUD qui s'est chargé des dessins et au personnel de l'atelier de reproduction pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

INTRODUCTION

- 1

1

Parmi les cristaux moléculaires, les cristaux plastiques [1,2] constituent une classe particulière. En effet, si les molécules ont leurs centres de gravité bien localisés de façon périodique dans l'espace suivant un réseau cristallin (généralement cubique ou tout au moins de haute symétrie), par contre l'orientation des molécules varie d'un site à un autre et se modifie au cours du temps. Ces cristaux à désordre orientationnel de nature dynamique peuvent être considérés comme formant une phase intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Leurs propriétés caractéristiques sont maintenant bien connues. Nous nous bornerons à en citer les principales.

Au passage de la température de transition entre la phase ordonnée et la phase plastique, le changement de maille cristalline s'accompagne de l'apparition du désordre orientationnel dynamique. La variation d'entropie est importante, supérieure à celle provoquée par la libre translation des molécules lors de la fusion du cristal.

La température de fusion d'un cristal plastique est généralement plus élevée que celle d'autres composés de structure moléculaire voisine mais ne présentant pas de désordre.

Les valeurs de la plupart des constantes physiques, telles la chaleur spécifique, la constante diélectrique ou encore la vitesse de propagation des ondes élastiques, sont proches de celles des liquides.

Quoique de nombreux travaux aient été entrepris sur leurs propriétés les plus remarquables, les cristaux plastiques posent cependant un problème assez complexe. Les propriétés physiques dépendent de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules, qui fait en principe appel à des interactions de type Van der Waals entre atomes non liés. Les forces intermoléculaires sont faibles et la dynamique de ces cristaux ne peut être traitée de façon rigoureuse que d'une façon analogue à celle des cristaux fortement anharmoniques.Un tel traitement a été mis en oeuvre par K.H. MICHEL [28-33]. Il permet d'exprimer certains coefficients phénoménologiques en fonction des caractéristiques du potentiel intermoléculaire. Les expressions sont malheureusement très compliquées et ne sont pas susceptibles jusqu'à présent d'un calcul détaillé. C'est pourquoi

- 3 -

on en reste bien souvent à des théories purement phénoménologiques en souhaitant que les coefficients introduits pourront par la suite être reliés au potentiel intermoléculaire.

Dans les expériences où on observe le mouvement moyen d'une molécule, le potentiel qui intervient est un potentiel d'orientation effectif dont la symétrie reflète à la fois celle de la molécule elle même et celle du site du réseau. Les minima de ce potentiel détermineront généralement plusieurs orientations d'équilibre possibles. Si la température est suffisamment basse (en comparaison de la hauteur des barrières de potentiel) les réorientations par activation thermique sont très improbables et la molécule reste dans l'un des minima où elle effectue de petites oscillations de fréquence élevée (librations). L'étude du problème à l'aide de la mécanique quantique montre la possibilité d'un tunneling entre les orientations équivalentes [3]. Au contraire, si la température est suffisamment élevée ou si les barrières de potentiel sont suffisamment basses, on aboutit à décrire le mouvement moléculaire par un modèle du type diffusion rotationnelle. Un tel modèle fait intervenir de petits déplacements angulaires au hasard. Un traitement théorique est possible. Il permet d'obtenir les équations du mouvement pour la fonction de distribution d'orientation [4-7]. La limite extrême où la barrière de potentiel serait nulle correspond au modèle de rotation libre [8] [9]. Excepté peut-être pour des cas très spéciaux où les molécules ont un faible moment d'inertie (H2 ou groupement CH3) les interactions avec les molécules voisines excluent une telle possibilité de mouvement. On peut toutefois définir une fréquence de rotation $\Omega = (k_B T/I)^{1/2}$ où k_R est la constante de Boltzmann, T la température et I le moment d'inertie. Elle permet d'estimer la limite inférieure du temps de réorientation entre sites privilégiés dans les modèles de sauts réorientationnels.

Ceux-ci correspondent au cas intermédiaire des deux cas extrêmes précédents : la température est du même ordre de grandeur que les barrières de potentiel. Ils supposent pour les molécules un ensemble d'orientations préférentielles autour desquelles elles effectuent un mouvement de libration. A cause de l'agitation thermique, des réorientations se produisent entre positions privilégiées [10-14]. Les sauts sont supposés instantanés et on ne cherche pas à décrire le mouvement de la molécule lorsqu'elle passe d'une orientation à une autre. En désignant par τ le temps moyen entre les sauts, la probabilité de réorientation est $\frac{1}{\tau}$ et on peut écrire des équations différentielles stochastiques pour la fonction de distribution d'orientation (discrète dans ce cas). En fait suivant la géométrie du problème, on aura souvent à faire intervenir plusieurs temps de relaxation phénoménologiques [34-36].

Toujours sur la base d'hypothèses phénoménologiques, diverses tentatives ont été faites pour combiner ces modèles de sauts réorientationnels entre minima du potentiel avec celui de la diffusion rotationnelle [15,16], ou avec l'existence des librations [17]. Récemment, DIANOUX et VOLINO [18,19] ont traité le cas d'un rotateur uniaxial placé dans un potentiel à N puits (supposé en cosinus). Suivant la hauteur de ce potentiel, ils retrouvent comme cas limites le modèle de sauts ou celui de la diffusion rotationnelle pure. Très récemment enfin les méthodes de théorie des groupes ont été utilisées [20] afin de formuler la loi de diffusion incohérente des neutrons pour le mouvement de rotation des molécules à l'aide de fonctions adaptées à la symétrie. La méthode [21] utilise ces fonctions en tant que variables dynamiques ainsi que la technique des opérateurs de projection [22,23]. Les fonctions de corrélation dynamiques d'une molécule isolée supposée placée dans un champ de potentiel effectif orientationnel sont obtenues en appliquant une méthode autocohérente pour le calcul des coefficients de transport [24] (qui dépendent de la fréquence).

Actuellement le modèle de sauts (modèle de FRENKEL [10]) est le plus communément utilisé. La détermination des structures des cristaux plastiques a toujours montré l'existence de plusieurs positions d'équilibre dans la maille cristalline [25-27]. Bien qu'en réalité les sauts ne soient pas instantanés et que la densité de probabilité d'orientation soit en fait une fonction continue, le nombre de molécules en cours de réorientation est beaucoup plus petit que le nombre de molécules occupant les différentes positions d'équilibre. Aussi, même si le mouvement réel est bien plus complexe, dans beaucoup de cas étudiés jusqu'à présent on a pu donner une description adéquate des mouvements par des modèles

- 5 -

de sauts basés sur un ensemble d'orientations distinctes localisées aux maxima de la fonction de distribution continue. Citons en particulier l'étude faite par DAMIEN [37] de la dynamique de l'adamantane avec l'hypothèse de mouvements harmoniques des molécules autour de leurs positions d'équilibre et en tenant compte des différentes configurations d'orientations possibles pour deux molécules voisines. En fait les écarts entre le modèle discret et le modèle continu ne sont souvent sensibles que pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} importants, qui la plupart du temps ne sont pas accessibles dans l'expérience.

Une propriété très importante des neutrons est d'avoir une longueurs d'onde de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques et une énergie très faible (de 300 à 0,8 meV). Ceci permet d'étudier simultanément dans une même expérience la structure et la dynamique d'un système.

Les neutrons sont couplés avec la matière par interactions nucléaires avec les noyaux atomiques ou par interactions magnétiques avec les moments éventuellement présents. Dans le cas de la diffusion par un noyau, surtout considéré ici, on peut représenter les neutrons incidents par une onde plane, la longueur d'onde étant beaucoup plus grande que les dimensions du noyau (de 2 à 10 Å). Ces valeurs sont comparables à celles des RX aussi les neutrons seront-ils susceptibles de phénomènes de diffusion semblables à ceux-ci.

Si on détecte les neutrons diffusés sans prêter attention à leur énergie, on a des méthodes d'analyse tout à fait analogues à celles des RX (expériences de diffraction). On peut au contraire s'intéresser aux changements d'énergie apportés aux neutrons par la diffusion. Compte tenu des ordres de grandeur des énergies des neutrons, ces transferts d'énergie seront plus accessibles qu'avec les RX (5 meV pour une longueur d'onde de 4 Å). La diffusion inélastique est donc une technique d'analyse permettant l'étude de la dynamique moléculaire au même titre que l'étude des formes de raies d'absorption, l'absorption diélectrique ou la RMN. Son domaine de fréquences est très large. Il peut aller du μ eV (1 μ eV $\approx 8.10^{-3}$ cm⁻¹) à une fraction d'eV. Une caractéristique fondamentale de la diffusion neutronique est sa dépendance en \vec{Q} , comparativement aux

autres méthodes de spectroscopie (optique par exemple) qui obéissent à Q \simeq O. Cette propriété peut être mise à profit pour écrire géométriquement le mouvement des atomes qui est responsable du transfert d'énergie observé.

Les résultats que nous présentons ne constituent qu'une partie d'un travail plus important effectué en collaboration avec Monsieur J.P. AMOUREUX et qui a consisté à étudier par différentes techniques expérimentales les mouvements moléculaires dans les cristaux plastiques. On trouvera dans sa thèse les résultats obtenus par la diffraction des RX, la RMN et les mesures de relaxation diélectrique. Dans ce travail commun, chacun a apporté ses propres méthodes de travail et ses compétences naturelles. Bien que le résultat fasse l'objet de deux thèses différentes, la part de l'un ou de l'autre est impossible à dégager de l'ensemble.

Nous analyserons ici les résultats de plusieurs expériences de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons que nous avons menées sur différents cristaux plastiques. Chacun des exemples correspond à un cas particulier de mouvement moléculaire allant de la simple rotation uniaxiale à des mouvements plus complexes mettant en jeu une déformation de la molécule. Les modèles que nous utilisons pour décrire le mouvement moléculaire et rendre compte de la forme des spectres observés sont essentiellement des modèles de sauts réorientationnels entre différentes positions d'équilibre.

Le chapitre *I* est consacré à un rappel de l'expression de la fonction de diffusion rotationnelle incohérente pour ce type de modèles. Après avoir défini les principales grandeurs fondamentales qui interviendront par la suite, on y soulève le problème important que pose la diffusion multiple si on cherche à obtenir des valeurs précises des temps de corrélation.

Ce problème est longuement traité au chapitre *II*. Nous y exposons une méthode de correction applicable au cas de la diffusion quasiélastique par un échantillon de forme plane. Les résultats obtenus

- 7 -

par cette méthode sont analysés en détail et comparés avec ceux que donne une technique de simulation du type Monte-Carlo. L'application de cette méthode sera décrite pour chacun des exemples particuliers que nous présentons.

Le cas d'un mouvement de rotation uniaxial est envisagé au chapitre *III*. L'exemple est celui du cyanoadamantane pour lequel la molécule effectue des sauts de réorientation entre douze positions d'équilibre réparties à 30° les unes des autres autour d'une direction cristalline. L'élargissement quasiélastique des spectres aux plus hautes températures est suffisant pour que l'on puisse séparer graphiquement la partie élastique de la contribution quasiélastique. Nous avons ainsi pu montrer que le mouvement de rotation uniaxial est le seul qui corresponde à des fréquences accessibles dans la gamme de mesure de l'appareil. Le mouvement de réorientation de l'axe de la molécule d'une direction à l'autre du réseau cristallin, qui a pu être mis en évidence par d'autres techniques, est beaucoup trop lent pour pouvoir être observé.

Le chapitre suivant décrit en détail une expérience réalisée sur un monocristal d'adamantane. Nous montrons comment, par un choix judicieux de l'orientation du vecteur de diffusion \vec{Q} par rapport au réseau cristallin (ainsi d'ailleurs que de son module) il est possible de trancher entre différents modèles de mouvements de réorientation de la molécule autour des axes du cristal.

Les dérivés substitués de l'adamantane constituent un cas très intéressant de mouvement moléculaire. En effet la molécule peut effectuer à la fois des mouvements de rotation autour de son propre axe de symétrie et des mouvements de réorientation autour des axes de symétrie du réseau cristallin qui font passer l'axe moléculaire d'une direction cristallographique à une autre équivalente. Des mesures préliminaires ont permis de mettre en évidence l'apparition progressive des mouvements de réorientation autour des axes cristallins au fur et à mesure que la température augmente. Le mouvement autour de l'axe moléculaire, pour sa part, est déjà nettement visible aux plus basses températures d'expérience. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

- 8 -

Nous terminons en donnant un exemple du cas d'une molécule déformable, le succinonitrile. Une étude très soignée de la forme des spectres a permis d'obtenir les temps de corrélation correspondant à deux types de mouvements : un mouvement des groupements CH₂CN qui correspond à une réaction d'isomérisation entre une forme trans et deux formes gauches et un mouvement de réorientation de l'ensemble de la molécule sous sa forme trans d'une diagonale de la maille cristalline à une autre. Le faible élargissement quasiélastique observé sur les spectres nous a amenés à étudier les mouvements aux plus basses températures à l'aide du spectromètre IN10. Il a ainsi été possible de déterminer les énergies d'activation correspondant à chacun des mouvements.

15



BIBLIOGRAPHIE

	[1]	TIMMERMANS J., J.Chim.Phys., 1938, <u>35</u> , 331.
	[2]	TIMMERMANS J., J.Phys.Chem.Solids, 1961, <u>18</u> , n°1, 1.
	[3]	HULLER A. et KROLL D.M., J.Chem.Phys., 1975, <u>63</u> , 4495.
	[4]	DEBYE P., Polar Molecules, (Dover, New-York, 1929).
	[5]	FURRY W.H., Phys.Rev., 1957, 107, 7.
	[6]	HUBBARD P.S., Phys.Rev., 1958, <u>109</u> , 1153.
	[7]	SHIMIZU M., J.Chem.Phys., 1962, <u>37</u> , 765.
	[8]	PAULING L., Phys.Rev., 1930, <u>36</u> , 430.
	[9]	FOWLER R.H., Proc.Roy.Soc., 1935, 149, 1.
	[10]	FRENKEL J., Acta Physico Chemica U.S.S.R., 1935, <u>3</u> , 23.
	[11]	LIVINGSTON R.C., ROWE J.M. et RUSH J.J., J.Chem.Phys., 1974, <u>60</u> , 4541.
	[12]	MICHEL K.H., J.Chem.Phys., 1973, <u>58</u> , 1143.
	[13]	STOCKMEYER R. et STILLER H., Phys.Stat.Sol., 1968, 27, 269.
\triangleright	[14]	SKOLD K., J.Chem.Phys., 1968, <u>49</u> , 2443.
	[15]	IVANOV E.N., Zh.Eksp.Teor.Fiz., 1963, <u>45</u> , 1509.
	[16]	IVANOV E.N., Sov.Phys. JETP, 1964, <u>18</u> , 1041.

[17] LARSSON K.E., J.Chem.Phys., 1973, <u>59</u>, 4612.

- [18] DIANOUX A.J. et VOLINO F., Molec.Phys., 1977, 34, 1263.
- [19] DIANOUX A.J., HERVET H. et VOLINO F., J. de Physique, 1977, <u>38</u>, 809.
- [20] DE RAEDT B. et MICHEL K.H., Phys.Rev., 1979, B19, 2, 767.
- [21] MICHEL K.H. et DE RAEDT H., J.Chem.Phys., 1976, 65, 977.
- [22] ZWANZIG R.W., J.Chem.Phys., 1960, 33, 1388.
- [23] MORI H., Progr. Theoret. Phys., 1965, 23, 423.
- [24] DE RAEDT H. et DE RAEDT B., Phys.Rev., 1977, B15, 5379.
- [25] TULINSKY A. et WHITE J.G., Acta Cryst., 1958, 11, 7.
- [26] NORDMAN C.E. et SCHMITKONS, Acta Cryst., 1965, 18, 4.
- [27] AMOUREUX J.P. and BEE M., Acta Cryst., 1979, B35, 2957.
- [28] MICHEL K.H. and NAUDTS J., J.Chem.Phys., 1978, 68, 1, 216.
- [29] MICHEL K.H. and NAUDTS J., J.Chem.Phys., 1977, 67, 2, 547.
- [30] MICHEL K.H. and KROLL D.M., J.Chem.Phys., 1976, 64, 4, 1300.
- [31] KROLL D.M. and MICHEL K.H., Phys.Rev.B., 1977, 15, 2, 1136.
- [32] NAUDTS J. and MICHEL K.H., Phys.Rev.B., 1978, 18, 2, 667.
- [33] MICHEL K.H., NAUDTS J. and DE RAEDT B., Phys.Rev.B., 1978, <u>18</u>, 2, 648
- [34] THIBAUDIER C. et VOLINO F., Mol. Physics , 1973, 26, 1281.

- 12 -

- [36] **RIGNY P.**, Physica, 1972, <u>59</u>, 707.
- [37] DAMIEN J.C., Thèse, Université de Lille, 1978.



CHAPITRE I

EXPRESSION DE LA FONCTION DE DIFFUSION ROTATIONNELLE POUR LES MODÈLES DE SAUTS DE RÉORIENTATIONS.



Considérons un échantillon où les atomes seraient tous identiques. La proportion de neutrons ayant pour vecteur d'onde incident \vec{k}_0 , qui sont diffusés à l'intérieur d'un élément d'angle solide d Ω autour de la direction du vecteur d'onde \vec{k} avec un échange d'énergie compris entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega+d\omega)$ est donnée par la section différentielle efficace : [19,20,21]:

$$\frac{\partial^2 \sigma(\vec{k}, \vec{k}_0)}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} \left[\sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{\text{coh}} S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) \right]$$
(1)

 $\sigma_{inc} et \sigma_{coh}$ sont respectivement les sections efficaces de diffusion incohérente et cohérente de l'atome considéré. $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ et $S_{coh}(\vec{Q},\omega)$ sont appelées fonctions de diffusion incohérente et cohérente. $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_{o}$ désigne le vecteur de diffusion. Dans le cas où plusieurs espèces chimiques sont en présence, l'équation précédente (1) doit être généralisée.

En fait la section efficace incohérente du proton est très grande ($\sigma_{inc} \approx 80$ barns) devant les sections efficaces incohérente ou cohérente de la plupart des autres éléments. Aussi, si le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule est suffisamment grand, on pourra souvent ignorer la présence des autres atomes et, en outre, négliger le second terme du membre de droite de l'expression précédente (1) : la diffusion des neutrons lents par les composés organiques hydrogénés sera essentiellement de nature incohérente (sauf aux valeurs particulières de \vec{Q} où apparaissent des réflexions de Bragg).

Comme son nom l'indique, la diffusion cohérente résulte de phénomènes d'interférence entre des ondes diffusées par plusieurs noyaux. Par contre la diffusion incohérente constitue un puissant moyen d'étude des mouvements d'un proton individuel et, par là, de ceux de la molécule elle-même. Le couplage possible entre les mouvements de molécules proches voisines n'est pris en compte que très indirectement. Il faut cependant se souvenir que si le coefficient de remplissage de la maille cristalline dans la phase plastique est inférieur à celui d'une phase ordonnée, la rotation libre reste toutefois exclue et l'encombrement stérique tel que les mouvements de réorientations des molécules sont le plus souvent corrélés. Dans tout ce qui suit nous supposons n'avoir affaire qu'à un

- 17 -

seul proton. Dans le cas de plusieurs protons, puisque nous ne considérons que la diffusion incohérente, il suffit de considérer séparément chacun d'eux et de faire la somme des contributions obtenues.

La fonction de diffusion incohérente relative à un proton $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ est la transformée de Fourier par rapport au temps

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{inc}(\vec{Q},t) e^{-i\omega t} dt$$
 (2)

de la fonction de diffusion intermédiaire $I_{inc}(\vec{Q},t)$ qui est elle-même donnée par la moyenne thermique

$$I_{inc}(\vec{Q},t) = \langle e^{i\vec{Q}.\vec{r}(t)} e^{-i\vec{Q}.\vec{r}(0)} \rangle$$
(3)

où $\vec{r}(t)$ et $\vec{r}(0)$ sont respectivement les vecteurs définissant la position du proton considéré au temps t et au temps 0. Dans le cas d'un échantillon polycristallin (poudre), cette fonction de diffusion intermédiaire doit être moyennée sur toutes les directions possibles du vecteur \vec{Q} .

- Les protons de la molécule se déplacent sous l'effet :
- des vibrations intramoléculaires de déformation de la molécule
- des vibrations du réseau cristallin

- des mouvements de rotation de la molécule autour de son centre de gravité.

Considérons un proton appartenant à une molécule dont le centre de gravité est repéré par $\vec{m}(t)$ par rapport à un système d'axes cristallins. Désignons par Ω l'ensemble des 3 angles d'Euler permettant de définir l'orientation de cette molécule et par $\vec{R}(\Omega,t)$ un vecteur indiquant la position d'équilibre du proton dans le référentiel lié à la molécule par rapport au centre de gravité. On suppose le proton écarté de sa position d'équilibre dans la molécule du déplacement $\vec{u}(t)$. On écrira donc

$$\vec{r}(t) = \vec{m}(t) + \vec{u}(t) + \vec{R}(\Omega, t)$$
(4)

On fait l'hypothèse que les mouvements rotationnels des molécules, tout comme les mouvements de vibration du réseau cristallin, perturbent peu les vibrations internes de la molécule. Cette condition implique que les états de vibration internes correspondent à des énergies grandes devant à la fois kT et h ω pour la diffusion rotationnelle. Ceci est raisonnable en pratique (0,1 eV comparé à 0,01 eV). De la même manière, on suppose que le mouvement de translation de la molécule est totalement découplé de son mouvement de rotation. Cette seconde hypothèse qui suppose que les molécules tournent indépendamment les unes des autres, est certainement beaucoup moins réaliste que la précédente pour des mouvements de rotation coopératifs. Cependant elle peut constituer une bonne première approximation. Dans ces conditions, l'expression précédente (3) de la fonction de diffusion intermédiaire peut être réécrite sous la forme :

$$I_{inc}(\vec{Q},t) = \langle e^{i\vec{Q}.\vec{m}(t)} e^{-i\vec{Q}.\vec{m}(0)} \rangle \langle e^{i\vec{Q}.\vec{u}(t)} e^{-i\vec{Q}.\vec{u}(0)} \rangle$$

$$\times \langle e^{i\vec{Q}.\vec{R}(\Omega,t)} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}(\Omega_0,0)} \rangle$$
(5)

Les trois moyennes sont alors calculées séparément et la fonction de diffusion incohérente $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ peut se séparer en deux parties [1]

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = e^{-2W} \left[S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) + S_{inc}^{I}(\vec{Q},\omega) \right]$$
(6)

Le terme e^{-2W} est un facteur de Debye-Waller, qui tient compte à la fois des vibrations du réseau et des vibrations moléculaires. Le second terme dans le crochet est relié à la distribution de fréquences de toutes les vibrations de la molécule tandis que $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ est un terme quasiélastique qui contient les effets résultant des mouvements de rotation de la molécule autour de son centre de gravité.

Les spectres que l'on observe par la technique du temps de vol montrent souvent une séparation très nette entre un pic quasiélastique centré sur $\hbar\omega=0$ et une partie inélastique (voir figure 1). On considère habituellement que cette séparation est liée au découplage translation



- 20 -

rotation et que chaque partie correspond à l'un des termes S_{inc}^{R} et S_{inc}^{I} de l'expression précédente (6). Lorsqu'on étudie la dynamique des réorientations moléculaires, on s'intéresse uniquement à la partie quasiélastique des spectres et on écrit

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = e^{-2W} S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$$
(7)

ce qui revient à négliger la diffusion à très faible transfert d'énergie qui résulte des vibrations du réseau. En fait dans la région quasiélastique il intervient aussi une contribution des phonons acoustiques de basse fréquence, particulièrement pour des valeurs importantes du vecteur de diffusion \vec{Q} (la diffusion inélastique étant proportionnelle à Q^2) et on doit plutôt écrire :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = e^{-2W} \left[S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) + S_{inc}^{A}(\vec{Q},\omega) \right]$$
(8)

La fonction de diffusion due aux phonons acoustiques $S_{inc}^{A}(\vec{Q},\omega)$ peut être évaluée dans la zone quasiélastique en utilisant une densité d'états de Debye (voir annexe A).

Si on suppose que les mouvements de réorientation de la molécule sont suffisamment lents (cette hypothèse nous ayant permis d'écrire la fonction de diffusion intermédiaire incohérente sous la forme de l'équation (5)), la fonction de diffusion rotationnelle $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ peut être évaluée de façon classique sans utiliser la mécanique quantique. Toutefois, la fonction obtenue $S_{inc}^{Rclass}(\vec{Q},\omega)$ est symétrique et ne satisfait pas le principe du bilan détaillé qui s'écrirait [1,19,20] :

$$S_{inc}^{R class}(\vec{Q},\omega) = e^{B_{B}^{T}} S_{inc}^{R class}(-\vec{Q},-\omega)$$
(9)

où k_B est la constante de Boltzman et $\hbar\omega$ l'énergie gagnée par le neutron. Elle doit en toute rigueur être corrigée par le facteur : $exp(\hbar\omega/2k_{B}T)$

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = e^{S_{inc}^{R}C_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)}$$
(10)

Cependant une telle correction peut souvent être négligée en première approximation dans la région des faibles transferts d'énergie $(2k_{\rm R}T = 50 \text{ meV} \text{ a } T = 298 \text{ K}).$

I) LA FONCTION DE DIFFUSION ROTATIONNELLE POUR DES MODÈLES DE SAUTS INSTANTANÉS

La fonction de diffusion rotationnelle incohérente $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire $I_{inc}^{R}(\vec{Q},t)$ donnée par

$$I_{inc}^{R}(\vec{Q},t) = \iint e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(\Omega_{0})]} P(\Omega,\Omega_{0},t) P(\Omega_{0}) d\Omega d\Omega_{0}$$
(11)

Les intégrales portent sur toutes les orientations possibles de la molécule Ω à l'instant t et Ω_0 à l'instant initial t=0. $\mathbb{R}(\Omega)$ est un vecteur définissant la position du proton à partir du centre de gravité de la molécule supposée dans l'orientation Ω . P(Ω , Ω_0 ,t) est la probabilité conditionnelle de trouver la molécule au temps t dans l'orientation Ω si elle était dans l'orientation Ω_0 au temps t=0. P(Ω_0) est la fonction de distribution des orientations initiales.

Le calcul des expressions des probabilités conditionnelles précédentes dépend fortement du modèle dynamique que l'on utilise pour décrire le mouvement d'une molécule : rotation libre ou empêchée, diffusion rotationnelle, sauts de réorientation entre N positions d'équilibre bien définies. Dans ce dernier cas, on suppose que la densité de probabilité d'orientation d'une molécule se résume à un nombre fini d'orientations bien précises se déduisant souvent les unes des autres par symétrie. On suppose que la molécule effectue des mouvements de libration autour de sa position d'équilibre temporaire, passant parfois à une autre position d'équilibre en un temps suffisamment court (comparativement au temps de

- 22 -

résidence dans son puits de potentiel) pour pouvoir être considéré comme instantané. Un tel modèle ne s'intéresse pas aux causes qui induisent les mouvements de réorientation et on introduit une probabilité de saut par unité de temps $\frac{1}{\tau}$ définie comme l'inverse du temps de résidence. Une telle description phénoménologique suppose donc que les librations et les réorientations sont découplées. D'une manière analogue à celle que nous avons utilisée pour tenir compte des vibrations moléculaires et cristallines, on tiendra compte de l'effet des librations dans le terme de Debye-Waller et dans l'expression précédente (11) Ω et Ω_0 désigneront des orientations d'équilibre de la molécule (en nombre discret)

$$I_{inc}^{R}(\vec{Q},t) = \sum_{\Omega_{o}} \sum_{\Omega} e^{i\vec{Q}} \cdot [\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(\Omega_{o})] P(\Omega,\Omega_{o},t) P(\Omega_{o})$$
(12)

Les fonctions de probabilité précédentes s'obtiennent en résolvant un système d'équations différentielles où interviennent les probabilités de saut par unité de temps entre orientations d'équilibre. L'utilisation de la théorie des groupes simplifie parfois considérablement les calculs [2-4]. Nous donnerons des exemples par la suite et nous indiquons seulement l'expression finale de la fonction de diffusion rotationnelle incohérente

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = e^{-\langle u^{2} \rangle Q^{2}} \left[a_{0}(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} a_{i}(\vec{Q}) L_{i}(\omega) \right]$$
(13)

Le facteur de Debye-Waller a été écrit sous la forme e^{-<u²> Q²} de façon à tenir compte de sa dépendance habituelle en Q². <u²> est l'amplitude quadratique moyenne de la projection du déplacement du proton sur \vec{Q} regroupant les effets de toutes les vibrations et librations de la molécule.

Il est évident que le terme $a_0(\vec{Q}) \delta(\omega)$ correspond à une diffusion purement élastique. Le coefficient $a_0(\vec{Q})$ est appelé facteur de structure élastique incohérent. Il fournit des informations sur la géométrie des



FIGURE 2 - Spectres transformés en énergie obtenus après les corrections habituelles d'absorption et d'auto-atténuation (self shielding). L'échantillon est de la poudre de cyanoadamantane aux températures T = 323 K, 373 K. On distingue nettement la séparation entre les deux parties élastique et quasiélastique. mouvements de réorientations moléculaires car il dépend essentiellement de la fonction de distribution moyenne (par rapport au temps) du proton dans l'espace.

Les fonctions $L_i(\omega)$ sont des lorentziennes normalisées à l'unité. Leur nombre ℓ dépend du modèle considéré.

$$L_{i}(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_{i}}{1 + \omega^{2} \tau_{i}^{2}}$$
(14)

dont les demi-largeurs à mi-hauteur $\frac{1}{\tau_i}$ s'expriment à partir des probabilités de saut par unité de temps. Elles contiennent donc toute l'information en ce qui concerne l'évolution dans le temps de la position du proton. La présence de telles fonctions dans la fonction de diffusion rotationnelle conduit à un élargissement des spectres expérimentaux, d'autant plus important que les probabilités de saut seront grandes. Les coefficients $a_i(\vec{Q})$ sont appelés facteurs de structure quasiélastiques incohérents. Ils sont reliés entre eux et au facteur de structure élastique par la relation

$$a_{0}(\vec{Q}) + \sum_{i=1}^{\ell} a_{i}(\vec{Q}) = 1$$
(15)

Lorsque l'élargissement quasiélastique est suffisant, les spectres présentent l'aspect d'un pic élastique étroit dont la largeur est celle de la fonction d'appareil, superposé à une composante quasi-élastique beaucoup plus large ayant grossièrement l'allure d'une lorent-zienne (figure 2). Dans ces conditions, on peut pratiquement séparer graphiquement les deux contributions et, par intégration sur toutes la gamme d'énergie de l'appareil, calculer pour chaque valeur de \vec{Q} le rapport de l'intensité diffusée élastiquement $I_e(\vec{Q})$ à l'intensité totale (élastique + quasiélastique) $I_e(\vec{Q})+I_q(\vec{Q})$. On peut montrer facilement (voir annexe B) que ce rapport est égal au facteur de structure élastique incohérent $a_o(\vec{Q})$, ce qui fournit une mesure directe de ce coefficient.

Par contre on ne peut accéder individuellement, ni aux facteurs de structure quasiélastiques $a_i(\vec{Q})$, ni aux temps de corrélation τ_i . La détermination des probabilités de saut $\frac{1}{\tau_i}$ se fait en comparant la forme de la fonction de diffusion $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ donnée par (8) convoluée avec la fonction d'appareil, à celle des spectres expérimentaux ; les valeurs des temps de corrélation τ_i sont affinées par exemple par une méthode de moindres carrés.

II) LES PROBLÈMES POSÉS PAR LA DIFFUSION MULTIPLE

L'expression précédente (13) suppose qu'un neutron qui a été diffusé une première fois ressort de l'échantillon sans y être absorbé ni subir d'autres diffusions ultérieures. En fait dans le cas de la diffusion incohérente par les composés hydrogénés, le libre parcours moyen des neutrons dans le matériau est souvent comparable aux dimensions macroscopiques de l'échantillon. Considérons par exemple le cas de l'adamantane monocristallin $C_{10}H_{16}$ que nous étudierons en détail par la suite. La maille élémentaire c.f.c. a pour paramètre 9,45 Å et contient 4 molécules. En ne tenant compte que des atomes d'hydrogène, la section efficace incohérente par unité de volume vaut Σ =5,2 cm⁻¹ et le libre parcours moyen est égal à

$$\ell = \frac{1}{\Sigma} = 0,2 \text{ cm}$$
 (16)

ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon. En outre, le parcours des neutrons dans l'échantillon est en réalité plus grand que l'épaisseur de celui-ci et dépend essentiellement de l'angle de diffusion et de l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau incident.

Aussi les spectres en temps de vol expérimentaux contiennent-ils aussi des contributions de neutrons qui ont été diffusés plusieurs fois. Pour pouvoir faire une analyse détaillée et quantitative de ces spectres, une correction doit être faite

- de la présence des flux diffusés d'ordre deux et plus

- de l'atténuation des flux incidents et diffusés due à l'absorption et à l'auto-atténuation (self shielding), l'intensité des flux diffusés diminuant au fur et à mesure que se produisent d'autres diffusions.

On peut chercher à minimiser la diffusion multiple de façon à la rendre suffisamment faible pour pouvoir être négligée. Par exemple on emploiera des échantillons ayant un grand coefficient de transmission. Dans le cas d'échantillons plats, ceci conduit à diminuer le plus possible l'épaisseur (0,2 mm par exemple). Toutefois cette façon de procéder, outre qu'elle diminue également le flux de neutrons diffusés une seule fois, n'est pas toujours possible : certains cristaux plastiques (tels le succinonitrile $(CH_2CN)_2$) se prêtent mal à l'obtention d'une poudre fine. Dans le cas de monocristaux, compte tenu de la fragilité des cristaux organiques, la taille et le polissage de lames orientées de très faible épaisseur présente de réelles difficultés techniques.

Afin de diminuer les parcours intermédiaires intervenant dans la direction des plus grandes dimensions de l'échantillon, on peut aussi diviser l'échantillon avec des absorbants [5-7]. En fait ces techniques n'éliminent pas entièrement la diffusion multiple, bien qu'elles la réduisent considérablement. Elles peuvent être suffisantes si on ne cherche pas une connaissance très précise de S($0,\omega$).

Les corrections de diffusion multiple peuvent être faites aussi en utilisant des techniques de simulation du type Monte Carlo. Plusieurs programmes ont été écrits [8-10]. Nous citerons particulièrement DISCUS de JOHNSON [10] que nous avons utilisé à titre de comparaison. Ils ont l'avantage d'être applicables à plusieurs types de géométries expérimentales mais ils nécessitent souvent des temps de calcul relativement longs. En outre l'évaluation des différents ordres de diffusion nécessite la connaissance de la fonction de diffusion d'ordre un S_{inc}(Q, ω). Les calculs de la diffusion multiple sont faits une première fois, en utilisant pour le modèle un jeu de paramètres résultant d'un affinement des spectres non corrigés. Ensuite la diffusion totale ainsi obtenue (somme des différents ordres de diffusion) est à son tour comparée aux spectres expérimentaux. Plusieurs itérations sont souvent nécessaires, les paramètres du calcul de la diffusion multiple étant à chaque fois modifiés jusqu'à ce que le résultat de la comparaison soit satisfaisant. Dans ces conditions, une méthode de calcul analytique, même approchée, serait plus satisfaisante, surtout si elle est plus rapide.

Les premiers calculs remontent à VINEYARD [11,12] dans le cas d'une fonction de diffusion élastique isotrope $S(\vec{Q},\omega) = \delta(\omega)$. Dans ce cas la diffusion multiple est elle-même relativement isotrope et constitue une proportion presque constante de la diffusion totale. En fait $S(\vec{Q},\omega)$ est rarement isotrope. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'expériences de diffusion quasiélastique par des monocristaux où on cherche justement à utiliser l'anisotropie en \vec{Q} pour obtenir plus d'informations que dans le cas de la poudre [17,18]. Ainsi le rapport de la diffusion multiple sur la diffusion totale n'est plus une constante.

Les calculs originaux de VINEYARD ont été par la suite généralisés par de nombreux auteurs [5, 13-15]. Récemment SEARS [16] a formulé une théorie pour un échantillon de forme arbitraire et a obtenu une expression générale de la fonction de diffusion sous la forme d'un développement suivant les ordres de diffusion successifs. Chacun des termes de ce développement est exprimé sous la forme d'autoconvolutions de la fonction de diffusion du premier ordre, pondérées par des facteurs de transmission faisant intervenir la forme de l'échantillon et la géométrie de l'expérience.

Nous avons appliqué cette théorie générale au cas particulier de la diffusion quasiélastique incohérente par les cristaux plastiques, où la fonction de diffusion rotationnelle au premier ordre est donnée par (13). Dans le cas d'un échantillon plat supposé infini (compte tenu de la valeur du libre parcours moyen des neutrons comparé aux dimensions transversales de l'échantillon) les calculs mathématiques peuvent être poussés plus loin. Moyennant quelques approximations raisonnables, les convolutions peuvent être effectuées analytiquement et il est possible d'obtenir une expression finale de la diffusion totale en fonction des lorentziennes qui interviennent dans la fonction de diffusion au premier ordre. L'avantage principal de cette méthode, outre le gain de temps de calcul appréciable, réside dans le fait que la fonction de diffusion totale (et non plus seulement celle d'ordre un) peut être directement comparée à l'expérience afin d'obtenir les valeurs des temps de corrélation des différents mouvements moléculaires. L'exposé de cette méthode fait l'objet du chapitre suivant.

.



REFERENCES

[1]	LEADBETTER, A.J. and LECHNER, R.E. "The Plastic Crystalline State". Ed.J.N. Sherwood, John Wiley and Sons (1979).
[2]	THIBAUDIER, C. et VOLINO, F., 1973, Mol.Physics, <u>26</u> , 1281.
[3]	THIBAUDIER, C. and VOLINO, F., 1975, Mol.Physics, 30, 1159.
[4]	RIGNY, P., 1972, Physica, <u>59</u> , 707.
[5]	COCKING, S.J. and HEARD, C.R.T., UKAEA Harwell Report, 1965, AERE-R5016.
[6]	COPLEY, J.R.D. and ROWE, J.M., 1974, Phys.Rev.Lett., 32, 49.
[7]	COPLEY , J.R.D. and ROWE , J.M., 1974, Phys.Rev. A, <u>9</u> , 1656.
[8]	COPLEY, J.R.D., PRICE, D.L. and ROWE, J.M., Nucl.Instrum.Meth., 1973, <u>107</u> , 501.
[9]	BISHOFF, F.G., YEATER, M.L. and MOORE, W.E., Nucl.Sci.Engng, 1972, <u>48</u> , 266.
[10]	JOHNSON, M., W., UKAEA Harwell Report, 1974, AERE-R7682.
[11]	VINEYARD, G.H., 1953, Phys.Rev., <u>91</u> , 239.
[12]	VINEYARD, G.H., 1954, Phys.Rev., <u>96</u> , 93.

- [13] COCKING, S.J., UKAEA Harwell Report, 1968, AERE-R5867.
- [14] AGRAWAL, A.K., 1971, Phys.Rev.A, <u>4</u>, 1560.
- [15] RAO, K.R., DASANNACHARYA, B.A. and YIP, S., 1971, J.Phys.C., <u>4</u>, 2725.

- [16] SEARS, V.F., 1975, Adv. in Physics, 24, 1.
- [17] RUSH, J.J., DE GRAAF, L.A. and LIVINGSTON, R.C., 1973, J.Chem. Phys., 58, 3439.
- [18] TOPLER, J., RICHTER, D.R. and SPRINGER, T., 1978, J.Chem.Phys., 69, 3170.
- [19] "Thermal Neutron Scattering" Ed.P.A.EGELSTAFF, Academic Press, 1965.
- [20] "Theory of thermal neutron scattering", W. MARSHALL and S.W.LOVESEY (0.U.P. 1971).
- [21] SPRINGER, T., "Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids", Springer Tracts in Modern Physics, 64, (1972).

ANNEXE A

APPROXIMATION DE LA FONCTION DE DIFFUSION INELASTIQUE

La fonction de diffusion incohérente complète est la convolution de la fonction de diffusion quasiélastique (c'est à dire rotationnelle) par la fonction de diffusion inélastique (c'est à dire due aux phonons) :

$$S_{inc}(Q,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}^{R}(Q,\omega-\omega') S_{inc}^{inel}(Q,\omega') d\omega' \qquad (A1)$$

où $S_{inc}^{R}(Q,\omega)$ est calculé à partir d'un modèle rotationnel et $S_{inc}^{inél}(Q,\omega)$ peut être obtenu en tenant compte de la diffusion à un seul phonon, puisque la diffusion à plusieurs phonons peut être négligée dans la région des faibles valeurs de Q (voir Egelstaff, "Thermal Neutron Scattering" [19])

$$S_{inc}^{inel}(Q,\omega) = \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2}) \delta(\omega) + (1 - \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2})) Q^{2} \cdot \frac{g(\omega)}{\omega(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)} \cdot \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2})$$
(A2)

Cette relation est valable pour un réseau cubique. Le premier terme de droite constitue la diffusion élastique due aux phonons. On prend pour $g(\omega)$ un spectre de Debye

$$g(\omega) = C \hbar^2 \omega^2 \qquad \omega \leq \omega_D$$
 (A3)

Compte tenu de la condition nécessaire

1.1

$$\int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}^{inél}(Q,\omega) \, d\omega = 1 \qquad (A4)$$

ainsi que de la relation (A2) il s'ensuit que l'on doit avoir

$$C.Q^{2} \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2}) \int_{-\omega}^{\omega_{D}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d(\hbar\omega) = 1$$
(A5)

Cette relation peut être écrite sous la forme

$$C_{*}Q^{2} \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2}) \left[2 \int_{0}^{\omega} \frac{\hbar^{2}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega + \int_{0}^{\omega} \hbar^{2}\omega d\omega \right]$$
(A6)

Finalement, on obtient :

$$C = \left[Q^{2} \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2}) \cdot (I_{B} + \frac{1}{2}\hbar^{2}\omega_{D}^{2})\right]^{-1}$$
(A7)

où

$$I_{B} = 2 \int_{0}^{\omega_{D}} \frac{\hbar^{2} \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = \text{constante}$$
(A8)

En utilisant ceci et la relation (A2), on obtient

$$S_{inc}^{inel}(Q,\omega) = \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2}) \delta(\omega) + + (1 - \exp(-\langle u^{2} \rangle Q^{2})) \times \frac{\hbar^{2}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \times \frac{1}{I_{B} + \frac{1}{2}\hbar^{2}\omega_{D}^{2}} (A9)$$

La convolution indiquée en (A1) doit être effectuée pour le terme élastique de (A9) mais peut être omise pour le terme inélastique en raison de sa très faible dépendance en énergie dans la région quasiélastique. Nous obtenons ainsi

$$S_{inc}(Q,\omega) \simeq exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) S_{inc}^{R}(Q,\omega)$$

+
$$(1 - \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) \times \frac{\hbar^2}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \cdot \frac{1}{I_B + \frac{1}{2} \hbar^2 \omega_D^2}$$
 (A10)

Dans le cas d'un cristal cubique, la fréquence de Debye peut se calculer à partir du facteur de Debye-Waller (voir Marshall et Lovesey [20], p76 formule 4-43)
$$W(Q) = \frac{1}{2} \langle u^2 \rangle Q^2 \approx 3 \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \cdot \frac{1}{\hbar \omega_D} \cdot \frac{T}{\theta_D}$$
 (A11)

où M est la masse de la molécule et $\boldsymbol{\theta}_{D}$ la température de Debye définie par

$$\hbar\omega_{\rm D} = k_{\rm B} \,\,\theta_{\rm D} \tag{A12}$$

k_B étant la constante de Boltzman.



ANNEXE B

DÉTERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE ELASTIQUE INCOHERENT A PARTIR DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES.

Soit $R_{\theta}(\omega)$ la résolution en énergie de l'appareillage pour l'angle de diffusion 20 telle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} R_{\theta}(\omega) \, d\omega = 1$$
 (B1)

La fonction de diffusion que l'on peut déduire des spectres expérimentaux est, pour chaque valeur du transfert d'énergie, la convolution de la fonction de diffusion donnée par (8) avec cette fonction d'appareil

$$S_{inc}^{exp}(\theta,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}(Q,\omega') R_{\theta}(\omega-\omega') d\omega'$$
(B2)

A l'intérieur d'un même spectre correspondant à un angle de diffusion 20, le vecteur \vec{Q} est une fonction du transfert d'énergie

$$Q = Q(\theta, \omega) = \left[\frac{1}{2m\hbar^2} \left(E + E_0 - 2\sqrt{E}E_0 \cos 2\theta\right)\right]^{1/2}$$
(B3)

où E₀ est l'énergie des neutrons incidents et E = E₀ + $\hbar\omega$ celle des neutrons diffusés. En fait, si la fonction de diffusion $S_{inc}^{R}(Q,\omega)$ a une valeur suffisamment faible dans les ailes des spectres, on peut, dans l'intégration (B2) précédente, considérer que

$$Q = Q(\theta, \omega) \simeq Q(\theta, 0) = Q_{0} \qquad (B4)$$

On peut écrire d'après (13)

$$S_{inc}^{exp}(\theta,\omega) = e^{-\langle u^2 \rangle Q_0^2} \begin{bmatrix} a_0(Q_\theta)R(\omega) + \sum_{i=1}^{\ell} a_i(Q_0) L_i^{conv}(\omega) + S_{inc}^{A \ conv}(\omega) \end{bmatrix}$$
(B5)

où

$$L_{i}^{conv}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle R(\omega-\omega') \rangle}{1 + \omega'^{2} \tau_{i}^{2}} d\omega' \qquad (B6)$$

et

$$S_{inc}^{A \text{ conv}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}^{A}(Q,\omega') R(\omega-\omega') d\omega' \qquad (B7)$$

Les fonctions de Lorentz ayant été choisies normées à l'unité, en tenant compte de *(B1)*, si on calcule l'intégrale des spectres on obtient :

$$I_{tot}(\theta) = I_{\hat{e}|}(\theta) + I_{q}(\theta)$$

= $e^{-\langle u^{2} \rangle Q_{0}^{2}} \left[a_{0}(Q_{0}) + \sum_{i=1}^{\ell} a_{i}(Q_{0}) + \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}^{A \ conv}(\omega) \ d\omega \right]$ (B8)

En utilisant la relation des facteurs de structure

 $a_0(Q_0) + \sum_{i=1}^{\ell} a_i(Q_0) = 1$ (B9)

et en négligeant la contribution des phonons acoustiques de basse fréquence, on montre aisément que

$$\frac{I_{\acute{e}1}(\theta)}{I_{\acute{e}1}(\theta) + I_q(\theta)} = a_0(Q_0)$$
(B10)

CHAPITRE II

ETUDE DES PROBLÈMES POSÉS PAR LA DIFFUSION MULTIPLE. MÉTHODE DE CORRECTION DANS LE CAS DE LA DIFFUSION QUASIÉLASTIQUE.

Dans un premier temps, nous avons appliqué l'expression générale donnée par SEARS [1] dans le cas d'un échantillon plat, d'épaisseur d, ayant des dimensions latérales suffisamment grandes pour pouvoir être considérées comme infinies (comparativement au libre parcours moyen des neutrons dans le matériau). Il est évident que nous ne donnerons pas ici le détail complet de ses calculs, mais il est nécessaire toutefois d'en rappeler les principaux résultats afin de pouvoir comprendre ce qui va suivre.

I) RAPPEL DES PRINCIPAUX RÉSULTATS DE SEARS,

1) DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION DE DIFFUSION

La section différentielle efficace de diffusion incohérente est écrite sous la forme suivante

$$\frac{\partial^2 \sigma_{\text{inc}}}{\partial \Omega \partial \omega} = V \cdot \frac{n \sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \cdot \frac{k}{k_0} s(\vec{k}_0, \vec{k})$$
(1)

Cette expression n'est valable que si le vecteur d'onde diffusé \vec{k} n'est pas colinéaire au vecteur d'onde incident \vec{k}_0 . V est le volume de l'échantillon et n le nombre d'atomes par unité de volume. $s(\vec{k}_0,\vec{k})$ est la fonction de diffusion "effective" c'est à dire tenant compte de la diffusion multiple et de l'absorption dans le matériau ; cette quantité s'exprime sous la forme d'un développement suivant les ordres successifs de diffusion :

$$s(\vec{k}_{0},\vec{k}) = \sum_{j=1}^{\infty} s_{j}(\vec{k}_{0},\vec{k})$$
(2)

où s $_{j}(\vec{k}_{0},\vec{k})$ est la contribution des neutrons qui ont été diffusés j fois.

La fonction de diffusion effective pour l'ordre un $s_1(\vec{k}_0,\vec{k})$ s'exprime très simplement à partir de la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$ essentiellement incohérente dans notre cas $(S(\vec{Q},\omega)=S_{inc}(\vec{Q},\omega))$ et que l'on peut calculer suivant différents modèles (voir chapitre I)

$$s_{1}(\vec{k}_{0},\vec{k}) = S(\vec{Q},\omega) H_{1}(\vec{k}_{0},\vec{k})$$
⁽³⁾

 $H_1(\vec{k}_0,\vec{k})$ est un coefficient de transmission dépendant fortement de la nature du matériau étudié et des conditions expérimentales (énergie incidente, géométrie de l'appareillage, forme de l'échantillon). En effet, le long de leurs parcours dans l'échantillon, l'intensité des flux incident et diffusé une fois n'est pas constante. Chacun d'eux diminue individuellement sous l'effet

a) des phénomènes d'absorption

 b) des nouvelles diffusions possibles (qui diminuent le flux d'ordre n pour augmenter celui d'ordre n+1).

De la même manière, les fonctions de diffusion effectives relatives aux ordres de diffusion supérieurs ($j \ge 2$) s'écrivent :

$$s_{j}(\vec{k}_{0},\vec{k}) = \left[\frac{n\sigma_{inc}}{4\pi}\right]^{j-1} \iint \dots \iint d\Omega_{1} d\omega_{1} d\Omega_{2} d\omega_{2} \dots d\Omega_{j-1} d\omega_{j-1}$$

$$(4)$$

$$\times S_{inc}(\vec{Q}_{1},\omega_{1}) S_{inc}(\vec{Q}_{2},\omega_{2}) \dots S_{inc}(\vec{Q}_{j},\omega_{j}) H_{j}(\vec{k}_{0}\vec{k}_{1}\vec{k}_{2} \dots \vec{k}_{j-1}\vec{k})$$

 \vec{k}_i est le vecteur d'onde du neutron après la i^{ème} collision tandis que \vec{Q}_i et $\hbar \omega_i$ désignent respectivement le vecteur de diffusion et l'échange d'énergie lors de cette collision. En outre on a l'ensemble des relations suivantes :

$$\vec{Q}_{i} = \vec{k}_{i} - \vec{k}_{i-1} \qquad i = 1, 2, \dots, j$$

$$\vec{k}_{j} = \vec{k} \qquad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{j} \vec{Q}_{i} = \vec{Q}$$

$$\hbar\omega_{i} = E_{i} - E_{i-1} \qquad i = 1, 2, \dots, j$$

$$\sum_{i=1}^{j} \omega_{i} = \omega$$

2) CAS D'UN ECHANTILLON PLAT SUPPOSE INFINI

Considérons maintenant le cas particulier d'un échantillon plat, d'épaisseur d, de dimensions latérales suffisantes pour pouvoir être considérées comme infinies.Le facteur de transmission relatif à la diffusion d'ordre un s'écrit sous la forme suivante (on se reportera à la figure 1 pour l'explication des notations utilisées) :

$$H_{1}(\vec{k}_{0},\vec{k}) = u(\alpha - \alpha_{0}) e^{-|\alpha|} - |\alpha_{0}|$$
(6)

La fonction u(x) est définie par

$$u(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{2x}$$
 (7)

et on a posé

$$\alpha_{0} = \frac{\Sigma_{0} d}{2\cos\varphi_{0}} \qquad \alpha = \frac{\Sigma d}{2\cos\varphi}$$
(8)

où Σ_0 et Σ désignent respectivement la section efficace totale par unité de volume pour le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé

$$\Sigma = \Sigma(\vec{k}) = \Sigma_{dif}(\vec{k}) + \Sigma_{abs}(\vec{k}) \qquad (9-a)$$

$$\Sigma_{0} = \Sigma(\vec{k}_{0}) \tag{9-b}$$

La section efficace de diffusion par unité de volume $\Sigma_{dif}(\vec{k})$, essentiellement incohérente dans notre cas

$$\Sigma_{dif}(\vec{k}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int \int \frac{k}{k_0} S_{inc}(\vec{Q},\omega) \, d\Omega \, d\omega$$
 (10)

diffère quelque peu de n σ_{inc} car la diffusion n'est pas purement élastique et doit être calculée en fonction de l'énergie incidente. $\Sigma_{abs}(\vec{k})$ désigne la section efficace d'absorption. En fait cette valeur



.

FIGURE 1 - Coordonnées sphériques des vecteurs d'onde dans un système d'axes lié à l'échantillon. La normale au plan de l'échantillon est prise comme axe polaire.



, 1

doit aussi tenir compte des neutrons qui sont diffusés avec un échange d'énergie situé hors des limites de l'appareillage. LECHNER [3] a indiqué une méthode pour calculer une section efficace d'absorption "effective" qui prend en compte de tels neutrons.

Pour les diffusions d'ordre supérieur (j \ge 2) les facteurs de transmission sont exprimés par

$$H_{j}(\vec{k}_{0}\vec{k}_{1}\vec{k}_{2}...\vec{k}_{j-1}\vec{k}) = e^{-|\alpha_{0}|}e^{-|\alpha|} \frac{\alpha_{1}\alpha_{2}\cdots\alpha_{j-1}}{\sum_{1}\sum_{2}\cdots\sum_{j-1}} U_{j}(\alpha_{0}\alpha_{1}\alpha_{2}\cdots\alpha_{j-1}\alpha)$$
(11)

où pour la diffusion d'ordre deux :

$$U_{2}(\alpha_{0}\alpha_{1} \quad \alpha) = \frac{1}{\alpha_{1} - \alpha_{0}} \left[u(\alpha - \alpha_{0}) - e^{-\zeta_{1}(\alpha_{0} - \alpha_{1})} u(\alpha - \alpha_{1}) \right] \quad . \tag{12}$$

avec

$$\zeta_1 = 1 \sin \alpha_1 > 0 \quad (\varphi_1 < \frac{\pi}{2})$$

 $\zeta_1 = -1 \sin \alpha_1 < 0 \quad (\varphi_1 > \frac{\pi}{2})$

Pour $j \ge 3$ on a la relation de récurrence

$$u_{j}(\alpha_{0}\alpha_{1}\alpha_{2}...\alpha_{j-1}\alpha) = \frac{1}{\alpha_{1} - \alpha_{0}} \begin{bmatrix} u_{j-1}(\alpha_{0}\alpha_{2}...\alpha_{j-1}\alpha) \\ -e^{\zeta_{1}(\alpha_{0}-\alpha_{1})} & u_{j-1}(\alpha_{1}\alpha_{2}...\alpha_{j-1}\alpha) \end{bmatrix}$$
(23)

Par exemple dans le cas de la diffusion d'ordre trois

$$U_{3}(\alpha_{0}\alpha_{1}\alpha_{2}\alpha) = \frac{1}{\alpha_{1} - \alpha_{0}} \left[U_{2}(\alpha_{0}\alpha_{2}\alpha) - e^{\zeta_{1}(\alpha_{0} - \alpha_{1})} U_{2}(\alpha_{1}\alpha_{2}\alpha) \right]$$
(14)

A ce point, il est intéressant de remarquer que les facteurs de transmission H_{i} ne dépendent des modules des vecteurs d'onde que



FIGURE 2 - Facteur de transmission de la diffusion du premier ordre en fonction de l'angle de diffusion dans le cas de la poudre de succinonitrile. Le trait plein correspond au calcul selon l'équation (6) et les points représentent les valeurs obtenues en utilisant la méthode de Monte Carlo.

par l'intermédiaire des sections efficaces totales de sorte que si $\Sigma(\vec{k})=\Sigma$ quelque soit la valeur de \vec{k} , pour un échantillon et une géométrie expérimentale donnés, ils ne dépendent en fait que des angles entre ces vecteurs d'onde et la normale à l'échantillon (ce qui est le cas compte tenu des énergies mises en jeu).

(15)

$$H_{1}(\vec{k}_{0},\vec{k}) = H_{1}(\varphi_{0},\varphi)$$

$$H_{2}(\vec{k}_{0}\vec{k}_{1}\vec{k}) = H_{2}(\varphi_{0},\varphi_{1},\varphi)$$

$$H_{3}(\vec{k}_{0}\vec{k}_{1}\vec{k}_{2}\vec{k}) = H_{2}(\varphi_{0},\varphi_{1},\varphi_{2},\varphi)$$

3) ETUDE DES COEFFICIENTS DE TRANSMISSION

Les calculs que nous venons de présenter peuvent sembler assez peu courants et les expressions introduites suffisamment compliquées pour qu'il soit nécessaire de les illustrer ici. Nous choisirons comme exemple le succinonitrile dont l'étude détaillée fera l'objet du dernier chapitre. Nous avons effectué une expérience de diffusion quasiélastique des neutrons sur un échantillon polycristallin. Le produit était placé dans un boitier en aluminium, circulaire et plat, de 50 mm de diamètre, perpendiculaire au faisceau incident. Cependant ce cristal plastique possède de très mauvaises propriétés mécaniques et peut difficilement être réduit à l'état d'une poudre fine. Aussi l'épaisseur de l'échantillon était-elle relativement importante (0,7 mm). La molécule possède quatre hydrogènes (σ = 81,8 barns) et la maille élémentaire est cubique à corps centré avec un paramètre a = 6,35 Å. Dans ces conditions, avec un coefficient de remplissage du boitier mesuré égal à 0,61, nous obtenons une section efficace totale (diffusion + absorption) par unité de volume Σ = 2,55 cm⁻¹, ce qui correspond pour les neutrons à un libre parcours moyen égal à 4 mm. Cette valeur est comparable aux trajets des neutrons incidents et diffusés surtout lorsque l'angle de diffusion approche de la valeur 20 = 90°. Aussi il est clair que les effets de diffusion multiple ne devaient pas être négligeables.



 $(\varphi_0 = 0).$ diffusion intermédiaire $arphi_1$ pour deux valeurs de l'angle final arphi . L'incidence du faisceau est normale à l'échantillon diffusion final φ pour plusieurs directions de diffusion intermédiaires ou réciproquement en fonction de l'angle de FIGURE 3 - Poudre de succinonitrile : facteur de transmission pour la diffusion d'ordre deux en fonction de l'angle de

BILS

a) Facteur de transmission pour la diffusion du premier ordre

Nous avons calculé dans ce cas particulier à partir de l'équation (6) le facteur de transmission $H_1(\varphi_0\varphi) = H_1(0\varphi)$ correspondant à une incidence normale, en fonction de l'angle φ du vecteur d'onde diffusé avec la normale à l'échantillon. Dans ce cas, cet angle coîncide avec l'angle de diffusion habituel 20 entre vecteurs d'onde incident et diffusé. Le résultat est indiqué sur la figure 2. Nous y avons aussi reporté les valeurs de cette transmission obtenues à partir d'une méthode de simulation du type Monte Carlo (en utilisant le programme DISCUS de JOHNSON [10]). On peut constater l'accord excellent entre les deux méthodes. En outre, puisque l'échantillon est perpendiculaire au faisceau incident et puisqu'il est supposé infini latéralement, le facteur de transmission est de toute évidence égal à zéro pour $\varphi = 90^\circ$.

b) Facteur de transmission pour la diffusion du second ordre

Les facteurs de transmission relatifs aux diffusions d'ordre supérieur dépendent de l'angle de diffusion (plus exactement de l'angle φ du vecteur d'onde diffusé avec la normale à l'échantillon) d'une manière analogue. La figure (3a) représente $H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)=H_2(0\varphi_1\varphi)$ en fonction de φ . On note immédiatement que les valeurs sont beaucoup plus faibles que dans le cas de la diffusion d'ordre un et surtout qu'elles dépendent fortement de la direction de la diffusion intermédiaire (dont la direction est repérée par l'angle φ_1 par rapport à la normale à l'échantillon).

Pour aider à comprendre l'influence de la diffusion intermédiaire, la figure (3b) montre cette même transmission, cette fois en fonction de φ_1 . La forme est celle d'un pic étroit centré autour de la valeur particulière $\varphi_1 = 90^\circ$, ce qui indique clairement que les diffusions intermédiaires qui contribuent le plus sont celles qui se produisent dans le plan de l'échantillon. En outre, on comprend que pour un neutron qui a déjà subi une première diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon, la probabilité de sortir sans avoir été diffusé une seconde fois augmente lorsque l'épaisseur diminue. Aussi la diffusion du premier ordre est-elle maximale perpendiculairement au plan de



FIGURE 4 - Poudre de succinonitrile : rapport de la diffusion du premier ordre sur la diffusion totale (calculée jusqu'à l'ordre deux) en fonction du transfert d'énergie. Les points ont été obtenus par la méthode de Monte Carlo. La courbe en trait plein correspond au calcul des convolutions multiples d'après l'équation (4). Les résultats ne sont pas convolués par la fonction d'appareil et les points correspondant à $\hbar\omega = 0$ ne sont pas indiqués pour éviter des confusions possibles (voir figure 5).



FIGURE 5 - Poudre de succinonitrile : rapport de la diffusion d'ordre un sur la diffusion totale (évaluée jusqu'à l'ordre deux) en fonction de l'angle de diffusion final pour deux valeurs particulières du transfert d'énergie. Notations et explications identiques à la figure 4.

- 50 -

l'échantillon comme on peut le voir sur la figure 2. Par contre, un neutron diffusé parallèlement au plan de l'échantillon devra pour en sortir être diffusé une nouvelle fois au moins. Faute de quoi, il sera absorbé puisque l'échantillon est supposé infini dans cette direction. De tels neutrons contribuent ainsi à augmenter la diffusion multiple.

c) Importance et nature de la diffusion multiple

Sur la figure 4 nous avons reporté, en fonction des transferts d'énergie, les valeurs du rapport de l'intensité diffusée du premier ordre sur la somme des intensités diffusées du premier et du second ordre. Ces valeurs ont été obtenues de deux manières différentes : à partir du calcul numérique des convolutions multiples selon la méthode de SEARS (équations 3 et 4) et aussi à partir de la méthode de simulation du type Monte Carlo du programme DISCUS. L'accord entre les deux séries de valeurs est tout à fait bon si on tient compte des erreurs statistiques dans la méthode de Monte Carlo. Il convient de remarquer que les flux obtenus ne tiennent pas compte de la résolution instrumentale. (Ils ne peuvent donc être directement comparés aux spectres expérimentaux sans être au préalable convolués avec la fonction d'appareil. Nous reviendrons un peu plus loin sur cette question). Dans ces conditions, le point correspondant à la diffusion élastique $\hbar\omega=0$ se placerait systématiquement plus haut sur chacune des courbes. Il n'a pas été indiqué sur la figure afin d'éviter des confusions possibles. Cependant cette valeur particulière est reportée sur la figure 5 en même temps que celle correspondant à un transfert d'énergie $\hbar \omega = 0,2 \text{ meV}$, sur tout le domaine de diffusion accessible à l'expérience. Les résultats des deux méthodes (SEARS et Monte Carlo) diffèrent légèrement mais la forme générale des courbes est la même.

Il est également intéressant de noter que pour $\varphi=0$, si on se limite à des transferts d'énergie de faible valeur, la diffusion du premier ordre est pratiquement élastique et présente la forme théorique d'une fonction de Dirac $\delta(\omega)$. Mais la diffusion d'ordre deux n'est pas de nature purement élastique. En effet, même pour de faibles valeurs du transfert d'énergie résultant $\hbar\omega$, elle peut faire intervenir deux

- 51 -





- 52 -

Car

processus quasiélastiques successifs dans lesquels les transferts d'énergie $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2 = \hbar(\omega-\omega_1)$ peuvent être importants. Aussi, si la part de la diffusion du deuxième ordre est seulement de 12% environ à $\hbar\omega=0$, elle atteint une valeur voisine de 100% dès que $\hbar\omega\neq0$. Ainsi les ailes des spectres observés aux petits angles de diffusion (à l'extérieur du domaine d'énergie correspondant à la résolution) sont principalement dues à la diffusion multiple. Pour des valeurs plus importantes de l'angle de diffusion, la diffusion quasiélastique du premier ordre augmente et la proportion de diffusion multiple dans les ailes des spectres décroit sensiblement. Au contraire, pour un transfert d'énergie nul ($\hbar\omega=0$) la variation du rapport $J_1/(J_1+J_2)$ en fonction de φ est relativement faible et la diffusion multiple purement élastique peut être considérée comme presque isotrope.

La figure 6-a représente l'amplitude des différents flux diffusés, en fonction du tranfert d'énergie $\hbar\omega$. L'angle de diffusion correspondant est $\varphi = 135,5^{\circ}$ et le faisceau incident est perpendiculaire à l'échantillon. L'échelle logarithmique utilisée sur la figure 6-b permet de comparer plus facilement les deux techniques pour les faibles valeurs de l'intensité diffusée de -0,10 à -0,25 meV.L'accord entre les résultats du calcul des convolutions et ceux de la méthode de simulation est tout à fait satisfaisant.

L'examen des courbes précédentes permet de tirer la conclusion suivante : la part de l'intensité observée qui est due à la diffusion multiple n'est ni une fraction constante de l'intensité totale diffusée (voir figure 4), ni une valeur indépendante de l'échange d'énergie \hbar_{ω} (voir figure 6) dont on pourrait tenir compte par quelque bruit de fond que l'on ajusterait lors des affinements. Son évaluation requiert un réel calcul faisant intervenir toutes les conditions expérimentales. Cependant, si on considère la méthode de calcul utilisée, mise à part la satisfaction morale de pouvoir exprimer sous forme d'équations les flux diffusés à l'ordre deux et plus, il nous faut admettre que cette méthode n'offre dans notre cas aucun avantage par rapport aux techniques de Monte-Carlo. En effet nous devons encore connaître les temps de corrélation qui interviennent dans la fonction de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$ afin d'évaluer les flux diffusés successifs à partir de l'équation 4. En outre le temps nécessaire au calcul numérique est très important car les intégrales portent à la fois sur toutes les orientations des vecteurs de diffusion et sur tous les échanges d'énergie possibles. Ceci est la raison pour laquelle nous avons restreint notre comparaison au second ordre seulement.

De plus, nous avons déjà souligné que la méthode des convolutions multiples, tout comme la méthode de simulation ne tenaient compte en aucune manière de la résolution instrumentale. Dans ces conditions il est nécessaire de convoluer leurs résultats par la fonction d'appareil si on veut pouvoir effectuer une comparaison valable avec l'expérience. Plusieurs méthodes sont possibles :

- On peut convoluer numériquement la fonction de diffusion totale ainsi obtenue avec la fonction d'appareil. Cette méthode est longue car elle nécessite un calcul pour chacune des valeurs du transfert d'énergie. Elle est la plus générale et peut être appliquée même si on ne connait pas une expression analytique susceptible de décrire convenablement la fonction d'appareil. Cependant on dispose souvent d'une telle expression et on peut envisager d'autres méthodes.

- Si on sait calculer analytiquement la convolution de la diffusion d'ordre un avec la fonction d'appareil, on peut ne convoluer numériquement que la diffusion multiple. Cette méthode n'est qu'une variante de la précédente. Elle n'est guère plus précise car les erreurs statistiques dans la méthode de Monte Carlo ou les imprécisions dans l'évaluation des intégrales d'après l'équation 4 portent essentiellement sur la diffusion multiple.

- On peut, par une procédure d'affinement, essayer d'obtenir une expression analytique de la diffusion multiple. On choisira une fonction analogue à celle qui décrit la diffusion du premier ordre qui puisse être, elle aussi, convoluée analytiquement avec la fonction d'appareil. Le gain de temps éventuel ainsi obtenu dépend essentiellement de la rapidité de l'affinement. Toutefois cette méthode ajoute aux imprécisions dans l'évaluation de la diffusion multiple l'incertitude résiduelle de l'affinement.

Comme nous cherchons avant tout à obtenir une méthode de correction rapide, nous avons été conduit à envisager certaines approximations dans le calcul des convolutions de l'équation 4. Notre étude s'est limitée à notre cas particulier : celui de la diffusion quasiélastique incohérente par un échantillon plat pouvant être considéré comme infini latéralement.

CAS PARTICULIER DE LA DIFFUSION QUASIÉLASTIQUE.

Nous avons vu (chapitre I équation 13) que dans le cas d'un modèle de sauts réorientationnels, la fonction de diffusion incohérente s'écrivait sous la forme

$$S(\vec{Q},\omega) = A_{0}(\vec{Q})\delta(\omega) + \sum_{i=1}^{\ell} A_{i}(\vec{Q}) L_{i}(\omega)$$
(16)

où on a posé

$$A_{0}(Q) = a_{0}(\vec{Q}) e^{-\langle u^{2} \rangle Q^{2}}$$
 (17)

Dans le cas d'une poudre on doit effectuer une moyenne sur toutes les orientations possibles du vecteur de diffusion \vec{Q} et les facteurs de structure (tant élastique que quasiélastiques) dépendent seulement du module de \vec{Q} .

1) EXPRESSION DE LA DIFFUSION D'ORDRE DEUX

Considérons tout d'abord le cas de la diffusion d'ordre deux. Suivant l'équation (4), la fonction de diffusion effective s'écrit :

$$s_{2}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \iint d\Omega_{1} d\omega_{1} S(\vec{Q}_{1},\omega_{1}) S(\vec{Q}_{2},\omega_{2}) H_{2}(\vec{k}_{0}\vec{k}_{1}\vec{k})$$
(18)

- 55 -



où on a introduit les vecteurs de diffusion suivants

En supposant que la section efficace incohérente par unité de volume est indépendante du vecteur d'onde $(\Sigma(\vec{k}) = \Sigma$ quelque soit \vec{k}), en tenant compte de l'expression (16) de la fonction de diffusion, l'équation (18) peut être séparée en quatre termes :

$$s_{2}(\vec{Q},\omega) = s_{EE}(\vec{Q},\omega) + s_{EI}(\vec{Q},\omega) + s_{IE}(\vec{Q},\omega) + s_{II}(\vec{Q},\omega)$$
(21)

avec les définitions suivantes :

$$s_{\text{EE}}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \int d\Omega_1 d\omega_1 A_0(\vec{Q}_1) A_0(\vec{Q}-\vec{Q}_1)\delta(\omega_1)\delta(\omega-\omega_1)H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi) \quad (22-\alpha)$$

$$s_{EI}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 \ d\omega_1 \ A_0(\vec{Q}_1) \sum_{i=1}^{\Sigma^{\ell}} A_i(\vec{Q}-\vec{Q}_1)\delta(\omega_1)L_i(\omega-\omega_1)H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$$
(22-b)

$$s_{IE}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 \ d\omega_1 \ A_0(\vec{Q}-\vec{Q}_1) \sum_{i=1}^{\Sigma^{\ell}} A_i(\vec{Q}_1)\delta(\omega-\omega_1)L_i(\omega_1)H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$$
(22-c)

$$s_{II}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 \ d\omega_1 \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \sum_{j=1}^{\mathcal{L}} A_i(\vec{Q}_1)A_j(\vec{Q}-\vec{Q}_1)L_i(\omega_1)L_j(\omega-\omega_1)H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$$
(22-d)

Ainsi la diffusion d'ordre deux a été séparée en quatre contributions de nature différente : le terme $s_{EE}(\vec{Q},\omega)$ correspond à deux diffusions successives purement élastiques du même neutron tandis que $s_{II}(\vec{Q},\omega)$ représente le cas opposé de deux collisions inélastiques. Les deux autres termes $s_{EI}(\vec{Q},\omega)$ et $s_{IE}(\vec{Q},\omega)$ correspondent aux cas intermédiaires où l'une des collisions est élastique et l'autre inélastique.

Les intégrales qui interviennent dans les expressions (22) précédentes doivent être prises sur toutes les valeurs possibles de l'échange d'énergie $\hbar\omega_1$ qui se produit lors de la première collision et aussi sur toutes les orientations possibles $\Omega_1 = (\varphi_1, \phi_1)$ du vecteur de diffusion \vec{Q}_1 qui en résulte. Or les deux vecteurs de diffusion \vec{Q} et \vec{Q}_1 dépendent respectivement de ω et ω_1 . Nous expliciterons cette dépendance en écrivant :

$$\vec{Q} = \vec{Q}(\Omega, \omega) = \vec{Q}^{\omega}$$

$$\vec{Q}_1 = \vec{Q}_1(\Omega_1, \omega_1) = \vec{Q}_1^{\omega_1}$$
(23)

De la même manière, quand il n'y a pas de transfert d'énergie

$$\vec{Q}(\Omega,0) = \vec{Q}^{\circ}$$

$$\vec{Q}_{1}(\Omega_{1},0) = \vec{Q}_{1}^{\circ}$$
(24)

Avec ces notations, nous pouvons écrire la contribution des processus du type élastique-élastique :

$$s_{EE}(\vec{Q},\omega) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_0(\vec{Q}_1^{\circ})A_0(\vec{Q}^{\omega} - \vec{Q}_1^{\circ})H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)\delta(\omega)$$
(25-a)

$$s_{EE}(\vec{Q},\omega) = B_{00}(\vec{Q}^{\circ})\delta(\omega)$$
 (25-b)

Le coefficient $\mathcal{B}_{oo}(\vec{Q}^{\circ})$ a pour expression :

$$B_{00}(\vec{Q}^{\circ}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_0(\vec{Q}^{\circ}) A_0(\vec{Q}^{\circ} - \vec{Q}_1^{\circ}) H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)$$
(26)

Il est analogue à un facteur de structure élastique incohérent pour la diffusion du second ordre et s'exprime comme la convolution, sur toutes les orientations possibles du vecteur de diffusion résultant de la première collision, du facteur de structure élastique du premier ordre avec lui-même, pondéré par le facteur de transmission pour l'ordre deux $H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)$.

De la même manière, avec les définitions suivantes

$$B_{oi}(\vec{Q}^{\omega}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_o(\vec{Q}_1^{\circ}) A_i(\vec{Q}^{\omega} - \vec{Q}_1^{\circ}) H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi) \qquad (27-\alpha)$$

$$B_{io}(\vec{Q}^{\omega}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_i(\vec{Q}_1^{\omega}) A_o(\vec{Q}^{\omega} - \vec{Q}_1^{\omega}) H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)$$
(27-b)

les contributions des processus du type élastique-inélastique peuvent s'écrire :

$$s_{EI}(\vec{Q},\omega) = \sum_{j=1}^{\mathcal{L}} B_{oj}(\vec{Q}^{\omega}) L_{j}(\omega)$$
(28-a)

$$s_{IE}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} B_{io}(\vec{Q}^{\omega}) L_{i}(\omega)$$
(28-b)

2) FORME SIMPLIFIEE DE LA DIFFUSION DU DEUXIEME ORDRE

D'après les expressions précédentes, le calcul des termes s_{EI} et s_{IE} implique le calcul des intégrales définies par les équations (27) pour chaque valeur du transfert d'énergie final $\hbar\omega$. En fait, dans le cas particulier de la diffusion quasiélastique, on se limite à l'étude de la partie des spectres voisine du pic élastique qui correspond à de faibles échanges d'énergie. Dans ces conditions, on peut admettre que le vecteur de diffusion \vec{Q}^{ω} varie peu à l'intérieur d'un spectre correspondant à un angle de diffusion donné :

$$\vec{Q}^{\omega} \simeq \vec{Q}^{\circ}$$
 (29-a)

et de même

 $\vec{Q}_1^{\omega} \simeq \vec{Q}_1^{\circ}$ (29-b)

Si les facteurs de structure $A_i(\vec{Q})$ relatifs à la diffusion du premier ordre varient lentement en fonction du module de \vec{Q} , on peut en faire un développement limité autour de la valeur particulière \vec{Q}° correspondant à $\hbar\omega=0$.

$$A_{i}(\vec{Q}^{\omega}) = A_{i}(\vec{Q}^{\circ}) + \left[\frac{dA_{i}(\vec{Q}^{\omega})}{d\omega}\right]_{\omega=0} \omega + \frac{1}{2!} \left[\frac{d^{2}A_{i}(\vec{Q}^{\omega})}{d\omega^{2}}\right]_{\omega=0} \omega^{2} + \dots \quad (30)$$

Dans ces conditions les équations (28) deviennent

$$s_{EI}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \left[\mathcal{B}_{oi}(\vec{Q}^{\circ}) + \mathcal{B}_{oi}^{(1)}(\vec{Q}^{\circ})\omega + \mathcal{B}_{oi}^{(2)}(\vec{Q}^{\circ})\omega^{2} + \ldots \right] L_{i}(\omega) \quad (31-\alpha)$$

$$s_{\text{IE}}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} [B_{i0}(\vec{Q}^{\circ}) + B_{i0}^{(1)}(\vec{Q}^{\circ})\omega + B_{i0}^{(2)}(\vec{Q}^{\circ})\omega^{2} + \dots] L_{i}(\omega) \qquad (31-b)$$

avec par exemple

$$\mathcal{B}_{0i}^{(m)}(\vec{Q}^{\circ}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 \left[\frac{1}{m!} \frac{d^m}{d\omega^m} \left(A_0(\vec{Q}_1^{\circ}) A_i(\vec{Q}^{\omega} - \vec{Q}_1^{\circ}) \right) \right]_{\omega=0} H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi) \qquad (32-a)$$

$$\mathcal{B}_{io}^{(m)}(\vec{Q}^{\circ}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 \left[\frac{1}{m!} \frac{d^m}{d\omega^m} \left(A_i(\vec{Q}_i^{\omega}) A_o(\vec{Q}^{\omega} - \vec{Q}_1^{\omega}) \right) \right]_{\omega=0} H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)$$
(32-b)

Si les termes $\mathcal{B}_{i0}^{(m)}$ et $\mathcal{B}_{0i}^{(m)}$ convergent suffisamment vite vers zéro lorsque m augmente, les développements en série apparaissant dans les équations (31) peuvent être arrêtés rapidement et le nombre de termes à calculer est limité. En outre, ces termes ne sont à calculer que pour la valeur particulière \vec{Q}° correspondant à $\hbar\omega=0$. Il est d'ailleurs souvent suffisant, au moins dans une première approche du problème, de se limiter à l'approximation d'ordre zéro et d'écrire

$$s_{EI}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} B_{oi}(\vec{Q}^{\circ}) L_{i}(\omega_{i})$$
(33-a)

$$s_{IE}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} B_{io}(\vec{Q}^{\circ}) L_{i}(\omega_{i})$$
(33-b)

L'évaluation du dernier terme s_{II}(\vec{Q}, ω), lié à deux collisions inélastiques successives, repose sur des hypothèses analogues. Si on admet que les lorentziennes qui interviennent dans l'équation (22-d) prennent une valeur suffisamment faible pour pouvoir être négligée lorsque ω_1 augmente, les intégrales sur l'énergie et sur l'orientation du vecteur d'onde intermédiaire \vec{k}_1 peuvent être séparées. En se limitant à l'approximation d'ordre zéro précédente, on écrira :

$$s_{II}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=1}^{\ell} B_{ij}(\vec{Q}^{\circ}) L_{ij}(\omega)$$
(34)

où l'on a posé

$$B_{ij}(\vec{Q}^{\circ}) = \frac{n\sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_i(\vec{Q}_1^{\circ}) A_j(\vec{Q}^{\circ} - \vec{Q}_1^{\circ}) H_2(\varphi_0 \varphi_1 \varphi)$$
(35)

et

$$L_{ij}(\omega) = \int_{-E_0}^{\infty} d\omega_1 L_i(\omega_1) L_j(\omega - \omega_1)$$
(36)

La borne inférieure d'intégration pour le produit de convolution $L_{ij}(\omega)$ est limitée par la valeur finie E_0 de l'énergie incidente. Cependant, sous réserve que les fonctions lorentziennes tendent vers zéro suffisamment rapidement lorsque ω_1 tend vers $-\infty$, cette limite peut être étendue à $-\infty$ et dans ces conditions :

$$L_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 L_i(\omega_1) L_j(\omega - \omega_1) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_{ij}}{1 + \omega^2 \tau_{ij}^2}$$
(37-a)

où

$$\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}$$
(37-b)

Finalement, à partir des équations (25), (33) et (34), la diffusion d'ordre deux s'exprime sous une forme analogue à celle de la diffusion d'ordre un.

$$s_{2}(\vec{Q},\omega) = \mathcal{B}_{00}(\vec{Q}^{\circ})\delta(\omega) + \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \begin{bmatrix} \mathcal{B}_{0i}(\vec{Q}^{\circ}) + \mathcal{B}_{i0}(\vec{Q}^{\circ}) \end{bmatrix} \mathcal{L}_{i}(\omega)$$
$$+ \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \mathcal{B}_{ij}(\vec{Q}^{\circ}) \mathcal{L}_{ij}(\omega)$$
(38)

3) EXPRESSION DE LA DIFFUSION D'ORDRE TROIS

Le cas des diffusions d'ordres supérieurs est tout à fait analogue et fait intervenir les mêmes hypothèses et approximations. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des calculs et nous donnerons simplement les expressions finales pour la diffusion du troisième ordre (dans l'approximation des équations 29).

$$s_{3}(\vec{Q},\omega) = \sum^{\ell} \sum^{\ell} \sum^{\ell} C_{ijk}(\vec{Q}^{\circ}) L_{ijk}(\omega)$$
(39)

avec

$$L_{ijk}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{ijk}}{1 + \omega^2 \tau_{ijk}^2} \quad si \frac{1}{\tau_{ijk}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_k} \neq 0 \quad (40-\alpha)$$

et

$$L_{ijk}(\omega) = \delta(\omega)$$
 si $\frac{1}{\tau_{ijk}} = 0$ (40-b)

ainsi que les définitions suivantes

$$C_{ijk}(\vec{Q}^{\circ}) = \left[\frac{n\sigma_{inc}}{4\pi}\right]^{2} \iint d\Omega_{1}d\Omega_{2}A_{i}(\vec{Q}_{1}^{\circ})A_{j}(\vec{Q}_{2}^{\circ})A_{k}(\vec{Q}^{\circ}-\vec{Q}_{1}^{\circ}-\vec{Q}_{2}^{\circ})H_{3}(\varphi_{0}\varphi_{1}\varphi_{2}\varphi) \quad (41)$$

En séparant les différents processus possibles pour trois collisions successives (élas-élas-élas, élas-élas-inél, élas-inél-inél, ...)

$$s_{3}(\vec{Q},\omega) = s_{EEE}(\vec{Q},\omega)$$

$$+ s_{EEI}(\vec{Q},\omega) + s_{EIE}(\vec{Q},\omega) + s_{IEE}(\vec{Q},\omega)$$

$$+ s_{IIE}(\vec{Q},\omega) + s_{IEI}(\vec{Q},\omega) + s_{EII}(\vec{Q},\omega)$$

$$+ s_{III}(\vec{Q},\omega)$$

$$(42)$$

avec les expressions suivantes pour chacune des contributions :

$$s_{\text{EEE}}(\vec{Q},\omega) = C_{000}(\vec{Q}^{\circ}) \delta(\omega) \qquad (43-\alpha)$$

$$s_{\text{EEI}}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\ell} C_{\text{ooi}}(\vec{Q}^{\circ}) L_{i}(\omega)$$
(43-b)

$$s_{\text{EII}}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=1}^{\ell} C_{\text{oij}}(\vec{Q}^{\circ}) L_{ij}(\omega)$$
(43-c)

$$s_{III}(\vec{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=1}^{\ell} k^{\ell} C_{ijk}(\vec{Q}^{\circ}) L_{ijk}(\omega)$$

$$(43-d)$$

4) CONCLUSION

Ainsi, comme on peut le voir à partir des expressions précédentes la diffusion multiple peut être évaluée à partir des paramètres qui interviennent dans la diffusion du premier ordre (facteurs de structure et probabilités de saut par unité de temps). Les coefficients B_{ij} et C_{ijk} tiennent le rôle de facteurs de structure généralisés pour les ordres de diffusion respectifs deux et trois. Leur calcul fait intervenir des convolutions des facteurs de structure du premier ordre entre eux et tient compte de la géométrie expérimentale par l'intermédiaire des facteurs de transmission $H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$ et $H_3(\varphi_0\varphi_1\varphi_2\varphi)$ mais ne nécessite pas de connaître les probabilités de saut par unité de temps. En outre, comparativement à ceux d'ordre un, leur ordre de grandeur autorise le plus souvent de les calculer uniquement pour la valeur particulière $\hbar\omega=0$. Si cette approximation n'est pas possible (si les transferts d'énergie sont trop importants ou si on a besoin d'une analyse très précise de la forme des spectres), on peut utiliser les développements en série des équations (32) pour obtenir la variation en ω à l'intérieur d'un même spectre. Cependant, même dans ce cas, le nombre total de coefficients à calculer pour chaque spectre observé reste faible (comparativement au nombre de points de mesure par spectre) pour que l'on ait avantage à utiliser ces relations plutôt que d'effectuer l'intégration numérique en énergie à partir de l'équation générale (4).

En outre, une fois le calcul de ces facteurs de structure généralisés effectué (selon le modèle choisi), l'expression de la fonction de diffusion effective totale peut être convoluée avec la fonction d'appareil et affinée directement aux données expérimentales pour obtenir les différents temps de corrélation du modèle.

Nous terminerons ce chapitre par une remarque sur la décomposition de la fonction suivant les divers processus de collisions. Elle montre que chaque ordre de diffusion est en grande partie un reflet du précédent. Ainsi la diffusion d'ordre deux fait intervenir des lorentziennes et des fonctions de Dirac qui apparaissent dans l'expression de la diffusion d'ordre un (s_{EE} , s_{IE} et s_{EI}) tandis que la diffusion d'ordre trois fait intervenir à la fois celles de l'ordre un (s_{EEI} , s_{EIE} et s_{IEE}) et celles de l'ordre deux (s_{EII} , s_{IEI} et s_{IIE}).Chaque ordre de diffusion présente en outre une contribution supplémentaire particulière où les largeurs des lorentziennes sont des combinaisons linéaires de celles des ordres inférieurs (s_{II} et s_{III} pour les diffusions d'ordre deux et trois respectivement). Comme ces contributions sont essentiellement plus larges, plus l'ordre de la diffusion augmente, plus la fonction de diffusion correspondante s'élargit.

Nous avons employé cette méthode pour tenir compte de la diffusion multiple dans toutes les expériences que nous avons effectuées. Aussi nous ne donnerons pas dans ce chapitre d'exemples d'application. Ceux-ci seront discutés de façon détaillée dans la suite de ce travail, pour chacun des cas particuliers étudiés.



REFERENCES

[1] SEARS, V.F., 1975, Adv. in Physics, 24, 1.

[2] JOHNSON, M., W., UKAEA Harwell Report, 1974, AERE-R7682.

[3] LECHNER, R.E., à paraître.



CHAPITRE III

UN MODÈLE DE ROTATIONS UNIAXIALES : LES RÉORIENTATIONS MOLÉCULAIRES DU CYANOADAMANTANE,



I) INTRODUCTION

Le cyanoadamantane (tricyclo $[3.3.1.1^{3,7}]$ -décane-1-carbonitrile) peut être obtenu à partir de l'adamantane (tricyclo [3.3.1.1^{3,7}] décane) en substituant un hydrogène d'un carbone tertiaire par le radical $-C \equiv N$. Du point de vue de l'encombrement stérique, la molécule a donc l'aspect d'une sphère sur laquelle est greffé un radical linéaire (figure 1). L'ensemble admet la symétrie C_{3v} et porte un important moment dipolaire dû à la présence du groupe nitrile. Des mesures calorimétriques ont montré l'existence d'une transition faiblement du premier ordre à 228K. La structure cristalline a été récemment déterminée à température ambiante [1]. La maille élémentaire est cubique à faces centrées avec pour paramètre a = 9,81 Å. Elle contient quatres molécules et le groupe d'espace est Fm3m. Compte tenu de la symétrie moléculaire, un tel groupe n'est possible que si la molécule possède plusieurs orientations d'équilibre. On pourrait penser que ces orientations font coïncider l'axe d'ordre trois de la molécule avec les diagonales du cube. En fait le groupement $C-C \equiv N = 6$ orientations possibles le long des 3 axes d'ordre quatre de sorte que le groupe nitrile est situé dans l'un des sites octaédriques du réseau. La figure 2 montre un exemple de l'encombrement stérique qui en résulte. En outre chaque molécule peut occuper 4 positions d'équilibre distinctes autour des axes [100]. Si on tient compte de la symétrie d'ordre trois de la molécule elle-même, c'est au total 12 positions d'équilibre qui sont accessibles autour de chacune des directions du type [100].

Des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire et de relaxation diélectrique [4] ont permis de mettre en évidence deux types de mouvements moléculaires : d'abord une rotation de la molécule autour de son axe de symétrie d'ordre trois mais aussi des sauts de réorientation qui font passer le groupement nitrile d'un axe d'ordre quatre à un autre. La fréquence de ce mouvement de réorientation des dipôles, obtenue à partir des mesures de relaxation diélectrique est très faible (inférieure à 10⁸ Hz à la température de fusion) et décroit rapidement à la température ambiante. A la transition (228K) ces sauts sont presque bloqués.

BUS

directions [100] sont fortement corrélées. moléculaire est faiblement empêchée tandis que les réorientations entre les exact. Il est évident que la rotation uniaxiale autour de l'axe d'ordre trois Les rayons de Van der Waals ont été réduits dans un rapport 2/3 afin de clarifier FIGURE 2 - Un exemple d'orientations possibles des molécules de cyanoadamantane. le dessin. Les lignes en pointillés indiquent localement l'encombrement stérique



pas aux directions de la maille élémentaire. Dans le tableau axes moléculaires (X,Y,Z). des atomes les uns par rapport aux autres. Il ne correspond en tirets afin de mieux préciser les positions respectives sont en blanc et les hydrogènes en noir. un cube a été tracé 1 les coordonnées des hydrogènes sont données par rapport aux FIGURE 1 - La molécule de 1-cyanoadamantane. Les carbones


Une étude en spectroscopie microonde sur le gaz [2] a mis en évidence vers 140 cm⁻¹ une raie doublement dégénérée attribuée au mode "bending" de la liaison adamantyl $-C \equiv N$. Ceci a été confirmé récemment par des mesures en diffusion Raman [3]. Celles-ci ont montré vers 150 cm⁻¹ l'existence d'une raie légèrement dissymétrique et relativement large pour un mode interne (7,5 cm⁻¹). Compte tenu de sa nature doublement dégénérée, ce mode est sensible aux mouvements de réorientation des groupements $-C \equiv N$ sans l'être à la rotation uniaxiale de la molécule. En dessous de la transition cette raie se sépare en deux composantes.

Le spectre basse fréquence de la phase plastique laisse apparaître une "libration" de la molécule dans son puits de potentiel vers 56 cm⁻¹. Par contre en dessous de la température de transition on retrouve un spectre de phonons (4 raies situées à 30,0, 46,4, 64,4 et 81,8 cm⁻¹) correspondant à une phase ordonnée dont la structure reste à déterminer.

Ces résultats indiquent clairement que la transition qui se produit à 228K est liée au blocage des mouvements de réorientation des groupements C = N. Par contre des mesures du temps de relaxation longitudinal T₁ effectuées en RMN pulsée ainsi que de second moment M₂ en RMN large bande [4] ont prouvé que la rotation uniaxiale de la molécule subsistait encore en dessous de la transition jusqu'à la température de l'azote liquide. Elles ont permis de déterminer à partir d'un modèle du type B.P.P.^(*) un temps de corrélation $\tau_c = 3,5 \ 10^{-12}$ s à température ambiante.

Par son grand nombre d'atomes d'hydrogène, la molécule de cyanoadamantane se prête particulièrement bien à l'étude du mouvement de ses molécules au moyen de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons [13]. En considérant les résultats de toutes les études précédentes, il est réaliste de supposer que les deux mouvements de réorientation des

(*) B.P.P. Bloembergen N., Purcell E.M. and Pound R.V.

- 71 -

dipôles et de rotation autour de l'axe d'ordre trois moléculaire sont indépendants. Dans ces conditions la fonction de diffusion rotationnelle incohérente $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ s'exprime comme le produit de convolution des fonctions de diffusion individuelles correspondant à chacun des mouvements [5, δ]

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = \int S_{inc}^{uni}(\vec{Q},\omega-\omega') S_{inc}^{reo}(\vec{Q},\omega') d\omega' \qquad (1)$$

En fait le mouvement de réorientation des dipôles est beaucoup trop lent pour la gamme de mesure des spectromètres actuels. La fonction de diffusion $S_{inc}^{réo}(\vec{Q},\omega)$ qui lui correspond a donc pratiquement l'aspect d'une fonction de Dirac et le seul mouvement visible sera la rotation uniaxiale

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = S_{inc}^{uni}(\vec{Q},\omega)$$
 (2)

Il résulte de ceci que le désordre orientationnel des dipôles peut être considéré comme statique (comparativement aux fréquences des phénomènes entrant dans la gamme de mesure de l'appareil). Cependant, en raison de la durée des expériences, il conduit à prendre une moyenne de la fonction de diffusion uniaxiale sur les six directions possibles du type [100]. En outre, l'hypothèse ergodique suppose que cette moyenne est à un instant donné réaliséesur l'ensemble des molécules du cristal. Il en résulte que l'utilisation comme échantillon d'un monocristal orienté comme ce fut le cas pour l'adamantane [7] n'apporte en fait aucun avantage pour l'étude du mouvement monomoléculaire. Le choix d'un échantillon polycristallin évite bon nombre de difficultés techniques (croissance et taille de gros monocristaux, orientations des lames monocristallines). L'épaisseur de l'échantillon et sa densité sont plus faibles. On diminue ainsi considérablement les effets de la diffusion multiple. De plus, en répartissant les détecteurs le long d'anneaux correspondant chacun à un cône de diffusion donné (que nous désignerons suivant l'habitude sous le nom d'anneaux de Debye), et en recueillant simultanément les signaux, on diminue considérablement le temps de mesure nécessaire lors d'une expérience et on augmente la précision

statistique des données. Pour toutes ces raisons nous avons décidé d'effectuer l'expérience avec de la poudre.

II) CALCUL DE LA FONCTION DE DIFFUSION

Douze positions d'équilibre sont accessibles à une molécule autour de chacune des six directions du type [100]. Dans le cas d'un échantillon polycristallin, la fonction de diffusion rotationnelle relative à UN proton s'écrit, pour un modèle de sauts entre 12 positions équidistantes sur un cercle de rayon r [8], [9] :

$$S_{inc}^{R}(Q,\omega) = b_{0}(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{211} b_{\ell}(Q) \frac{\tau_{\ell}}{1 + \omega^{2} \tau_{\ell}^{2}}$$
(3)

avec

$$b_{\ell}(Q) = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} j_{0}(2Qr \sin \frac{\pi j}{12}) \cos(\frac{2\pi \ell j}{12}) \qquad (4)$$

 $j_0(x)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro. Les demi largeurs à mi-hauteur $\frac{1}{\tau_{\varrho}}$ des fonctions de Lorentz sont définies par

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{2}{\tau} \sin^2 \frac{\pi \ell}{12}$$
 (5)

Le temps de résidence τ est le temps moyen qui s'écoule entre deux sauts successifs du proton.

En fait le cyanoadamantane possède 15 protons. Chacun d'eux admet effectivement 12 sites possibles autour de l'axe de symétrie d'ordre quatre du réseau mais les rayons des cercles qu'ils décrivent ne sont pas tous égaux. Le tableau *(I)* donne les distances à l'axe d'ordre trois de la molécule. Elles ont été calculées en supposant que l'introduction du groupement $C \equiv N$ ne modifie ni les angles entre les liaisons de la cage adamantyl ni leurs longueurs. Ceci a été vérifié expérimentalement [2]. On aboutit à trois valeurs distinctes du rayon de giration ;

	Coordonnées			Ravon de giration		
Groupe	x	У	z	autour de $(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$		
	b	-d	a	$\begin{bmatrix} 2 \\ -2 \end{bmatrix} (b^2 + 3a^2) \begin{bmatrix} 1/2 \\ -2 \end{bmatrix}$		
	ь	а	-3			
T	-a	b	a	= 2.133 Å		
	a	b	-a			
	a	-3	ь			
	-a	a	b			
	-6	a	a	$(a+b)$ $\sqrt{\frac{2}{3}}$		
II	a	-b	a	= 2.451 Å		
	a	a	-5			
	-b	-d	5°	$(b-a) \sqrt{\frac{2}{3}}$		
III	-d	-6	-4	= 1.434 Å		
	50	-9	-b			
	c	-0	-c	20/2		
IV	-0	с	-C			
	-c	-c	c	= 2.451 A		

TABLEAU I - Rayons de giration des différents atomes d'hydrogène de la molécule. Le groupe I correspond aux 6 hydrogènes liés aux carbones qui sont les plus proches de la liaison C-CN. Tous sont situés dans le même plan perpendiculaire à l'axe de rotation de la molécule. Les groupes II et III correspondent aux autres hydrogénés liés aussi à des carbones secondaires et qui sont situés dans deux plans. Le dernier groupe IV est composé des hydrogènes portés par les 3 carbones tertiaires. Les coordonnées sont exprimées par rapport au système d'axes indiqué sur la figure 1 a=0,623Å, b=2,379Å, c=0,867Å. Dans ce système les cosinus directeurs de l'axe de rotation sont $(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$

$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$a_0(Q) = \frac{1}{12} \left[1 + 2jo(1) + 2jo(2) + 2jo(3) + 2jo(4) + 2jo(5) + jo(6) \right] = b_0(Q)$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{11}} = \frac{0.1340}{\tau}$	$a_{1}(Q) = \frac{1}{12} \left[2 + 2\sqrt{3}jo(1) + 2jo(2) - 2jo(4) - 2\sqrt{3}jo(5) - 2jo(6) \right] = b_{1}(Q) + b_{11}(Q)$
$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{10}} = \frac{0.5}{\tau}$	$a_2(Q) = \frac{1}{12} \left[2 + 2jo(1) - 2jo(2) - 4jo(3) - 2jo(4) + 2jo(5) + 2jo(6) \right] = b_2(Q) + b_{10}(Q)$
$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_9} = \frac{1}{\tau}$	$a_3(Q) = \frac{1}{12} \left[2 - 4jo(2) + 4jo(4) - 2jo(6) \right] = b_3(Q) + b_g(Q)$
$\frac{1}{\tau_4} = \frac{1}{\tau_8} = \frac{1.5}{\tau}$	$a_4(Q) = \frac{1}{12} \left[2 - 2jo(1) - 2jo(2) + 4jo(3) - 2jo(4) - 2jo(5) + 2jo(6) \right] = b_4(Q) + b_3(Q)$
$\frac{1}{\tau_5} = \frac{1}{\tau_7} = \frac{1.866}{\tau}$	$a_{5}(Q) = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{3}jo(1) + 2jo(2) - 2jo(4) + \frac{2}{3}jo(5) - 2jo(6) \right] = b_{5}(Q) + b_{7}(Q)$
$\frac{1}{\tau_6} = \frac{2}{\tau}$	$a_{5}(Q) = \frac{1}{12} \left[1 - 2jo(1) + 2jo(2) - 2jo(3) + 2jo(4) - 2jo(5) + 2jo(6) \right] = b_{5}(Q)$

TABLEAU II - Largeurs des lorentziennes et expressions des facteurs de structure élastique et quasiélastiques. La notation jo(n) a été utilisée pour désigner l'expression jo(2QR sin $\frac{\pi n}{12}$). Les termes $b_2(Q)$ se calculent à partir des équations (6) et (7). La valeur $\frac{1}{\tau_0}$ =0 correspondant à la diffusion purement élastique a été ajoutée aux autres calculées à partir de l'équation (5). Elle correspondrait dans cette équation au cas l=0 ou l=12 c'est à dire au cas où le proton reste fixe ou effectue un saut qui le ramène à sa position initiale. en fait on a quatre types de protons et l'égalité du rayon de giration pour les protons liés à des carbones tertiaires avec celui obtenu pour trois des hydrogènes portés par des carbones secondaires est purement fortuite. Ainsi les facteurs de structure, tant élastique que quasiélastiques définis par les équations 3 et 4 doivent ils être exprimés comme des moyennes pondérées sur la proportion des protons de chaque espèce :

$$b_{\ell}(Q) = \frac{1}{5} \left[b_{\ell}^{1}(Q) + 2b_{\ell}^{2}(Q) + 2b_{\ell}^{3}(Q) \right] = \frac{1}{15} \left[3b_{\ell}^{2}(Q) + 2b_{\ell}^{3}(Q) \right]$$

avec

$$b_{l}^{k}(Q) = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} j_{0}(2Qr_{k} \sin \frac{\pi j}{12}) \cos \left(\frac{2\pi l j}{12}\right)$$
(7)

Les demi-largeurs à mi-hauteur, calculées d'après l'équation (5) précédente, sont reportées dans le tableau *II*. On constate que seulement six d'entre elles sont différentes. On leur a ajouté la valeur $\frac{1}{\tau_0}$ = 0 correspondant à la diffusion purement élastique. Dans ces conditions on écrira la fonction de diffusion rotationnelle sous la forme :

$$S_{inc}^{R}(Q,\omega) = \sum_{\mu=0}^{6} a_{\mu}(Q) L(\frac{1}{\tau_{\mu}},\omega)$$
(8)

où si $\frac{1}{\tau_u} = 0$

$$L(\frac{1}{\tau_{\mu}},\omega) = \delta(\omega) \qquad (9-\alpha)$$

et sinon

$$L(\frac{1}{\tau_{\mu}},\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_{\mu}}{1+\omega^{2}\tau_{\mu}^{2}}$$
 (9-b)

Les coefficients $a_{\mu}(Q)$ sont des combinaisons linéaires des $b_{\ell}(Q)$. Leurs expressions sont reportées dans le tableau *II*. La figure *3* montre leurs variations respectives en fonction du module du vecteur de diffusion Q. Une analyse de ces courbes doit permettre de choisir les meilleures conditions expérimentales.



3115



Ceci suppose cependant que le modèle des sauts de réorientation soit bien adapté au cas du cyanoadamantane. En fait si on considère le nombre élevé de positions d'équilibre autour de l'axe d'ordre quatre du réseau et le fait qu'il suffit d'une rotation de 30 degrés pour passer d'une position à une autre, on peut imaginer que le mouvement moléculaire sera très proche de la diffusion rotationnelle uniaxiale. Dans ces conditions, on pourrait envisager de représenter la fonction de diffusion rotationnelle incohérente relative à un proton par l'expression [$5, \beta$]

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = J_{0}^{2}(Qr \sin\beta) \delta(\omega) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{m}^{2}(Qr \sin\beta) L(m^{2}D_{r},\omega)$$
(10)

 $J_m(x)$ est une fonction de Bessel de première espèce et D_r est la constante de diffusion rotationnelle. β désigne l'angle entre le vecteur de diffusion et l'axe de rotation. Le proton est supposé se mouvoir sur un cercle de rayon r. Dans le cas d'une poudre, l'équation (10) précédente doit être moyennée sur toutes les valeurs de β . Malheureusement aucune expression analytique ne peut être donnée. En fait il a été montré [5,8] que si le nombre de positions d'équilibre est suffisamment élevé, la fonction de diffusion relative à un modèle de sauts est pratiquement identique à celle d'un modèle de rotation continue. Pour des valeurs Qr \leq 3 on peut montrer que des équations du type (10) et (3) conduisent aux mêmes résultats si le nombre de sauts est supérieur ou égal à 6. Dans ce cas la constante de diffusion rotationnelle D_r peut être identifiée avec la probabilité de saut $\frac{1}{\tau_1}$ donnée par l'équation (5)

 $D_r \simeq \frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{\tau} \sin^2 \frac{\pi}{12}$ (11)

La figure 3 montre la comparaison entre les facteurs de structure correspondant au modèle de sauts réorientationnels et ceux que l'on peut calculer sur la base de l'équation (10). Nous nous sommes limités au domaine $Q \le 1,5 \text{ A}^{-1}$ accessible dans notre expérience (voir § III).

m	m ² D _r	$\frac{m^2}{\tau_1}$	$\frac{1}{\tau_{m}}$ (jump model)
0	0	0	0
1	Dr	$\frac{0.134}{\tau}$	0.134 T
2	40 _r	0.536 T	$\frac{0.5}{\tau}$
3	90 ₇	<u>1.206</u> τ	$\frac{1}{\tau}$
4	160	2.144	1.5 T
5	250 _r	3.35 T	$\frac{1.866}{\tau}$
6	36D,	4.824 T	2 T

TABLEAU III - Comparaison des lorentziennes pour un modèle de diffusion rotationnelle et un modèle de sauts entre douze positions d'équilibre équidistantes sur un cercle. La signification des symboles est donnée dans le texte.

	20 (°)	20 (°)	Q (Å ⁻¹)	20 (°)	20 (°)	Q (Å ⁻¹)
	16.60 17.40	17.00 ± 0.40	0.232 ± 0.011	102.70 103.50		
	26.20 27.00 27.80	27.00 ± 0.80	0.366 ± 0.021	104.30 105.10 105.90	104.30 ± 1.60	1.238 ± 0.027
	55.20 56.00 56.80	56.00 ± 0.80	0.736 ± 0.019	112.00 112.80 113.60	114.00 + 2.00	1 315 + 0 030
	64.80 65.80 66.40	66.0 ± 1.20	0.854 ± 0.027	114.40 115.20 116.00	114.00 1 2.00	1.515 1 0.050
	67.20 80.80 81.60 82.40 83.20	82.00 ± 1.20	1.028 ± 0.025	130.00 130.80 131.60 132.40 133.20	132.00 ± 2.00	1.432 ± 0.022
SUS	93.90 94.70 95.50 96.30 97.10	95.50 ± 1.60	1.160 ± 0.029	134.00		

TABLEAU IV - Angles de diffusion et valeurs de Q correspondantes.

Les temps de corrélation relatifs au modèle de diffusion rotationnelle sont indiqués dans le tableau *III*. On peut admettre que les largeurs des trois premières lorentziennes coïncident avec celles que l'on calcule à partir de l'équation (5). Pour les autres les valeurs diffèrent considérablement mais les facteurs de structure sont nuls dans le domaine de vecteur de diffusion accessible.

Aussi utiliserons nous l'équation (3) pour les calculs mais, compte tenu de l'égalité (11) précédente, nous affinerons sur le temps de corrélation τ_1 .

III) CHOIX DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN5 au réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin. Le choix des conditions expérimentales nous a été dicté par une étude préalable du modèle en fonction des résultats que nous espérions obtenir.

On peut voir sur la figure 3 que le facteur de structure élastique incohérent devient très faible et pratiquement constant dès que le vecteur de diffusion a un module supérieur à 1,2 $Å^{-1}$. En outre, les trois facteurs de structure quasiélastiques qui correspondent aux lorentziennes de plus grandes largeurs ne prennent une valeur non négligeable que pour de très grandes valeurs de Q. En fait, si le module du vecteur de diffusion reste inférieur à 1 A^{-1} , seuls $a_1(Q)$ et $a_2(Q)$ sont à considérer dans l'expression de la fonction de diffusion. Compte tenu des largeurs $\frac{1}{\tau_n}$ données dans le tableau *II*, on pourrait espérer un élargissement des spectres expérimentaux plus important en travaillant aux grandes valeurs de Q. Mais, en raison de la limite supérieure de l'angle de diffusion (20 < 135°) imposée par l'appareillage, on est amené à diminuer la longueur d'onde des neutrons incidents ($\lambda = 5.8$ Å pour Q = 2 Å⁻¹ et $2\theta = 135^{\circ}$). La résolution instrumentale devient beaucoup plus mauvaise (largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil égale à 0,097 meV en utilisant la longueur d'onde précédente et une vitesse de rotation des choppers de 15 000 tours/minute). L'élargissement quasiélastique supplémentaire se trouve masqué par la fonction d'appareil.



FIGURE 4 - Géométrie de l'expérience. L'échantillon fait un angle de 45° par rapport à la direction du faisceau incident.

La longueur d'onde utilisée a été choisie égale à 8Å.Dans ces conditions la plus grande valeur de Q accessible est Q = 1,5 Å⁻¹ et on a pratiquement affaire à 3 lorentziennes de largeurs respectives $\frac{0,134}{\tau}$, $\frac{0,5}{\tau}$ et $\frac{1}{\tau}$. La résolution expérimentale était de 0,037 meV.

Les détecteurs ont été placés de façon à éviter les réflexions de Bragg qui malheureusement apparaissent compte tenu de la valeur de la longueur d'onde utilisée par rapport à celle du paramètre cristallin. Elles sont indiquées par des flèches sur la figure 3. Le domaine angulaire le plus intéressant est celui qui permet d'obtenir des valeurs de Q correspondant au minimum du facteur de structure élastique et au maximum du facteur de structure quasiélastique $a_1(Q)$. Pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 8$ Å ce domaine est pour 20 > 60°.

Les bords du boitier introduisent un angle mort d'environ 15 degrés de part et d'autre du plan de l'échantillon. Aussi celui-ci a-t-il été placé à 45° par rapport au faisceau de neutrons incidents (figure 4).

L'angle mort $30^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$ autorisait de placer deux anneaux de détecteurs à faible valeur de Q(2θ =17° et 2θ =27°) [°]de façon à obtenir des spectres de diffusion presque purement élastique et à déterminer aisément le facteur de normalisation.

Pour améliorer la statistique de comptage des neutrons diffusés, il est habituel de grouper des détecteurs le long de cercles correspondant au même angle de diffusion. En outre, chaque fois que la résolution angulaire le permet, on place côte à côte plusieurs anneaux de détecteurs et on réunit tous les signaux que l'on fait correspondre à la valeur moyenne de l'angle de diffusion. Chacun des signaux est collecté isolément ce qui permet en cas de défaillance d'un détecteur de regrouper numériquement les données après l'expérience. Les angles de diffusion des différents anneaux de Debye sont indiqués dans le tableau *IV* avec les valeurs de Q correspondantes. Celles-ci sont également reportées sur la figure 3. On peut juger de la validité d'un tel arrangement expérimental en comparant la résolution ainsi obtenue en Q (environ 0,025 Å⁻¹) avec les variations des différents facteurs de structure.





Huit séries de mesures ont été effectuées, chacune à une température différente allant de 256K à 423K. La stabilité de la température était de $\pm 1^{\circ}$ C. Les spectres obtenus en temps de vol, après les corrections usuelles d'absorption, de diffusion par le boitier et d'efficacité des détecteurs à partir des mesures effectuées sur un étalon de vanadium, ont été transformés en S(θ, ω) à l'aide du programme IN5PDP de la bibliothèque IN5.

La figure 5 montre l'évolution avec la température du spectre en énergie correspondant à l'angle de diffusion $2\theta = 132^{\circ}$. On remarque immédiatement un fort accroissement de l'élargissement du pic élastique quand la température augmente, ce qui laisse supposer une énergie d'activation importante. A partir de 100°C le pic élastique est nettement séparé de la partie quasiélastique. Celle-ci présente l'aspect général d'une fonction de Lorentz dont l'amplitude diminue en même temps que la largeur augmente au fur et à mesure de l'accroissement de température. Par contre, à basse température (inférieure à 0°C) il devient difficile de séparer les deux contributions car la diffusion quasiélastique entre en grande partie à l'intérieur de la fonction d'appareil. Nous aurions pu obtenir une meilleure résolution en utilisant une longueur d'onde incidente plus grande. Cependant la valeur maximale accessible en Q aurait été diminuée (environ 1,15 Å⁻¹ à 2 θ = 135° en utilisant une longueur d'onde λ = 10 Å). On peut voir (figure 3) que pour Q \approx 1,15 Å⁻¹ la valeur du facteur de structure $a_2(Q)$ est plus faible $(a_2(1,15) \approx 0,25)$ que pour Q \approx 1,5 Å⁻¹ (a₂(1,5) \approx 0,33). Par contre celle du facteur de structure $a_1(0)$ est sensiblement plus grande $(a_1(1,15) \approx 0,51, a_1(1,5) \approx 0,35)$. Quant à la lorentzienne qui correspond à $\frac{1}{\tau_3}$, qui intervient légèrement à $Q \approx 1,5 \text{ A}^{-1}$ $(a_3(1,5) \approx 0,13)$ elle disparait presque totalement $(a_3(1,15) \approx 0,05)$. En diminuant la valeur maximale accessible de Q, on diminue donc la contribution des deux lorentziennes les plus larges $(\frac{1}{\tau_2} = \frac{0.5}{\tau}, \frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau})$ au profit de celle de la plus étroite $(\frac{1}{\tau_1} = \frac{0.134}{\tau})$. L'élargissement quasiélastique total est donc plus faible. On peut estimer cet élargissement à partir du spectre observé à 8 Å pour 20 = 95° (figure 6). La résolution obtenue avec une longueur d'onde λ = 10 Å est certes meilleure qu'avec $\lambda = 8$ Å (largeur à mi hauteur de la fonction d'appareil égale à 0,018 meV et 0,037 meV respectivement) mais nous ne pensons pas



FIGURE 6 - Facteur de structure élastique expérimental (points) obtenu par la méthode graphique avant les corrections de diffusion multiple. Les courbes en trait plein indiquent les valeurs théoriques dans le cas de un ou deux mouvements accessibles à la gamme de mesure. que les spectres auraient montré une meilleure séparation de la partie élastique que celle observée à 8 Å pour des valeurs de Q plus grandes.

IV) TRAITEMENT DES SPECTRES OBSERVES

En nous basant sur les résultats des travaux effectués en RMN et en relaxation diélectrique, nous avons affirmé dans l'introduction de ce chapitre que le mouvement de réorientation des dipôles était beaucoup trop lent pour pouvoir être accessible à la gamme de mesure de l'instrument IN5. A partir de cette hypothèse nous avons calculé au paragraphe *II* les facteurs de structure correspondant au mouvement de rotation autour de l'axe moléculaire. En fait cette hypothèse demande une vérification qui peut se faire à partir de la détermination du facteur de structure élastique.

Nous donnerons au chapitre V des détails sur le calcul des facteurs de structure dans le cas d'un modèle à deux mouvements de réorientation autour d'axes moléculaires et cristallins.Nous nous bornerons simplement ici à représenter sur la figure 6 les facteurs de structure élastiques obtenus suivant l'hypothèse d'un ou deux mouvements. La différence est considérable, particulièrement aux grandes valeurs de Q. Elle est principalement due à la différence entre les nombres de positions accessibles à un proton. Plus ce nombre est élevé, plus le facteur de structure élastique est faible.

L'allure des spectres observés autorise pratiquement une séparation graphique de la partie purement élastique, particulièrement pour les températures les plus élevées. Ceci a été fait et nous avons pu calculer pour chaque détecteur le rapport de l'intensité élastique diffusée I_e sur la somme des intensités élastique et quasiélastique I_e+I_q . Nous avons montré (cf. chapitre *II* annexe *B*) que l'on pouvait ainsi déterminer une valeur expérimentale du facteur de structure élastique. Les points ainsi obtenus ont été reportés sur la figure 6. On constate immédiatement que le modèle de sauts de réorientation autour de l'axe moléculaire (et aussi dans ce domaine de Q le modèle de diffusion rotationnelle uniaxiale) est très bien adapté à la description des mouvements moléculaires même si de légères différences subsistent : la valeur expérimentale est plus petite que la valeur théorique au voisinage de Q=O. Elle est au contraire plus grande aux grands angles de diffusion (Q > 1 Å environ). De tels écarts sont significatifs de la présence dans l'intensité mesurée de neutrons qui ont subi des diffusions multiples.

Reportons nous à la figure 5 du chapitre II. Nous avons fait remarquer que pour les petits angles de diffusion, si la diffusion du premier ordre était presque purement élastique, par contre celle des ordres supérieurs ne l'était pas. Les spectres observés, au lieu de présenter l'aspect d'une fonction de Dirac (convoluée expérimentalement par la fonction d'appareil) présentent en dehors de la résolution instrumentale une contribution quasiélastique due presque totalement à la diffusion multiple et très peu à la diffusion du premier ordre (même en prenant en compte la variation de Q avec $\hbar\omega$ pour un angle donné). Une séparation graphique ne tenant pas compte des neutrons multidiffusés conduit à sousestimer la partie purement élastique. Evidemment, compte tenu de l'importance de la diffusion élastique pour ces valeurs angulaires, l'erreur reste relativement faible.

Pour les grands angles de diffusion au contraire la diffusion quasiélastique du premier ordre croit considérablement et la proportion de diffusion multiple dans les ailes des spectres décroit en conséquence. Mais surtout, les décompositions (*II-38*) et (*II-43*) montrent que cette dernière devient si large qu'une grande partie sort des limites de l'intégration. Par contre la diffusion multiple purement élastique reste une proportion relativement constante de celle d'ordre un. Comme la méthode de séparation graphique ajoute les deux contributions, la part de la diffusion purement élastique est surestimée.

Nous avons donc appliqué la méthode décrite au chapitre *II* en écrivant la fonction de diffusion effective :

$$S_{eff}(Q,\omega) = \sum_{\mu=0}^{6} e^{-2W} H_{1}(\theta) a_{\mu}(Q) L(\frac{1}{\tau_{\mu}},\omega)$$

$$+ \sum_{\mu=0}^{3} \sum_{\nu=0}^{3} B_{\mu\nu}(Q)L(\frac{1}{\tau_{\mu\nu}},\omega) + \sum_{\mu=0}^{3} \sum_{\nu=0}^{3} \sum_{\eta=0}^{3} C_{\mu\nu}(Q)L(\frac{1}{\tau_{\mu\nu\eta}},\omega)$$
(12)

- 86 -

Les définitions des $B_{\mu\nu}$ et $C_{\mu\nu\eta}$ ainsi que celle des $\frac{1}{\tau_{\mu\nu}}$ et $\frac{1}{\tau_{\mu\nu}}$ sont celles du chapitre *II*. $H_1(\theta)$ est le coefficient de transmission du premier ordre et e^{-2W} est le terme de Debye Waller. Cette expression, convoluée par la résolution instrumentale a été comparée aux données expérimentales et affinée par moindres carrés pour obtenir les valeurs des temps de corrélation définis par l'équation (5). Plus précisément, puisque les données expérimentales avaient déjà été corrigés pour l'absorption et l'auto-atténuation, elles ont en fait été comparées à $S_{eff}(Q,\omega)/H_1(\theta)$.

En tenant compte de l'égalité (11) entre la probabilité de saut $\frac{1}{\tau_1}$ et la constante de diffusion rotationnelle D_r, nous avons affiné la valeur $\frac{1}{\tau_1}$. Les autres temps de corrélation peuvent s'exprimer sous la forme $\sin^2 \frac{\pi \ell}{2}$



(13)

En fait, bien que la contribution de la diffusion multiple soit suffisamment importante pour ne pas pouvoir être négligée dans un traitement rigoureux, on pouvait supposer que son influence sur la valeur de τ_1 serait faible comme le laissait présager le faible écart entre les facteurs de structures élastiques mesuré et théorique.

Nous avons essayé d'estimer l'influence de la diffusion multiple. Pour celà, nous avons effectué a chaque température deux autres affinements :

a) sans tenir compte de la diffusion multiple. La fonction à affiner est donnée par l'équation (8).

b) en tenant compte de la diffusion multiple en ajoutant à l'équation (8) un bruit de fond constant, indépendant de \hbar_{ω} et introduit comme paramètre supplémentaire dans l'affinement.

La figure 7 montre les résultats de ces trois sortes d'affinement à toutes les températures étudiées. Dans le premier cas a) l'élargissement additionnel des spectres du à la diffusion multiple conduit à une valeur



FIGURE 7 - Evolution de la probabilité de saut $rac{1}{ au_1}$ en fonction de l'inverse de la température.

Les points correspondent aux valeurs obtenues à partir des affinements tenant compte de la contribution de la diffusion multiple. Les triangles indiquent les valeurs obtenues sans ces corrections tandis que les carrés correspondent à un affinement avec un bruit de fond constant en ω introduit comme paramètre.

- 88 -

du temps de corrélation τ_1 plus petite qu'en réalité. Dans le second cas b) le bruit de fond que l'on affine rend compte des composantes les plus larges de la diffusion multiple et la valeur finale de τ_1 est trop grande.

La troisième méthode basée sur l'équation (12) est de loin la plus réaliste. Elle donne une valeur finale de τ_1 comprise entre les deux valeurs extrêmes précédentes. Toutefois les différences entre les trois valeurs ainsi déterminées restent faibles.

Les affinements du type a) ou b) nous permettent d'obtenir une estimation (plutôt généreuse) de l'incertitude sur le temps de corrélation τ_1 . A toutes les températures, celle-ci reste inférieure à 10%.

En supposant une loi d'Arrhénius pour l'évolution avec la température, nous obtenons pour le temps de corrélation τ_1 relatif aux rotations de 30°.

avec l'énergie d'activation

 $E_a = 2 \pm 0,1 \text{ kcal/mole soit } 8,3 \pm 0,4 \text{ kJ/mole}$

V) CONCLUSION

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Nous citerons en particulier la RMN. Une étude du temps de relaxation spin-réseau avec la température montre deux minima à T = 150° K et à 415° K et met en évidence l'existence des deux mouvements de rotation uniaxiale et de réorientation des dipôles. Ceci a été confirmé par des mesures de second moment sur le même domaine de température. L'affinement sur la courbe du T₁ d'un modèle B.P.P. de rotation diffusionnelle tenant compte de la nature différente des deux mouvements a donné les temps de corrélation suivants.

$$T_{i} = 2,3 \pm 1,7 \ 10^{-16} \exp \left(\frac{44,1 \pm 0,1 \ kJ/mole}{RT}\right)$$

et pour la rotation uniaxiale

$$T_{\rm u} = 4,2 \pm 1 \, 10^{-14} \, \exp \left(\frac{13,0 \pm 0,8 \, \text{kJ/mole}}{\text{RT}}\right)$$

L'énergie d'activation de la rotation uniaxiale est donc supérieure à celle que nous avons trouvée ($E_a = 8,3 \pm 0,4 \text{ kJ/mole}$). Il convient cependant de remarquer que la valeur obtenue en RMN l'a été à partir d'un modèle B.P.P. assez phénoménologique qui en outre :

- incorpore les librations moléculaires dans le temps de corrélation

- ne sépare pas les contributions inter et intra moléculaires.

REFERENCES

- [1] AMOUREUX, J.P. and BEE, M., Acta Cryst., 1979, B35, 2957-62.
- [2] CHADWICK, D., LEGON, A.C. and MILLEN, D.J., Journal Chem.Soc. Faraday Trans. 2, 1972, 68, 12.
- [3] SAUVAJOL, J.L., (communication personnelle).
- [4] AMOUREUX, J.P., BEE, M., CASTELAIN, M., SCHOUTEETEN, M.L. and ARNAUD, B., Molecular Physics, 1980, (à paraître).
- [5] LEADBETTER, A.J. and LECHNER, R.E., "The Plastic Crystalline State", Ed.J.N. Sherwood, John Wiley and Sons (1979).
- [6] LECHNER, R.E., Solid State Comm., 1972, 10, 1247.
- [7] BEE, M., AMOUREUX, J.P. and LECHNER, R.E., Molecular Physics, 1980, (à paraître).
- [8] DIANOUX, A.J., VOLINO, F. and HERVET, H., Molecular Physics, 1975, 30, 1181.
- [9] HERVET, H., VOLINO, F., DIANOUX, A.J. and LECHNER, R.E., Journal de Physique Letters, 1974, 35, 151.
- [10] BEE, M., AMOUREUX, J.P. and LECHNER, R.E., Molecular Physics, 1980, 39, 4, 945.
- [11] SEARS, V.F., Adv. in Physics, 1975, 24, 1/
- [12] BEE, M. and AMOUREUX, J.P., Molecular Physics, (à paraître).
- [13] BEE, M., AMOUREUX, J.P. and DIANOUX, A.J., Molecular Physics, 1980, (à paraître).

- 91 -



CHAPITRE IV

ETUDE D'UN ÉCHANTILLON MONOCRISTALLIN.

LES SAUTS RÉORIENTATIONNELS DANS L'ADAMANTANE,



Nous allons maintenant décrire de façon détaillée l'étude de l'adamantane $C_{10}H_{16}$ que nous avons effectuée par diffusion incohérente des neutrons. Les expériences ont été menées à deux températures différentes (301 K et 373 K) en utilisant comme échantillon une lame monocristalline. Nous montrerons comment un choix judicieux des orientations du vecteur de diffusion \vec{Q} par rapport aux axes cristallins, ainsi que de son module, nous a permis de distinguer entre plusieurs modèles réorientationnels. Nous avons pu ainsi prouver que pour la gamme de temps accessible à l'appareil, les seules rotations existantes étaient du type C₄(sauts de réorientation de 90° des molécules autour des axes de symétrie d'ordre quatre du réseau cristallin).

Les corrections de diffusion multiple ont été effectuées pour chacune des trois orientations de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Il est intéressant de les comparer à celles qui correspondraient à un échantillon polycristallin.

I) LES RAISONS D'UNE ÉTUDE EN MONOCRISTAL.

L'adamantane, tricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]-décane est le plus simple des hydrocarbures saturés polycycliques. La molécule (figure 1) possède une forme voisine de la sphère et admet la symétrie tétraédrique (Td). Il a été étudié précédemment par un certain nombre de techniques différentes. Des mesures thermodynamiques [1] ont permis de découvrir une transition de phase à 208,6 K et une étude large bande en Résonance Magnétique Nucléaire [2] a montré l'existence d'un désordre moléculaire dans la phase stable à la température ambiante. Des mesures de diffraction de rayons X indiquent pour la phase stable à basse température [3] une maille quadratique à corps centré (groupe spatial $P_{\overline{4}2,C}$) et pour la phase plastique [3,4] un réseau cubique à faces centrées (groupe spatial Fm3m). Récemment, une analyse détaillée utilisant une décomposition des facteurs de structure sur une base de fonctions adaptées à la symétrie (harmoniques cubiques) [5] a permis d'obtenir la probabilité d'orientation moyenne (par rapport au temps) pour une molécule.



FIGURE 1 - La molécule d'adamantane dans l'une de ses deux orientations privilégiées par rapport au réseau cubique. Les carbones sont en blanc et les hydrogènes en noir. Les directions des axes de symétrie d'ordre quatre de la maille cubique sont indiquées par des flèches.

Des informations sur la nature dynamique du désordre orientationnel sont accessibles à la fois par la RMN [6] et la diffusion incohérente des neutrons [7-9]. En particulier, LECHNER a pu mesurer le facteur de structure élastique incohérent, en utilisant un échantillon polycristallin [8]. En comparant ses résultats expérimentaux avec différents modèles susceptibles de décrire la rotation moléculaire, il a pu conclure que les rotations de 90° autour des axes d'ordre guatre du réseau cristallin, ou celles de 180° autour des axes d'ordre deux du type [110], ou les deux à la fois, devaient jouer un rôle prédominant. Il a également pu prouver que si les rotations autour des axes d'ordre trois ou celles de 180° autour des axes d'ordre quatre existent (ensemble ou séparément), il est certain qu'elles n'interviennent pas seules. Comme la symétrie moléculaire se rapproche plus de la symétrie d'ordre quatre autour des axes [100] que d'une symétrie d'ordre deux autour des axes [110], la préférence a été donnée aux rotations C_A . A partir d'un affinement par moindres carrés des spectres expérimentaux par un modèle de sauts réorientationnels de 90° [9], LECHNER a obtenu un temps de correlation $\tau_{\mbox{CA}}$ dont l'évolution avec la température est donnée par la loi d'Arrhénius :

 $\frac{1}{\tau_{C_A}} = 5.2 \ 10^{12} \ \exp(-1350/T) \ s^{-1}$

Cependant il n'est pas possible d'exclure complètement la présence supplémentaire d'autres rotations du groupe du cube. La question de savoir si ces rotations se produisent aussi dans la même échelle de temps pourrait en principe recevoir une réponse par une analyse des spectres de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons par un échantillon de poudre dans le domaine $1.2 < Q < 3 \text{ Å}^{-1}$. Mais ceci nécessiterait une résolution expérimentale de 10 à 20 µeV dans cette gamme de Q, ce qui est impossible avec les spectromètres actuels.

Afin de résoudre le problème, nous avons dès lors appliqué les méthodes suivantes. D'abord une étude poussée a été effectuée en RMN [10] utilisant des solutions solides d'adamantane hydrogéné dans l'adamantane deutérié de façon à séparer les contributions intermoléculaire et intramoléculaire au temps de relaxation spin-réseau T_1 . Parallèlement nous avons effectué une expérience de diffusion quasiélastique incohérente par un échantillon monocristallin. Outre le fait qu'un monocristal peut d'une manière générale fournir plus de renseignements que la poudre, le principal avantage est que les effets qui permettent de distinguer parmi les contributions à l'intensité diffusée des différents types de rotations moléculaires apparaissent déjà pour des modules de Q plus petits que dans le cas de la poudre. Dans ce domaine de Q, la résolution expérimentale nécessaire peut être obtenue avec les appareils existants.

L'objet de ce chapitre est de donner les résultats de cette expérience. Avant de discuter en détail le choix des conditions expérimentales, nous allons étudier les différents modèles susceptibles de décrire de manière appropriée les mouvements de la molécule d'adamantane.

II) LES DIFFÉRENTS MODÈLES DE MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES

Les modèles du type "sauts réorientationnels" décrivent le mouvement d'une molécule sous la forme de librations autour d'un nombre fini d'orientations d'équilibre bien définies, reliées entre elles par symétrie, avec passage d'une position d'équilibre à une autre. Les causes de ces réorientations sont délibérément ignorées et le temps de saut est supposé suffisamment court par rapport au temps de résidence pour qu'elles puissent être considérées comme instantanées. Les librations sont habituellement prises en compte dans le terme de Debye-Waller de sorte que la densité de probabilité d'orientation intervenant dans le calcul de la fonction de diffusion rotationnelle incohérente est une fonction discrète n'ayant de valeur non nulle que pour les orientations d'équilibre de la molécule.

Dans la réalité ces sauts ne sont pas instantanés et à chaque instant, la densité de probabilité d'orientation d'une molécule est une fonction continue de l'orientation. Dans le cas de l'adamantane, une étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X [5] a permis d'obtenir une valeur moyenne $P(\Omega_0)$ (à la fois spatiale et temporelle) de la probabilité d'orientation instantanée sous la forme d'un développement sur une base de fonctions adaptées à la symétrie. Cette valeur moyenne (qui tient compte des librations moléculaires) présente des maxima très aigus, l'amplitude de libration étant inférieure à 10°.

Dans ces conditions, les différences entre les fonctions de diffusion d'un modèle continu [12] et d'un modèle de sauts fondé sur un ensemble d'orientations discrètes situées sur les maxima de la distribution continue et tenant compte des librations par l'intermédiaire d'un facteur de Debye-Waller doivent être faibles.

A) CALCUL DU FACTEUR DE STRUCTURE ELASTIQUE POUR UNE PROBABILITE D'ORIENTATION CONTINUE.

Le facteur de structure élastique incohérent est la limite au temps infini de la fonction de diffusion intermédiaire relative à un proton $I_{inc}^{R}(\vec{Q},t)$ (voir réf. [11] Eq.2.17)

$$a_{o}(\vec{Q}) = I_{inc}^{R}(\vec{Q},\infty) = |\langle \exp(i\vec{Q},\vec{R}) \rangle|^{2}$$
(1)

Les 16 protons des atomes d'hydrogène de la molécule d'adamantane sont répartis en deux couches (4 protons du type CH et 12 protons du type CH₂). Désignons par C_µ($\Omega_{\overrightarrow{R}}$) la densité moyenne de probabilité d'orientation d'un proton appartenant à la couche µ (par rapport aux axes du cristal). Elle peut être développée sur une base d'harmoniques cubiques K_{2m}($\Omega_{\overrightarrow{R}}$) [19,20,5]

$$C_{\mu}(\Omega_{\overrightarrow{R}}) = \Sigma \quad C^{\mu} \quad K \quad (\Omega_{\overrightarrow{R}})$$

$$\lim_{\substack{\ell m \quad \ell m \quad \ell m}} \ell m \quad \ell m \quad (2)$$

avec

$$C_{\ell m}^{\hat{\mu}} = \sum_{m'} A_{mm'}^{\ell} b_{\ell m'}^{\mu}$$
(2-a)





FIGURE 2 - Facteur de structure élastique théorique en fonction de Q. La courbe en tirets correspond au modèle de Frenkel A utilisé ici. La courbe en trait plein (pointillés) est le résultat de l'analyse en harmoniques cubiques (non) corrigée des librations moléculaires (voir référence [5]) en utilisant un facteur de Debye Waller librationel. Les $b_{\ell m}^{\mu}$, sont les coefficients du développement de la densité moyenne de probabilité d'orientation d'un proton par rapport à un système d'axes moléculaires tandis que les termes A_{mm}^{ℓ} , déterminent à l'aide de fonctions adaptées à la symétrie [21,22,23,5] la probabilité d'orientation de la molécule par rapport aux axes cristallins.

En utilisant pour le même terme $exp(i\vec{Q},\vec{R})$ le développement [24]

$$\exp(i\vec{Q}.\vec{R}) = 4\pi \sum_{\ell'm'} j_{\ell'}(QR) i^{\ell'}K_{\ell'm'}(\Omega_{\vec{Q}}) K_{\ell'm'}(\Omega_{\vec{R}})$$

dans le calcul du terme $\langle \exp(i\vec{Q}.\vec{R}) \rangle$ pour un proton de la couche μ

$$\langle \exp(i\vec{Q}.\vec{R}) \rangle = \int C_{\mu}(\Omega_{\vec{R}}) \exp(i\vec{Q}.\vec{R}) d\Omega_{\vec{R}}$$
 (3)

on obtient pour le facteur de structure élastique incohérent

$$a_{0}(\vec{Q}) = \frac{1}{4} [a_{0}^{1}(\vec{Q}) + 3 a_{0}^{2}(\vec{Q})]$$
 (4)

où dans le cas d'un échantillon de poudre : (ρ_{μ} étant le rayon de la couche $\mu)$

$$a_{0}^{\hat{\mu}}(Q) = j_{0}^{2}(Q_{\rho_{\mu}}) + 4\pi \{ [j_{4}(Q_{\rho_{\mu}}) A_{11}^{4}b_{41}^{\mu}]^{2} + [j_{6}(Q_{\rho_{\mu}}) A_{11}^{6}b_{61}^{\mu}]^{2} + [j_{8}(Q_{\rho_{\mu}}) A_{11}^{8}b_{81}^{\mu}]^{2} + [j_{10}(Q_{\rho_{\mu}}) A_{11}^{10} b_{101}^{\mu}]^{2} + \dots \}$$

et dans le cas d'un échantillon monocristallin

$$\sqrt{a_{0}^{\mu}(\vec{Q})} = j_{0}(Q_{\rho_{\mu}}) + 4\pi \{j_{4}(Q_{\rho_{\mu}})A_{11}^{4}b_{41}^{\mu}K_{41}(\Omega_{\vec{Q}}) - j_{6}(Q_{\rho_{\mu}})A_{11}^{6}b_{61}^{\mu}K_{61}(\Omega_{\vec{Q}})
+ j_{8}(Q_{\rho_{\mu}})A_{11}^{8}b_{81}^{\mu}K_{81}(\Omega_{\vec{Q}}) - j_{10}(Q_{\rho_{\mu}})A_{11}^{10}b_{101}^{\mu}K_{101}(\Omega_{\vec{Q}}) + \dots \}$$
(4-b)

L'allure des facteurs de structure élastiques en fonction de \vec{Q} est indiquée sur la figure 2. La partie a) correspond au cas de la

poudre et la partie b) à un vecteur de diffusion \vec{Q} dirigé dans la direction cristallographique [111]. La courbe en tirets correspond au modèle de sauts réorientationnels de 90° autour des axes [100] c'est à dire au modèle de Frenkel. Elle ne tient pas compte de l'effet des librations moléculaires. La courbe en pointillés est le résultat des calculs précédents. Elle utilise les coefficients $b_{\ell m}^{\mu}$ obtenus lors de l'étude de la diffraction des rayons X [5] et tient compte automatiquement des librations. Si on la corrige de ces effets par l'introduction d'un facteur de Debye Waller librationnel (utilisant l'amplitude moyenne de libration obtenue lors de l'étude de la structure) on obtient la courbe en trait plein. Les écarts entre cette courbe et celle tracée en tirets sont surtout dus au fait que le développement en harmoniques cubiques a été limité à un nombre fini de termes. On s'aperçoit que en dessous de $0 \approx 1.2 \text{ Å}^{-1}$ les courbes coïncident pratiquement et que les écarts sont faibles et visibles seulement hors du domaine de Q accessible à notre expérience.

B) CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURE POUR UN MODELE DE SAUTS.

Il est bien connu désormais que la théorie des groupes fournit un moyen élégant de calculer la fonction de diffusion $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ pour les modèles de sauts réorientationnels, lorsqu'on suppose que ces sauts ont lieu autour des axes de symétrie du réseau.

Le groupe des rotations du cube (0) admet cinq représentations irréductibles que nous désignerons par Γ_{μ} ($\Gamma_{\mu}=A_1$, A_2 , E, T_1 , T_2 comme dans la notation des spectroscopistes). A chacune d'entre elles est associée une probabilité de saut $\frac{1}{\tau_{\mu}}$ qui est fonction des temps moyens τ_{C_2} , τ_{C_3} , τ_{C_4} entre deux rotations moléculaires successives pour chacune des quatre classes de rotations du cube, C_2 , C'_2 , C_3 , C_4 . Pour le détail des calculs on se reportera aux références [β], [β] et [13]. Notons simplement que cette théorie associe à toutes les rotations appartenant à une même classe la même probabilité, ce qui suppose en particulier que les moments d'inertie de la molécule autour des axes de rotation correspondants sont égaux. Cette hypothèse peut ne pas être vérifiée en pratique.

,

Pour l'adamantane cette condition est réalisée ; les axes de symétrie de la molécule coïncident avec ceux du réseau cristallin. Les huit rotations de 120° autour des directions du type [111] sont toutes équivalentes entre elles du point de vue de la molécule. Il en va de même pour les rotations autour des autres axes.

A chaque représentation irréductible est associée une probabilité de saut donnée par la relation :

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \Sigma_{\nu} \frac{1}{\tau_{\nu}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu}}{\chi_{\mu}^{E}} \right)$$
(5-a)

où χ^{ν}_{μ} est le caractère de la rotation C_v pour la représentation irréductible μ . E désigne l'opération identité. La somme sur ν porte sur toutes les opérations du groupe.

Les cinq probabilités de saut dans le cas de l'adamantane sont :

$$\frac{1}{\tau_{1}} = 0 \qquad (r_{1} = A_{1})$$

$$\frac{1}{\tau_{2}} = \frac{2}{\tau_{C_{2}}} + \frac{2}{\tau_{C_{2}}} + \frac{2}{\tau_{C_{4}}} (r_{2} = A_{2})$$

$$\frac{1}{\tau_{3}} = \frac{1}{\tau_{C_{2}}} + \frac{3}{2\tau_{C_{3}}} + \frac{1}{\tau_{C_{4}}} (r_{3} = E) \qquad (5-b)$$

$$\frac{1}{\tau_{4}} = \frac{4}{3\tau_{C_{2}}} + \frac{2}{3\tau_{C_{2}}} + \frac{1}{\tau_{C_{3}}} + \frac{4}{3\tau_{C_{4}}} (r_{4} = \tau_{1})$$

$$\frac{1}{\tau_{5}} = \frac{4}{3\tau_{C_{2}}} + \frac{4}{3\tau_{C_{2}}} + \frac{1}{\tau_{C_{3}}} + \frac{2}{3\tau_{C_{4}}} (r_{5} = \tau_{2})$$

L'adamantane ayant 4 protons reliés à un carbone tertiaire (type C-H) et 12 protons liés à un carbone secondaire (type CH₂), les facteurs de structure associés à chacune des 5 représentations irréduc-

Op.	Type CH ₂	Туре СН	Op.	Type CH ₂
E	0	0		$r_6 = 4,429$
c³	$r_1 = 2,486$	0		$r_7 = 2,781$
	$r_2 = 3,698$	$r_1 = 4,250$	C 1	r ₆
	r ₂	r 1	°2	r ₇
	$r_3 = 4,250$	r 1		$r_8 = 5,079$
2	r ₁	0	a Distanti su anti su a ch	$r_9 = 4,763$
- ²	r ₂	r'1		$r_{10} = 1,247$
c3	r ₂	r'1	C4	$r_{11} = 3,481$
	r ₃	r'1		r ₁₁
c ₂	$r_4 = 1,764$	r'i	0	r ₁₀
	$r_5 = 4,923$	rj	c_4^2	r ₁₁
	r5	ri		r ₁₁

TABLEAU I - Distances de sauts des protons (en angströms) sous l'effet des rotations du groupe cubique.

	Proton	du type CH ₂
	a ₀ ¹ (Q)	$\frac{1}{24} \left[1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11} \right]$
	a ¹ ₂ (Q)	$\frac{1}{24} \begin{bmatrix} 1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11} \end{bmatrix}$
	a ¹ ₃ (Q)	$\frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5 \end{bmatrix}$
	a ¹ ₄ (Q)	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} 3 \\ -J_4 - 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 - 2J_{10} - 4J_{11} \end{bmatrix}$
	a ¹ ₅ (Q)	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} 3 \\ -J_4 - 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 + 2J_{10} + 4J_{11} \end{bmatrix}$
L	Proton	du type CH ,
	a ₀ ² (Q)	$\frac{1}{8} [1 + 3J_1' + J_2' + 3J_3']$
	a2(Q)	$\frac{1}{8} [1 + 3J_1' - J_2' - 3J_3']$
	$a_{3}^{2}(Q)$	0
	a42 (Q)	$\frac{3}{8} [1 - J_1' + J_2' - J_3']$
And a second	$a_{5}^{2}(Q)$	$\frac{3}{8} \begin{bmatrix} 1 - J_1' - J_2' + J_3' \end{bmatrix}$

TABLEAU II - Facteurs de structure (pour un proton) pour un échantillon polycristallin $J_i = j_0(Qr_i)$, $J'_i = j_0(Qr'_i)$.

(1)) 100 - 104 -

tibles I doivent être exprimés sous la forme de moyennes pondérées :

$$a_{\mu}(\vec{Q}) = \frac{12}{16} a_{\mu}^{1}(\vec{Q}) + \frac{4}{16} a_{\mu}^{2}(\vec{Q})$$
(6)

avec

$$a_{\mu}^{k}(\vec{Q}) = \frac{1}{n_{k}} \frac{n_{k}}{j=1} \frac{1}{g} \sum_{\nu=1}^{g} x_{\mu}^{E} x_{\nu}^{\nu} e^{-iQ.(R_{j}-R_{j}^{\nu})}$$
(7)

où g est la dimension du groupe et où la somme est prise sur toutes les rotations C_v du groupe. La somme sur j porte sur toutes les n_k positions accessibles à un proton du type k (CH ou CH₂). Elle correspond à la moyenne sur toutes les positions de départ possibles \vec{R}_j pour ce proton au temps t = 0. \vec{R}_j^v est le vecteur de position pour le proton initialement situé en \vec{R}_j après que la rotation C_v ait été appliquée.

Il est évident que la somme sur v et sur j conduit à une expression réelle des facteurs de structure. De sorte que l'équation précédente (7) peut s'écrire :

$$a_{\mu}^{k}(\vec{Q}) = \frac{1}{n_{k}} \frac{n_{k}}{j=1} \frac{1}{g} \sum_{\nu=1}^{n_{k}} \chi_{\mu}^{k} \chi_{\mu}^{\nu} \cos \left[\vec{Q}.(\vec{R}_{j} - \vec{R}_{j}^{\nu})\right]$$
(8)

Dans le cas d'un échantillon polycristallin, l'expression (7) des facteurs de structure doit être moyennée sur toutes les orientations possibles du vecteur de diffusion \vec{Q} . Comme ceci tient compte aussi de la moyenne sur toutes les orientations initiales de la molécule, la première somme dans (7) peut alors être omise. En outre les fonctions exponentielles doivent être remplacées par des fonctions de Bessel sphériques, $j_0(Q, |\vec{R}_j - \vec{R}_j^{\vee}|)$ faisant intervenir uniquement les distances entre les positions atteintes par les protons :

$$a_{\mu}^{k}(Q) = \frac{1}{g} \sum_{\nu=1}^{g} x_{\mu}^{E} x_{\nu}^{\nu} j_{0}(Q, |\vec{R}_{j} - \vec{R}_{j}^{\nu}|)$$
(9)

Dans le cas de l'adamantane ces distances sont indiquées dans le tableau *I*. Elles permettent de calculer les expressions générales



FIGURE 3 - Représentation schématique des réorientations possibles selon les différents modèles.

BUS

,

- 106 -
des facteurs de structure pour une poudre données dans le tableau *II* (voir également [8] et [9]).

En utilisant l'expression appropriée (8) ou (9) des facteurs de structure, la fonction de diffusion rotationnelle

$$S_{\text{inc}}^{R}(\vec{Q},\omega) = \Sigma^{5} \quad a_{\mu}(\vec{Q}) \quad L_{\mu}(\omega)$$
(10)

est obtenue en termes des lorentziennes normalisées :

$$L_{\mu}(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1/\tau_{\mu}}{\left(\frac{1}{\tau_{\mu}}\right)^{2} + \omega^{2}} \quad \text{si} \frac{1}{\tau_{\mu}} \neq 0 \quad (11-\alpha)$$

dont les largeurs en énergie sont déterminées par les probabilités de saut $\frac{1}{\tau_u}$ et

$$L_{\mu}(\omega) = \delta(\omega) \quad \text{si} \frac{1}{\tau_{\mu}} = 0 \qquad (11-b)$$

Si on considère les expressions des probabilités de saut données par les équations (5), il est clair que certaines d'entre elles sont égales à zéro lorsque certaines rotations n'ont pas lieu. Plus précisémment, puisque chacune des probabilités de saut $\frac{1}{\tau_{C_2}}$, $\frac{1}{\tau_{C_2}}$, $\frac{1}{\tau_{C_2}}$ et $\frac{1}{\tau_{C_4}}$ peut être nulle ou non, il y a au total 16 combinaisons différentes possibles. En fait elles peuvent être regroupées en 3 modèles.

1)
$$\frac{1}{\tau_{C_2}} \neq 0$$
 et $\frac{1}{\tau_{C_2}}$, $\frac{1}{\tau_{C_3}}$ et $\frac{1}{\tau_{C_4}}$

tendent vers zéro ou du moins sont beaucoup plus petits que la résolution expérimentale. Les seules rotations existantes sont les rotations de 180° autour des trois axes [100]. Ce modèle (référencé comme le modèle C dans [8] est illustré sur la figure (3-c). Dans ces conditions on obtient la fonction de diffusion rotationnelle

$$S_{\text{inc}}^{R}(\vec{Q},\omega) = \sum_{\mu=1}^{3} a_{\mu}(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{\mu=4}^{5} a_{\mu}(\vec{Q}) L_{\mu}(\omega)$$
(12)

$$= a_{0}(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{\mu=4}^{5} a_{\mu}(\vec{Q}) L_{\mu}(\omega)$$
(13)



FIGURE 4 - Variations des facteurs de structure pour des cas particuliers de la direction du vecteur de diffusion (a) correspond à un échantillon polycristallin (b), (c) et (d) correspondent à \overline{Q} parallèle à [100], [110] et [111] respectivement. Les courbes en traits pleins représentent les facteurs de structure élastiques relatifs aux différents modèles (A, B et C). Les courbes -..., ---, - - représentent respectivement les facteurs de structure $a_2(\overline{Q})$, $a_3(\overline{Q})$, $a_4(\overline{Q})$ et $a_5(\overline{Q})$.



- 109 -

avec pour facteur de structure élastique

$$a_{0}(\vec{Q}) = \sum_{\mu=1}^{3} a_{\mu}(\vec{Q})$$
(14)

2) $\frac{1}{\tau}_{C_3} \neq 0$; $\frac{1}{\tau}_{C_2'}$ et $\frac{1}{\tau}_{C_4}$ tendent tous deux vers zéro ; $\frac{1}{\tau}_{C_2}$ peut étre quelconque (soit nul soit différent de zéro). La molécule peut alors effectuer des rotations C_3 et C_2 . Ce modèle (modèle B) est représenté sur la figure (*3b*). Il conduit au facteur de structure élastique

$$a_0(\vec{Q}) = \sum_{\mu=1}^{2} a_{\mu}(\vec{Q})$$
 (15)

3) Dans tous les autres cas il y a des rotations C₄ et/ou C¹₂ avec ou sans des rotations des autres classes (modèle A figure $3-\alpha$)

$$a_{0}(\vec{Q}) = a_{1}(\vec{Q}) \tag{16}$$

La figure (4-a) montre dans le cas d'un échantillon polycristallin les variations des facteurs de structure élastique et quasiélastiques en fonction du module du vecteur de diffusion Q. Le modèle C diffère fortement des autres. Mais les facteurs de structure élastiques correspondant aux modèles A et B sont presque identiques pour Q < 1 $Å^{-1}$. Ceci est principalement dû à la très faible valeur du facteur de structure $a_2(Q)$ associé à la représentation irréductible r_2 . En outre, quelque soit la valeur de Q, les quatres lorentziennes contribuent toujours à l'intensité diffusée. Ce sont les raisons essentielles pour lesquelles il est si difficile de distinguer entre les différents modèles lors d'une expérience utilisant un échantillon polycristallin. Au contraire, quand on utilise un échantillon monocristallin, l'expression (8) des facteurs de structure fait intervenir des cosinus du produit scalaire de Q par les vecteurs sauts $\vec{R}_j - \vec{R}_j^{\nu}$ et donc ne dépend pas seulement du modèle mais aussi de la direction de \vec{Q} par rapport au cristal. On peut ainsi espérer qu'une expérience de diffusion quasiélastique des neutrons sur un cristal apporte plus de renseignements qu'une expérience sur poudre à la condition toutefois que les conditions expérimentales soient convenablement choisies [26, 27].

III) ÉTUDE DES FACTEURS DE STRUCTURE ; CHOIX DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

A) LES FACTEURS DE STRUCTURE DANS LE CAS D'UN MONOCRISTAL

Les figures (4b), (4c) et (4d) montrent la variation des facteurs de structure élastique et quasiélastiques en fonction de Q pour des vecteurs de diffusion dirigés respectivement suivant les directions [100], [110] et [111] du cristal. On s'aperçoit que les variations d'amplitude sont beaucoup plus prononcées que dans le cas de la poudre (figure 4a). Considérons par exemple $a_5(\vec{Q})$. Lorsque \vec{Q} est orienté dans les directions [100] ou [111], sa valeur est généralement plus grande que celle des autres tout comme dans le cas de la poudre. Mais dans la direction [110], dès que le module du vecteur de diffusion dépasse 1,15 Å⁻¹, la plus grande valeur des facteurs de structure quasiélastique est celle de $a_4(\vec{Q})$.

Un autre aspect intéressant de la variation des facteurs de structure est l'absence de certains d'entre eux dans des directions particulières. Ainsi avec une orientation de \overline{Q} suivant [100] ou [110], $a_2(\overline{Q})$ est rigoureusement égal à zéro de sorte que les facteurs de structure élastiques associés aux modèles A et B sont les mêmes. De la même manière, dans la direction [111], $a_3(\overline{Q}) = 0$ et cette fois ce sont les modèles B et C qui ont des facteurs de structure élastiques identiques. En outre $a_4(\overline{Q})$ est nul dans la direction [100]. C'est une situation tout à fait originale comparativement à la poudre pour laquelle les facteurs de structure élastiques des trois modèles sont toujours différents (à part dans la région des faibles valeurs de Q).

Une analyse uniquement du facteur de structure élastique montre que dans les 3 directions sa valeur pour le modèle A est pratiquement la même que dans le cas de la poudre si on se limite à $|\vec{Q}| < 1,5 \text{ A}^{-1}$. En ce qui concerne le modèle C, lorsque \vec{Q} est suivant [110] la différence est faible par rapport à la poudre, tandis qu'elle est appréciable dans les deux autres orientations : sa valeur est plus grande quand $a_3(\vec{Q})$ contribue fortement à l'intensité diffusée ([100]); elle est plus faible quand $a_3(\vec{Q})$ est égal à zéro ([111]). Il est intéressant de noter que dans ce dernier cas, la différence entre les facteurs de structure élastiques correspondant aux modèles A et B est beaucoup plus accentuée qu'en utilisant un échantillon polycristallin.

En conséquence, il devrait être aisé de distinguer le modèle C des deux autres modèles A et B à partir d'une orientation de \vec{Q} suivant [100] et le modèle A du modèle B à partir d'une orientation de \vec{Q} suivant [111]. Notons aussi quelques valeurs intéressantes de $|\vec{Q}|$, en particulier dans la direction [100] à $|\vec{Q}| = 2,2$ Å⁻¹ où a₃(\vec{Q})= 0 de sorte que les trois modèles A, B et C conduisent au même facteur de structure élastique et où la diffusion quasiélastique est seulement due à la représentation irréductible Γ_5 . Notons aussi que dans cette direction, à $|\vec{Q}| = 1,2$ Å⁻¹, a₃(\vec{Q}) et a₅(\vec{Q}) ont la même valeur.

B) LES PROBLEMES LIES A L'APPAREILLAGE.

Après cette discussion, il apparaît clairement comment il convient de comparer les spectres pris dans différentes directions cristallographiques. Cependant, à cause de la géométrie expérimentale, les vecteurs de diffusion (pour un transfert d'énergie $\hbar\omega$ = 0) correspondant aux différents angles de diffusion étudiés, ne sont pas colinéaires (figure 5a). Aussi est-il impossible d'obtenir dans la même expérience des spectres correspondant à des vecteurs de diffusion de modules différents et dirigés suivant la même direction du réseau réciproque. Dans ces conditions, le long de chacune des directions précédentes nous pouvons lors d'une même expérience choisir seulement une valeur particulière du module de \vec{Q} . Par exemple une valeur intéressante est $|\vec{Q}| = 1,1 \text{ A}^{-1}$. Dans ce cas le facteur de structure élastique est proche de sa valeur minimale (0.025 dans la direction [110] et 0.035 dans la direction [100] pour les deux modèles A et B, 0.01 et 0.10 pour respectivement les modèles A et B dans la direction [111]. Aussi les spectres enregistrés contiendront essentiellement de la diffusion quasiélastique et le fit des largeurs des lorentziennes doit être plus facile.

Evidemment il est fort peu satisfaisant d'obtenir une seule valeur de $\vec{0}$ par expérience. Si on envisage la possibilité de mettre un ensemble de détecteurs dans le plan de diffusion couvrant toute la gamme angulaire offerte (20 < 135°) les questions suivantes se posent

 Comment orienter le cristal autour de la direction cristallographique choisie ([100], [110] ou [111]) c'est à dire quel plan cristallin doit être choisi comme plan de diffusion dans chacun des cas ? Ce problème est étroitement lié aux deux autres :

2) Doit-on utiliser un nouvel échantillon pour chaque nouvelle direction ?

3) Quelle forme (lame, cylindre, ...) doit-on donner à l'échantillon ?

Afin de minimiser les effets de la diffusion multiple, nous avons choisi d'utiliser des lames monocristallines de la plus petite épaisseur possible afin de diminuer au maximum le parcours des neutrons dans l'échantillon. Une autre raison de ce choix est que notre méthode de correction de la diffusion multiple est valable pour un échantillon plat. Un échantillon cylindrique aurait necessité des calculs de simulation du type Monte Carlo. En outre la diffusion multiple aurait été plus grande dans ce cas à moins d'intercaler des épaisseurs d'absorbants ; toutefois ceci aurait présenté des difficultés techniques considérables dans le cas d'un monocristal.

Outre sa faible épaisseur, la lame monocristalline doit avoir une grande surface afin d'utiliser pleinement toute la largeur du faisceau de neutrons pour obtenir des flux suffisants et des temps de mesure raisonnables. L'utilisation d'un échantillon différent pour chaque direction considérée aurait nécessité la croissance de plusieurs gros cristaux car un seul type de lame (entendons par là des lames correspondant à la même orientation) peut être taillé dans le même cristal. Aussi avons nous décidé d'utiliser le même échantillon pour toutes les directions à étudier.

Dès lors nous avons entrepris le calcul numérique suivant pour toute une série de valeurs de la longueur d'onde incidente. Plusieurs coupes de l'échantillon ont été successivement considérées, chacune





FIGURE 5 - Géométrie de l'expérience (a) montre que l'extrêmité de Q (pris à $\omega = 0$) décrit un cercle passant par l'origine du réseau réciproque. (b) représente l'orientation de la lame cristalline. La flèche indique les rotations autour de [110] amenant successivement les axes [001], [111] et [110] dans le plan de diffusion, parallèlement au vecteur Q représenté. d'entre elles parallèle à un plan cristallographique d'indices simples tel que (100), (110) ou (111). Dans tous les cas les orientations à donner à la lame par rapport au faisceau incident ont été déterminées de façon à amener successivement chacune des trois directions précédentes [100], [110] et [111] ou une de leurs équivalentes par symétrie (par exemple [110]) dans le plan de diffusion. Pour chacune des éventualités les variations des facteurs de structure élastique et quasiélastiques ont été calculées en fonction de l'angle de diffusion 20. Nous avons alors étudié soigneusement toutes les courbes obtenues, en ayant à l'esprit les restrictions expérimentales dues à :

 a) l'appareil IN5. L'angle de diffusion 20 ne peut pas être plus grand que 135° et plusieurs petits intervalles angulaires sont interdits dans le domaine accessible en 20.

b) le boitier contenant l'échantillon : ses bords introduisent un angle mort d'environ 15 degrés de chaque côté du plan de la lame.

c) le support de l'échantillon qui ne permet pas de tourner l'échantillon autour de l'axe horizontal déterminé par l'intersection du plan de diffusion avec la lame. Les seules rotations possibles de l'échantillon sont soit autour de l'axe vertical, soit autour de l'axe perpendiculaire à son propre plan.

Nous avons également essayé de respecter les critères suivants : d) utiliser soit une géométrie par transmission ou par réflexion mais non les deux à la fois, ceci non seulement pour tous les angles de diffusion d'une même expérience mais aussi pour toutes les expériences.

e) de travailler avec une longueur d'onde incidente conduisant à la meilleure résolution expérimentale dans le domaine en Q étudié.

f) de diminuer le plus possible le nombre de mesures auxiliaires telles celles de la diffusion du boitier vide ou de l'étalon de vanadium.

Toutes ces considérations et restrictions nous ont conduit à tailler le cristal perpendiculairement à la directiion [110]. Le plan de la lame coïncide alors avec le plan cristallographique (110) qui contient les trois directions [001], [110] et [111]. Ainsi nous avions seulement à tourner l'échantillon dans son propre plan autour de la direction [110] pour amener successivement chacune des trois directions



- 116 -





ci-dessus dans le plan de diffusion (qui est alors respectivement identique à (110), (001) et $(\overline{112})$ (figure 5b).

Cette façon de procéder comportait plusieurs avantages supplémentaires. D'abord la variation de l'angle entre l'échantillon et le faisceau incident était évitée.En second lieu, comme le boitier contenant la lame avait une forme circulaire autour de la direction [110], une seule expérience destinée à mesurer sa diffusion suffisait. De plus, en donnant à la lame une forme circulaire, une seule mesure de référence était nécessaire avec le vanadium.

Dans les trois cas étudiés, en utilisant une longueur d'onde incidente de 10 Å et en prenant un angle de 140° entre l'échantillon et le faisceau incident, le vecteur de diffusion se trouvait dirigé suivant la direction cristallographique choisie ([001], [110] ou [111]) avec un module $|\vec{Q}| = 0.963$ Å pour un angle de diffusion 20 = 100° (figure 5b). La meilleure résolution espérée était de 16 µeV pour une vitesse de rotation des choppers de 15 000 tours/min. La réduction du nombre de mesures auxiliaires permettait d'augmenter le temps de comptage ce qui se révélait nécessaire compte tenu de l'impossibilité d'installer les détecteurs le long d'anneaux de Debye-Scherrer.

C) VARIATIONS EXPERIMENTALES DES FACTEURS DE STRUCTURE

La figure (6a) représente le cas d'un échantillon polycristallin. Les figures (6b), (6c) et (6d) montrent les variations des facteurs de structure élastique et quasiélastiques en fonction de l'angle de diffusion 20, pour les trois orientations de la lame monocristalline. La valeur 20 = 100° indiquée qui correspond à Q en module égal à 0,963 Å⁻¹ est celle pour laquelle le vecteur de diffusion est exactement àligné le long des directions [001], [110] et [111] du réseau cristallin. Les valeurs correspondantes des facteurs de structure sont identiques à celles indiquées sur la figure 4 pour cette valeur particulière de $[\vec{Q}]$.

L'allure générale des courbes de la figure 6 présente peu de différence avec celles de la figure 4, particulièrement dans le cas du plan de diffusion (001) où le facteur de structure quasiélastique $a_2(\vec{Q})$ est toujours nul de sorte que le facteur de structure élastique est le même pour les deux modèles A et B. Cependant, avec (110) comme plan de diffusion, tandis que le facteur de structure $a_2(\vec{Q})$ peut être considéré comme négligeable dans le domaine angulaire étudié, celui relatif à la représentation Γ_{A} contribue légèrement pour les valeurs intermédiaires $(2\theta \simeq 40 \ \text{a} \ 80^\circ)$ et grandes $(2\theta > 115^\circ)$ des angles de diffusion. Les différences les plus importantes s'observent avec (112) comme plan de diffusion. Cette fois la représentation irréductible r, intervient de sorte que les trois facteurs de structure élastiques sont distincts, sauf pour \vec{Q} dirigé suivant [111] où ils sont identiques pour les modèles B et C. On peut remarquer que dans ce plan de diffusion la différence entre les modèles A et B est plus marquée que dans le cas de la poudre. Ceci devrait nous permettre de distinguer facilement entre ces deux modèles. La distinction entre le modèle C et les deux autres peut se faire aisément dans le plan de diffusion (110).

IV) DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE

Un monocristal de 30 mm de diamètre et de 25 cm³ de volume a été fabriqué dans notre laboratoire en utilisant une technique de sublimation décrite dans [25]. Après avoir été orienté au moyen de diagrammes de Laue de façon à avoir un axe de symétrie d'ordre deux dans le plan horizontal et un axe d'ordre quatre vertical (voir figure 5b) le cristal a été coupé verticalement, perpendiculairement à l'axe d'ordre deux précédent en lames parallèles d'épaisseur 1,5 mm. La surface des lames était d'environ 8 cm². Toutes ont été controlées par RX afin de détecter des défauts éventuels dus à la coupe. Aucune d'elles ne présentait de défaut notable et leurs plans coïncidaient avec le plan cristallographique (110). Elles ont alors été amincies jusqu'à une épaisseur de 0,6 mm et controlées une nouvelle fois aux RX en plusieurs points de la surface : aucune désorientation appréciable n'était apparue au polissage.

	20(°)	FWHM (meV)	$ \vec{q} (\hat{A}^{-1})$	20(°)	FWHM(meV)	$ \vec{q} (\hat{A}^{-1})$
1 2	12.7	.01760 .01820	.1388 .1704	14.15	.01790	.155
3 4	24.5 27.5	.01750 .01800	.2664 .2984	26.00	.01775	.282
5 6	30.4 33.5	.01850 .01710	.3291 .3618	31.95	.01780	.345
7 8	54.2 57.0	.01900 .01910	.5719 .5990	55.60	.01905	.585
9 10	60.2 63.4	.01930	.6296	61.80	.01935	.645
11 12 13	69.6 72.7 75.6	.01980 .02000 .02070	.7165 .7441 .7694	72.63	.02017	.743
14 15	82.7 85.7	.02160 .02080	.8294 .8538	84.20	.02120	.842
16 17 - 18	88.8 91.9 94.9	.02100 .02160 .02250	.8783 .9023 .9248	91.87	.02170	.902
19 20 21	97.9 101.1 105.6	.02190 .02240 .02280	.9467 .9694 .9999	101.53	.02237	.972
22 23 24 25	112.7 116.8 119.9 121.8	.02320 .02340 .02300 .02370	1.0450 1.0690 1.0870 1.0970	117.80	.02332	1.075

TABLEAU III

Angles de diffusion, résolution expérimentale et valeurs de Q correspondantes.

Comme les RX ne pouvaient donner qu'une vue locale de l'état des lames, deux d'entre elles furent placées dans un boitier en aluminium et examinées aux neutrons. Les mesures de la largeur des raies de diffraction (111) et (200) ont été faites à Saclay sur H9. Elles ont montré que la mosaïcité était inférieure à 0,6° valeur tout à fait satisfaisante pour notre projet.

Les expériences de diffusion quasiélastique ont été effectuées au réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin sur le spectromètre à temps de vol IN5. Tous les détecteurs ont été installés dans le plan horizontal. Les angles de diffusion et les vecteurs d'onde correspondants $(\hbar\omega = 0)$ sont donnés dans le tableau *III*. Quand on utilise un échantillon polycristallin, on groupe habituellement les détecteurs le long de cercles correspondant au même angle de diffusion, ceci afin d'améliorer la statistique de comptage. Une telle disposition expérimentale était impossible dans notre cas à cause de la nature monocristalline de notre échantillon. Cependant des détecteurs voisins peuvent être associés dans la limite de la résolution angulaire (jusqu'à ±5° en 20 comme on peut en juger à partir de la figure 6). Toutefois, afin d'éviter la perte d'un angle quelconque en cas de défaillance accidentelle de l'un des détecteurs, nous avons préféré recueillir séparemment les signaux issus de chacun d'entre eux et regrouper numériquement les résultats après l'expérience comme il est indiqué dans le tableau III.

Deux séries de mesures ont été effectuées, une à température ambiante et l'autre à 373 K. La stabilité de température était $\pm 1^{\circ}$ C. En utilisant une longueur d'onde incidente de 10,01 Å, aucun pic de Bragg n'est apparu dans le domaine angulaire expérimental. Le tableau *III* indique la résolution expérimentale en énergie pour les différentes valeurs des angles de diffusion, pour une vitesse de rotation des choppers des 15 000 tours/mn. Sa variation de 18 µeV pour les petits angles de diffusion à 23 µeV pour les plus grands est principalement due à l'angle de la lame avec le faisceau incident. La différence de parcours pour les neutrons passant au travers de l'échantillon au voisinage des bords par rapport à ceux passant au centre (voir figure 7*a*)

$$\Delta \ell = \frac{a}{2} \cos(\pi - \alpha) + \cos(\alpha - 2\theta)$$
(17)





augmente avec l'angle de diffusion. Elle introduit sur les spectres en énergie un élargissement supplémentaire

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta \ell}{\ell}$$
(18)

La figure (7b) montre l'écart apparent en énergie calculé à partir de l'équation (18) ainsi que l'écart entre la résolution expérimentale et sa valeur minimale.

Après avoir été corrigé de l'absorption et de l'auto-atténuation, de la diffusion du boitier et de l'efficacité des détecteurs à partir d'une mesure de référence faite sur le vanadium, les spectres mesurés en temps de vol ont été transformés en $S(\theta,\omega)$. Pour pouvoir être comparés aux différents modèles, ils avaient encore à être corrigés de la diffusion multiple.

V) LA DIFFUSION MULTIPLE

La figure (8a) représente le facteur de transmission $H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$ pour la diffusion d'ordre deux en fonction de l'angle de diffusion 20 pour un échantillon cristallin. L'épaisseur est de 0,7 mm et l'angle φ_0 entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon est égal à 50°. Cette transmission dépend fortement de la direction de la diffusion intermédiaire (premier ordre) repérée par l'angle φ_1 . Elle est maximale pour 20 = 50° ce qui correspond à un vecteur d'onde final perpendiculaire à l'échantillon. Evidemment dans tous les cas, elle est égale à zéro pour 20 = 140° ce qui correspond à une direction finale de diffusion dans le plan de l'échantillon.

La courbe représentant $H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$ en fonction de φ_1 (figure 8b) montre que pour la diffusion d'ordre deux, les neutrons qui contribuent la plus sont ceux qui ont été diffusés une première fois dans le plan de l'échantillon. On peut voir d'après les équations (II-35) et (II-41) que le calcul des facteurs de structure généralisés $B_{uv}(\vec{Q})$ et $C_{uvp}(\vec{Q})$



FIGURE 8 - Facteur de transmission pour la diffusion d'ordre deux (a) en fonction de l'angle de diffusion 2Θ et (b) en fonction de la direction de la diffusion intermédiaire (ordre un).



FIGURE 9 - Rapport de la diffusion d'ordre un à la diffusion totale en fonction du transfert d'énergie $\hbar\omega$. Les angles sont les mêmes que dans la figure 8. Le trait plein représente le résultat du calcul et les points et les triangles ont été obtenus par la méthode de Monte Carlo.

fait intervenir des intégrations sur toutes les directions possibles des diffusions intermédiaires. Cependant le maxima très aigu de $H_2(\varphi_0\varphi_1\varphi)$ observé sur la figure Bb montre qu'il s'agit principalement d'une somme dans le plan de l'échantillon (110) qui contient les trois directions [001], [110] et [111]. On peut dès lors prédire que la diffusion multiple apparaissant dans chacun des trois cas d'orientation de la lame monocristalline sera très semblable à ce qu'on obtiendrait avec une poudre.

A) CAS DE LA POUDRE. COMPARAISON AVEC LA METHODE DE MONTE CARLO.

A partir des temps de corrélation de la référence [9] nous avons calculé la diffusion multiple que l'on obtiendrait dans le cas d'un échantillon polycristallin ayant exactement la même épaisseur que notre lame, pour des conditions expérimentales absolument identiques aux nôtres (même orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident, même énergie incidente, mêmes angles de diffusion). Nous nous sommes limités à la diffusion du troisième ordre. Parallèlement nous avons effectué une évaluation de cette diffusion multiple par la méthode de simulation. La comparaison est faite sur la figure 9 où on a représenté le rapport de la diffusion du premier ordre à la diffusion totale, en fonction du transfert d'énergie. Les intensités ont été calculées sans les convoluer avec la fonction d'appareil. L'accord entre les deux méthodes est tout à fait satisfaisant même pour les grandes valeurs de transfert d'énergie. Ceci nous permet d'être assuré que quelque soit la méthode, la correction de diffusion multiple est correctement évaluée même aux grands transferts d'énergie. Ceci est d'une grande importance compte tenu de l'important élargissement des spectres expérimentaux (0,150 meV à 373 K).

B) CAS DU MONOCRISTAL.

A partir du développement de la fonction de diffusion rotationnelle effective $S_{eff}^{R}(\vec{Q},\omega)$ en fonction de facteurs de structure généralisés, la part de l'intensité des spectres observés qui résulte de la diffusion multiple peut aisément être séparée entre les diverses contributions du d'énergie à deux températures (trait plein : 373 K et tirets : 301 K). en pointillés sépare la partie purement élastique. La courbe en tirets correspond à la contribution quasiél-quasiél. (d) montre le rapport de FIGURE 10 - (a), (b) et (c) représentent la diffusion d'ordre deux (trait plein) pour différents angles et différentes températures. La courbe la diffusion d'ordre deux sur la somme des diffusions d'ordre deux et trois en fonction de l'angle de diffusion 20 pour différents transferts



- 126 -

type élas-élas, élas-quasiél, quasiél-quasiél, élas-élas-élas-, etc ... Les figures 10a, 10b et 10c montrent cette séparation pour la diffusion d'ordre deux. On voit que les différents termes sont de même importance. La forme de la contribution élas-élas est celle de la fonction d'appareil. La largeur de la contribution des processus du type élas-quasiél est pratiquement la même que celle de la diffusion d'ordre un tandis que celle de l'intensité résultant des processus quasiél-quasiél est environ deux fois plus importante, conduisant ainsi à un élargissement supplémentaire des spectres observés.

La figure *11* représente l'évaluation de la diffusion multiple pour le même angle de diffusion et deux orientations différentes de la lame (courbes en trait plein). Les points expérimentaux correspondant à la diffusion totale y sont reportés permettant ainsi de juger de l'importance de la correction à apporter.

Il est également intéressant de remarquer que, sauf pour la partie purement élastique, l'allure générale de la diffusion multiple est très voisine pour les trois orientations de la lame, comme nous l'avions suggéré précédemment. Ceci peut se voir plus aisément sur la figure 12 qui représente le rapport de la diffusion d'ordre un sur la diffusion totale. Les valeurs sont peu différentes et proviennent essentiellement de la diffusion d'ordre un elle-même. En fait ce résultat que nous avons obtenu après avoir effectué les affinements, nous aurait autorisé à utiliser les calculs effectués pour la poudre comme une approximation dans une première approche du problème. Toutefois nous pensons qu'il s'agit d'un cas particulier dont l'origine est liée principalement à la maille cubique et aussi au choix de l'orientation cristalline de la lame.

La figure 10 montre le rapport de la diffusion d'ordre deux sur la somme des ordres deux et trois. On peut remarquer que la diffusion d'ordre trois n'est pas négligeable (environ 10% de la diffusion multiple au voisinage de ω = 0 et 30% dans les ailes des spectres). Nous n'avons pas effectué de calculs pour l'ordre quatre mais il en a toutefois été tenu compte dans l'affinement, en supposant pour le rapport S₃/S₃+S₄ les



FIGURE 11 - Evaluation de la diffusion multiple pour le même angle et deux orientations de la lame (trait plein). Les points représentent la diffusion totale expérimentalement mesurée.



FIGURE 12 - Rapport des flux d'ordre un et total observés (convolués avec la fonction d'appareil) pour la poudre (pointillés) et deux orientations de la lame. Les carrés correspondent à [001] dans le plan de diffusion et les points à (110).

mêmes valeurs que pour S_2/S_2+S_3 .

VI) ANALYSE DES DONNEES ET DISCUSSION,

Les données recueillies au moyen des 25 détecteurs ont été rassemblées comme il est indiqué dans le tableau *III* et comparées par une méthode de moindres carrés à la fonction de diffusion calculée à partir de la méthode du chapitre *II* et convoluée avec la résolution expérimentale. Le terme inélastique apparaissant dans l'équation *I*-8 a été pris en compte au moyen d'un développement à un phonon calculé à partir d'une densité d'états de Debye (voir annexe *I*-A).

A) VALIDITE DU MODELE A

Avant de discuter en détail la procédure d'affinement, commençons par examiner les spectres correspondant à $2\theta = 91,87^{\circ}$ et $2\theta = 117,8^{\circ}$ pour les plans de diffusion respectifs (001) et (II2). Ces spectres sont représentés sur les figures 13c et 14d. Ceci va nous permettre de faire tout de suite la preuve de la validité du modèle A. Dans le premier cas, les deux modèles A et B ont le même facteur de structure élastique, environ égal à 0,1 pour $2\theta = 91,87^{\circ}$ (voir figure 6c). La composante élastique relativement importante $(I_{el}/(I_{el}+I_{qel})) \approx 0,1)$ se remarque facilement sur le spectre de la figure 13c. Dans le second cas la valeur du facteur de structure élastique est égale à 0,01 pour le modèle A et 0,09 pour le modèle B (voir figure 6d). Un simple coup d'oeil à la forme du spectre (figure 14d) montre clairement que la proportion d'intensité diffusée purement élastique est bien plus proche de 0,01 que de 0,09. Ceci confirme la validité du modèle A et ainsi les conclusions de la référence [β].

Dans ce chapitre nous voulons aller plus loin que ces conclusions. Notre but est de déterminer sans ambiguité laquelle des 16 combinaisons possibles des rotations du cube mentionnées au *SII* décrit le mieux les







1 1		1	1	après réf. [8]		Fuelu	Combinaison
^τ c ₂	^τ c' ₂	^τ c ₃	^τ c ₄	possible	impossible	cette étude	appartenant au modèle
x	×	×	×	×		×	A
X	×	х	0	х		×	A
X	×	0	x	х		×	A
x	0	х	х	ʻ x		×	A
0	×	х	х	×		×	A
х	х	0	0	х		×	A
×	0	×	0		х	x	В
×	0	Ο.	x	х		х	А
0	х	×	0	x		х	A
0	×	0	×	х		х	A
0	0	×	X	x		x	А
×	0	0	0		х	x	С
0	x	0	0	X		х	A
0	0	х	0		х	X	В
0	0	0	х	х			A .
0	0	0	0	-	х	X	Pas de rotations

TABLEAU IV - Combinaisons des probabilités de sauts pour les rotations autour des axes de symétrie du cube.

- 132 -

mouvements moléculaires de l'adamantane. (Remarquons que 12 de ces combinaisons font partie du modèle A ; voir le tableau *IV*). Dans ce but nous avons appliqué la procédure d'affinement suivante, en commençant avec les spectres enregistrés à 373 K.

B) PRINCIPE DE LA METHODE D'AFFINEMENT.

Il est clair que le cas le plus général fait intervenir à priori les quatre temps de corrélation $\tau_{C'_2}$, τ_{C_2} , τ_{C_3} et τ_{C_4} comme paramètres d'affinement. Afin de réduire le nombre de ces paramètres, examinons les expressions des temps de corrélation données par les équations (5). Si on considère une orientation de la lame monocristalline pour laquelle la représentation irréductible Γ_2 ne contribue pas à l'intensité diffusée (par exemple pour les plans de diffusion (110) ou (001), nous pouvons écrire les temps de corrélation $\frac{1}{\tau_{11}}$ ($\mu \neq 2$) sous la forme suivante

$$\frac{1}{\tau_3} = \left(\frac{1}{\tau_{C_2'}} + \frac{2}{\tau_{C_2}}\right) + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{\tau_{C_3}} - \frac{8}{3\tau_{C_2}}\right) + \left(\frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{2}{\tau_{C_2}}\right) = \frac{1}{\tau_2'} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_4}$$
(19-a)

$$\frac{1}{\tau_4} = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_2}} + \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) + \left(\frac{1}{\tau_{C_3}} - \frac{8}{3\tau_{C_2}} \right) + \frac{4}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} + \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\tau_4}$$
(19-b)

$$\frac{1}{\tau_5} = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_2'}} + \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) + \left(\frac{1}{\tau_{C_3}} - \frac{8}{3\tau_{C_2}} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\tau_2'} + \frac{1}{\tau_3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\tau_4}$$

(19-c)

Nous n'avons plus désormais que 3 paramètres d'affinement $\frac{1}{T_2}$, $\frac{1}{T_3}$ et $\frac{1}{T_4}$. En outre, si on suppose une contribution très faible de la

représentation irréductible Γ_4 (par exemple avec le plan de diffusion (110)) on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_3} = \left(\frac{1}{\tau_{C_2'}} + \frac{2}{\tau_{C_2}}\right) + \left(\frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{3}{2\tau_{C_3}} - \frac{2}{\tau_{C_2}}\right) = \frac{1}{\tau_2'} + \left(\frac{3}{2\tau_3} + \frac{1}{\tau_4}\right) = \frac{1}{\tau_2'} + \frac{1}{\tau_4'}$$
(20-a)

$$\frac{1}{\tau_5} = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_2'}} + \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{3}{2\tau_{C_3}} - \frac{2}{\tau_{C_2}} \right) = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\tau_2'} + \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2\tau_3} + \frac{1}{\tau_4} \right)$$

$$=\frac{4}{3}\cdot\frac{1}{T_{2}'}+\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{T_{4}'}$$
(20-b)

Ceci nous conduit à deux temps de corrélation T'_2 et T'_4 .

C) ELIMINATION DES ROTATIONS C2 ET C2

Un affinement a été effectué pour cette orientation de l'échantillon (avec (110) comme plan de diffusion), en ne gardant que les spectres correspondant à une valeur négligeable de $a_4(\vec{Q})$ c'est à dire pour $2\theta < 35^\circ$ ou $2\theta > 85^\circ$ (voir la figure δb). Considérant le résultat de l'affinement, trois cas étaient possibles :

a) $\frac{1}{T_2^{\prime}} \neq 0$ et $\frac{1}{T_4^{\prime}} \neq 0$. Alors les différentes réorientations peuvent

toutes exister et une distinction est impossible ici.

b) $\frac{1}{T'_2} = 0$ et $\frac{1}{T'_4} \neq 0$. Dans ce cas, puisque les temps de corrélation sont des valeurs essentiellement positives ou nulles, nous avons $\frac{1}{{}^{\tau}C'_2} = \frac{1}{{}^{\tau}C_2} = 0$. On obtient alors $\frac{1}{T'_4} = \frac{1}{{}^{\tau}C_4} + \frac{3}{{}^{2\tau}C_3}$ et on est conduit à trois cas possibles c'est à dire à l'existence ou de rotations C_3 , ou de rotation C_4 , ou encore des deux à la fois. $C) = \frac{1}{T} \neq 0$ et $\frac{1}{T} = 0$. Ce cas est analogue à a)

c)
$$\frac{1}{T'_2} \neq 0$$
 et $\frac{1}{T'_4} = 0$. Ce cas est analogue à a)

- 135 -

Tous les affinements que nous avons effectués, à partir de valeurs initiales du couple de paramètres $(\frac{1}{T'_2}, \frac{1}{T'_4})$ couvrant l'intervalle complet compris entre les deux cas extrêmes $(\frac{1}{T'_2}, \frac{1}{T'_4}, 0)$ et $(0, \frac{1}{T'_4})$ nous ont conduit au cas b) précédent. Plus précisément, nous avons obtenu :

$$\frac{1}{T_2'} \approx 0$$
 $\frac{1}{T_4'} = 0,0897 \text{ meV}$ facteur de reliabilité R = 5,4 %

Seul le cas limite $(\frac{1}{T_2^{\prime}}, 0)$ nous a donné un autre minimum $(\frac{1}{T_2^{\prime}}, 0,0577 \text{ meV}, T_2^{\prime})$

 $\frac{1}{T_4} \approx 0$) mais avec une mauvaise reliabilité (R = 9,5 %). Aussi avons $\frac{1}{T_4} \approx 0$) mais avec une mauvaise reliabilité (R = 9,5 %). Aussi avons nous soupçonné l'apparition d'un faux minimum, dû au choix particulier des valeurs de départ des paramètres. Pour confirmer cette hypothèse, sur la base des équations (19) un affinement a été effectué pour les spectres correspondant au plan de diffusion (001). Pour cette orientation de la lame, la représentation Γ_2 n'intervient pas. Par contre la contribution de Γ_4 est appréciable. Le paramètre $\frac{1}{T_2}$ a été $\frac{1}{6}$ ixié à sa valeur obtenue à partir du fit pour le plan (110) avec le couple initial de paramètres ($\frac{1}{T_4}$, 0) et nous avons affiné les deux derniers paramètres $\frac{1}{T_3}$ et $\frac{1}{T_4}$. Le résultat fut $\frac{1}{T_3} \approx \frac{1}{T_4} \approx 0$, correspondant à l'existence des avec un facteur de reliabilité aussi mauvais (R = 9,7 %). Finalement une simple comparaison des spectres expérimentaux recueillis pour le plan de diffusion ($\overline{112}$) avec l'intensité diffusée calculée en utilisant les valeurs précédentes montrait de tels désaccords que cet ensemble de valeurs a pu être définitivement écarté.

D) ELIMINATION DES C3

Afin de lever la dernière incertitude (rotations C_3 et/ou C_4), nous avons entrepris un autre affinement pour tous les spectres obtenus avec le plan de diffusion (001). En se souvenant que $\frac{1}{\tau_{C_1}} = \frac{1}{\tau_{C_2}} = 0$ On peut écrire pour les temps de corrélation :

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_4'}$$
(21-a)

$$\frac{1}{r_4} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{r_4'} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{r_{C_4}}$$
(21-b)

$$\frac{1}{\tau_5} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\tau_4'}$$
(21-c)

Le temps de corrélation $\frac{1}{T_4}$ a été *fixé* à sa valeur précédente (0,0897 meV) et nous avons affiné seulement le paramètre $\frac{1}{\tau_{C_4}}$, partant de différentes valeurs initiales comprises entre 0 et $\frac{1}{T_4}$. Le premier cas $\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0$ correspond aux rotations C_3 seules tandis que l'autre cas extrême $\frac{1}{\tau_{C_4}} = \frac{1}{T_4}$ indique l'existence des rotations C_4 seulement, Il est intéressant de remarquer que toute solution $\frac{1}{\tau_{C_4}} \neq 0$ conduit à un modèle du type A alors que la solution $\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0$ appartient au modèle B (voir chapitre *II*). Tous les affinements ont conduit à l'existence de rotations C_4 seules à part pour la valeur initiale particulière $\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0$ (avec $\frac{1}{T_4}$ variable) qui a convergé vers des rotations C_3 avec un temps de corrélation $\frac{1}{\tau_{C_3}} = 0,0679$ meV. Mais dans ce cas, le mauvais facteur de reliabilité obtenu (R = 7,8%) nous a amené à croire à un faux minimum.

La différence entre le modèle des rotations C_3 et celui des rotations C_4 est particulièrement importante avec ($\overline{112}$) comme plan de diffusion. La représentation irréductible Γ_4 contribue fortement à l'intensité diffusée alors que le facteur de structure $a_3(\overline{0})$ associé à Γ_3 est presque négligeable. Un affinement avec les rotations C_4 seules nous a conduit à un facteur de reliabilité R = 6,1 % et $\frac{1}{\tau}C_4$ = 0,0849 meV tandis que les rotations C_3 seules donnaient R = 7,9 % et $\frac{1}{\tau_{C_3}} = 0,0704$ meV. La différence relativement faible est due principalement au fait que dans le second cas le facteur de Debye Waller était libre de varier. Comme dans cette orientation de la lame le facteur de structure élastique relatif au modèle B est plus grand que celui relatif au modèle A, la valeur obtenue pour le facteur de Debye Waller à partir d'un affinement avec les rotations C_3 est trop grande pour avoir un quelconque sens physique ($\langle u^2 \rangle \approx 0,38$ Å²). Finalement un affinement avec les rotations C_3 en gardant $\langle u^2 \rangle$ fixé à la valeur obtenue par l'affinement avec les rotations C_4 nous a conduit à un mauvais facteur de reliabilité (R > 9%), les principaux écarts entre l'intensité diffusée calculée et les spectres expérimentaux étant pour le pic élastique. En fait ce modèle des rotations C_3 seules avait déjà été complètement éliminé (voir référence [8] et le paragraphe A précédent).

En dernier lieu, la valeur obtenue pour $\frac{1}{\tau_{C_4}}$ à partir d'un fit sur les trois orientations simultanément ($\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0,0879$ meV) est en parfait accord avec celles déduites des affinements individuels. Par contre, dans le cas du modèle des rotations C₃ les valeurs obtenues pour $\frac{1}{\tau_{C_3}}$ différent de façon sensible entre les différents affinements.

Ensuite le modèle des rotations C_4 , affiné sur les spectres obtenus à 301 K a donné $\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0,0359$ meV et, supposant une loi d'Arrhénius, nous obtenons à partir des résultats des deux températures :

$$\frac{1}{\tau_{C_4}}$$
 = 5,6 10¹² exp(-1397/T) s⁻¹

E) CONCLUSION

L'énergie d'activation est en parfait accord avec celle donnée dans la référence [g]. Les légères différences entre les temps de

corrélation (environ 6%) ont pour principale origine le fait que les spectres de [9] n'étaient pas corrigés de la diffusion multiple.

En utilisant des harmoniques adaptées à la symétrie, le temps de relaxation spin réseau T_1 obtenu en RMN peut s'écrire en fonction des temps de corrélations correspondant aux rotations autour des axes du réseau [18]

$$T_1^{-1}(intra) = A \left[L_4(\omega_0) + 4L_4(2\omega_0) \right] + B \left[L_3(\omega_0) + 4L_3(2\omega_0) \right]$$
(28)

Les coefficients A et B dépendent des vibrations moléculaires et des distances entre les positions d'équilibre des protons. Les définitions de L_4 et L_3 sont les mêmes que dans les équations (11) et (5).

Ainsi une mesure de T₁ ne permet pas de conclure sur la nature du mouvement moléculaire mais les valeurs de T₁ calculées à partir des temps de corrélation obtenus par les expériences de diffusion neutronique peuvent être comparés aux valeurs mesurées. En utilisant le modèle des rotations C₄ et la valeur $\frac{1}{\tau_{C_4}} = 0,036$ meV nous trouvons T₁(intra) = 1,90 s. Cette valeur est en accord avec le résultat de l'expérience de RMN (T₁(intra) = 1,72 ± 0,15 s).

La diffusion quasiélastique incohérente des neutrons par des échantillons monocristallins se révèle être une technique précise et fiable pour déterminer les temps de corrélation dans les cristaux plastiques à la condition toutefois que :

a) les variations des facteurs de structure soient étudiées soigneusement afin de déterminer le domaine des vecteurs de diffusion le plus intéressant.

b) la forme et l'orientation de l'échantillon cristallin soient choisis de façon convenable ainsi que la géométrie expérimentale.

c) toutes les informations supplémentaires reliées à l'anisotropie du monocristal soient pleinement utilisées. - 139 -

REFERENCES

[1]	CHANG, S.S. and WESTRUM, E.F., J.Phys.Chem., <u>64</u> , 1547.
[2]	Mc CALL, D.W. and DOUGLASS, D.C., 1960, J.Chem.Phys., 33, 3, 777.
[3]	NORDMAN, C.E. and SCHMITKONS, D.L., 1965, Acta Cryst., 18, 764.
[4]	AMOUREUX, J.P., BEE, M. and DAMIEN, J.C., 1980, Acta Cryst. (à paraître)
[5]	AMOUREUX, J.P. and BEE, M., 1980, Acta Cryst. (à paraître).
[6]	RESING, H.A., 1969, Mol.Cryst., <u>9</u> , 101.
[7]	STOCKMEYER, R. and STILLER, H., 1968, Phys.Stat.Sol., 27, 269.
[8]	LECHNER, R.E. and HEIDEMANN, A., 1976, Commun. on Phys., 1, 7, 213.
[9]	LECHNER, R.E., in Proc.Conf.Neutron Scatt., Gatlinburg, June 1976, p310, Natl.Techn.Information Service, U.S.Dept. of Commerce, Sprinfield, Virginia 22161 (1976).
[10]	AMOUREUX, J.P., BEE, M. and VIRLET, J., 1980, Mol. Physics (à paraître).
[11]	LEADBETTER, A.J. and LECHNER, R.E., in "The Plastic Crystalline State" Ed.J.N.Sherwood, John Wiley and Sons (1979).
[12]	DE RAEDT, B. and MICHEL, K.H., 1979, B19, 2, 767.
[13]	THIBAUDIER, C. and VOLINO, F., Mol.Physics, 1973, 26, 1281.
[14]	BEE, M. and AMOUREUX, J.P., 1980,Mol.Physics (à paraître).

[15] SEARS, V.F., Adv. in Physics, 1975, 24, 1.

•

- [16] BEE, M., AMOUREUX, J.P. and LECHNER, R.E., 1980, Mol. Physics (à paraître).
- [17] JOHNSON, M.W., UKAEA Harwell Report, 1974, AERE-R.7682.
- [18] VIRLET, J., Communication personnelle.
- [19] ALTMANN, S.L. and CRACKNELL, A.P., 1965, Rev.Mod.Phys., 37, 19.
- [20] LAGE, F.C. von der and BETHE, H.A., 1947, Phys.rev., 71, 61.
- [21] PRESS, W. and HULLER, A., 1973, Acta Cryst., A29, 252.
- [22] SEYMOUR, R.S. and PRYOR, A.W., 1970, Acta Cryst., B26, 1487.
- [23] MORE, M., LEFEBVRE, J. and FOURET, R., 1977, Acta Cryst., B33,3862.
- [24] SEARS, V.F., 1966, Can.J.Phys., 44, 1279 ibidem 45, 237.
- [25] DAMIEN, J.C., 1978, Thèse, Univers. Lille I.
- [26] TOPLER, J., RICHTER, D.R. and SPRINGER, T., 1978, J.Chem.Phys., 69, 3170.
- [27] RUSH, J.J., DE GRAAF, L.A. and LIVINGSTON, R.C., 1973, J.Chem.Phys., 58, 3439.

CHAPITRE V

RÉORIENTATIONS AUTOUR D'AXES CRISTALLINS ET D'AXES MOLÉCULAIRES, LES DÉRIVÉS DE L'ADAMANTANE,
Le cyanoadamantane n'est pas le seul dérivé de l'adamantane que nous ayons étudié. En fait, nous avons entrepris l'étude de toute une série d'autres dérivés avec l'idée fondamentale de comparer l'influence sur les mouvements moléculaires d'encombrements stériques différents.

Parmi ceux-ci, les dérivés halogénés de l'adamantane (obtenus en remplaçant l'hydrogène d'un atome tertiaire par un atome d'halogène) fournissent une série de molécules de même symétrie C_{3v} mais où l'encombrement stérique croît avec le numéro atomique. Le tableau I indique les rayons de Van der Waals des différents halogènes. Les résultats de leur étude seront intéressants à comparer avec ceux obtenus sur le cyanoadamantane qui, de par son groupe $-C \equiv N$, nous fournit un exemple de radical long et étroit.

Il peut être également intéressant d'étudier l'influence de la position du groupement sur la molécule. L'adamantane $C_{10}H_{14}O$ avec son atome d'oxygène remplaçant les deux hydrogènes d'un carbone secondaire est un excellent exemple de molécule de symétrie C_{2v} ; le rayon de Van der Waals de l'oxygène étant voisin de celui du fluor, la comparaison avec le fluoroadamantane sera très intéréssante.

Le champ d'investigation offert aux expériences est vaste et intéresse de nombreuses techniques : études calorimétriques, diffraction et diffusion des RX , relaxation diélectrique, résonance magnétique nucléaire, etc ... La diffusion quasiélastique incohérente des neutrons y trouve également sa part pour l'étude des phénomènes dont la fréquence se situe entre 10^{10} et 10^{12} Hz.

De nombreux problèmes apparaissent :

- Evolution avec la masse moléculaire de la température de transition La température de fusion diminue régulièrement avec le numéro atomique.

- Existence d'une phase intermédiaire (désordonnée) de 279 K à 310,5 K pour le bromoadamantane.

- Plus la masse du substituant augmente, plus le centre de gravité de la molécule s'écarte du barycentre des carbones tertiaires et plus, au cours des réorientations, le couplage translation-rotation augmente.

Substituant	rayon	T _{t1}	∆H _t 1	T _{t2}	^{∆H} t ₂	T _{Fus}	∆H _{fus}
	(Å)	(°K)	kJ/mole	(°K)	kJ/mole	(°K)	kJ/mole
aucun	-	53	-	210	3.38	512	
F	1.35	1 -1	-	221,6	1.50	525	
0	1.4	-	-	178	4.85	529	
Ce	1.80	-	-	244	6.01	442.5	4.87
Br	1.95	279	0,88	310,5	6.93	396	3.83
I.	2.15	_ 1	Cas	211	2.14	347	10.22
CN	1,5(N)	-	-	228	1.02	458	

TABLEAU I - Rayon atomique du substituant, température et enthalpie de transition et de fusion des dérivés de l'adamantane.



FIGURE 1 - Molécules de fluoroadamantane (a) et d'adamantanone (b).

Nous rapportons dans ce chapitre les premiers résultats de quelques expériences de diffusion inélastique. Nous comptons reprendre ces expériences de façon plus détaillée par la suite, en choisissant les conditions expérimentales les mieux adaptées et en utilisant éventuellement des monocristaux. Nous commencerons par le cas de deux molécules ayant des substituants de même encombrement stérique mais des symétries différentes : le fluoroadamantane et l'adamantanone. Ceci nous fournira un exemple de fonction de diffusion rotationnelle pour un modèle à deux mouvements : rotations autour de l'axe moléculaire et rotations autour de l'axe cristallin.

I) UN EXEMPLE DE MODÈLE A DEUX MOUVEMENTS : LE FLUOROADAMANTANE ET L'ADAMANTANONE

Le fluoroadamantane $C_{10}H_{15}F$ (figure 1a) et l'adamantanone $C_{10}H_{14}O$ (figure 1b) s'obtiennent à partir de l'adamantane $C_{10}H_{16}$ en remplaçant respectivement l'hydrogène d'un des carbones tertiaires par un atome de fluor ou les deux hydrogènes d'un des carbones secondaires par un atome d'oxygène. Tous deux présentent avant la fusion une phase plastique dans un domaine de température assez large. Celle du fluoro-adamantane s'étend de 221,6°K à 525°K tandis que celle de l'adamantanone est comprise entre 178°K et 529°K [1]. L'étendue de ces phases plastiques est donc comparable à celle de l'adamantane (T_T = 210°K, T_F = 552°K).

Les déterminations des structures cristallines effectuées à la température ambiante [2] indiquent pour ces deux composés une maille cubique à faces centrées de symétrie Fm3m, avec 4 molécules par maille et les paramètres respectifs a = 9,54 Å pour le fluoroadamantane et a = 9,52 Å pour l'adamantanone. Compte tenu des symétries respectives C_{3V} et C_{2V} de ces molécules, une telle structure n'est possible que si dans chacun des cas la molécule peut occuper plusieurs positions d'équilibre dans la maille cristalline. Plus précisément la molécule de fluoroadamantane peut occuper 8 positions discernables qui correspondent chacune à l'orientation de la liaison C-F suivant une des directions [111] du réseau cristallin. Celle de l'adamantanone peut s'orienter











dans 12 directions : la liaison C=0 étant dirigée suivant les axes [100] du réseau, deux positions sont possibles à 90° l'une de l'autre. En se reportant aux figures 2a et 2b on peut remarquer que les positions d'équilibre accessibles aux atomes d'hydrogène sont dans les deux cas les mêmes que pour l'adamantane (figure IV-1).

Les études menées en RMN ainsi que des expériences de relaxation diélectrique ont suggéré l'existence dans chacun des cas de deux types de mouvements :

a) un mouvement de rotation de la molécule autour de son axe de symétrie ($\frac{2\pi}{3}$ pour le fluoroadamantane et $\frac{\pi}{2}$ pour l'adamantanone).

 b) un mouvement de réorientation de l'axe moléculaire entre les différentes directions cristallines qui lui sont accessibles.
 Dans la suite, lorsque nous parlerons des rotations moléculaires et cristallines, il s'agira des mouvements de type a) et b) respectivement.

Si on considère les valeurs des rayons de Van der Waals des atomes de fluor et d'oxygène, on remarque que l'encombrement stérique est très voisin pour les deux molécules. Cependant les positions d'équilibre moléculaires correspondent dans un cas à des atomes de fluor situés dans les sites tétraédriques du réseau cubique à faces centrées tandis que dans l'autre cas les atomes d'oxygène sont localisés dans les sites octaédriques. Un tel arrangement conduit à des valeurs très voisines du paramêtre cristallin. Dès lors une étude comparative de ces deux composés se révèle extrêmement intéressante si on veut connaître l'influence sur les mouvements de réorientation de la fixation d'atomes de tailles voisines à deux endroits différents de la même cage moléculaire.

Nous allons rapporter ici les résultats de quelques expériences préliminaires que nous avons effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN5 de l'Institut Laüe-Langevin, aux trois températures 298°K, 373°K et 433°K. L'arrangement expérimental et en particulier la longueur d'onde 8Å était le même que pour le cyanoadamantane. Disons tout de suite que ces expériences sont incomplètes pour permettre une détermination précise des temps de corrélation associés à chacun des deux mouvements dans tout le domaine de la phase plastique. Cependant nous allons montrer qu'il est possible d'en tirer des renseignements précieux sur la nature de ces mouvements et sur l'ordre de grandeur de leurs temps de corrélation.

1) REMARQUES PRELIMINAIRES SUR LE CALCUL DE LA FONCTION DE DIFFUSION DANS LE CAS DE DEUX TYPES DE MOUVEMENTS.

Le formalisme permettant de calculer les fonctions de corrélation rotationnelles pour des modèles où interviennent à la fois des réorientations autour d'axes fixes (cristallographiques) et d'axes mobiles (moléculaires) a été décrit par RIGNY [3], C. THIBAUDIER et F. VOLINO [4, 5]. Il a été utilisé dans l'étude de la quinuclidine [6, 7]. Cette méthode constitue une application élégante de la théorie des groupes. Toutefois certaines précautions doivent être prises dans son emploi, comme les deux derniers auteurs cités précédemment le signalent à la fin de leur article.

L'hypothèse de base est que les fonctions de probabilité des différentes rotations sont des fonctions centrales sur le groupe, c'est à dire que toutes les rotations appartenant à la même classe ont des probabilités égales de se produire, ou encore que la probabilité par unité de temps d'une réorientation de la molécule est indépendante de l'orientation d'équilibre dans laquelle elle se trouve. Ceci est loin d'être toujours le cas, particulièrement pour des molécules de faible symétrie. Considérons par exemple le cas du fluoroadamantane. Si on admet que les mouvements de deux molécules voisines ne sont pas corrélés, la probabilité d'une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe moléculaire peut être considérée comme indépendante de la direction cristallographique (du type [111]) le long de laquelle la molécule est alignée. Par contre, si la liaison C-F est suivant la direction [111], la probabilité d'une rotation autour de cet axe n'est pas la même a priori que celle autour des autres axes d'ordre trois du réseau cristallin car les moments d'inertie sont différents. Il en va de même pour les rotations autour des axes d'ordre deux du type [110]. La fonction de probabilité de réorientation ne sera une fonction centrale que pour les classes correspondant aux rotations de 90° ou 180° autour des axes [100], les moments d'inertie étant tous identiques dans ce cas. De même dans le cas de l'adamantanone, l'axe moléculaire étant dirigé suivant les directions [100], la seule

classe de rotation cristalline pour laquelle tous les moments d'inertie soient rigoureusement égaux est celle des rotations d'ordre trois autour des axes [111].

Les molécules franchissent la barrière de potentiel qui sépare deux orientations d'équilibre sous l'effet de leur agitation thermique. Il est raisonnable de supposer que la probabilité d'une réorientation sera d'autant plus faible qu'elle fera intervenir un déplacement angulaire important. Il en résulte que les rotations de 180° autour des axes [110] ou [100] peuvent être écartées de notre modèle. Cette hypothèse trouve également une justification dans les résultats de l'étude faite sur l'adamantane au chapitre précédent où on a montré que ces réorientations n'existaient pas dans le cas d'un encombrement stérique réduit à celui de la seule cage globulaire.

Nous sommes donc ramenés au cas des seules rotations C_3 et C_4 . Le calcul des moments d'inertie, ainsi que des considérations d'encombrement stérique nous permettent de supposer dans le cas de l'adamantanone que les rotations de $\frac{\pi}{2}$ autour d'un axe d'ordre quatre du cristal autre que celui qui coîncide avec l'axe de la molécule sont peu probables. Nous supposerons donc pour décrire la dynamique des mouvements de réorientation de cette molécule :

- des rotations de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe moléculaire des rotations de $\frac{2\pi}{3}$ autour des directions [111] du réseau.

De la même manière, bien que cette hypothèse soit moins aisée à justifier par des considérations d'encombrement stérique, nous admettrons pour le fluoroadamantane

- des rotations de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe moléculaire des rotations de $\frac{\pi}{2}$ autour des directions [100] du réseau.

Malheureusement, si les probabilités de transition considérées sont maintenant bien des fonctions centrales, les rotations cristallines envisagées ne forment pas un groupe à elles seules. Il est possible de contourner cette difficulté en utilisant le groupe 0 formé par toutes les rotations cristallines et en associant des probabilités de saut $\frac{1}{\tau_i}$

- 149 -

nulles aux classes pour lesquelles les rotations ne sont pas toutes équivalentes. Nous traiterons donc le cas général. Comme nous nous intéressons principalement au facteur de structure élastique qui ne fait intervenir que les positions d'équilibre atteintes par les protons, nos conclusions sur l'existence ou non de réorientations autour des axes cristallins en plus des réorientations autour de l'axe moléculaire, seront indépendantes de la nature des réorientations cristallines.

2) CALCUL DES TEMPS DE CORRELATION

Considérons d'abord les mouvements de la molécule autour de son axe de symétrie. Les temps de corrélation sont donnés par la relation

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \sum_{\eta} \frac{1}{\tau_{\eta}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\eta}}{\chi_{\mu}^{e}} \right)$$
(1)

 χ^{n}_{μ} est le caractère de la rotation M_n autour de l'axe moléculaire pour la représentation irréductible μ . L'opération identité est désignée par e. La somme sur n porte sur toutes les rotations du groupe moléculaire. En appliquant la relation précédente au cas du fluoroadamantane, on obtient :

pour la représentation identité : $\frac{1}{\tau_A} = 0$ (2-a)

pour les deux représentations complexes conjuguées

$$\frac{1}{\tau_{E_{1}}} = \frac{1}{\tau_{M_{3}}} (1 - \varepsilon) + \frac{1}{\tau_{M_{3}}} (1 - \varepsilon^{*})$$
(2-b)

$$\frac{1}{\tau_{E_2}} = \frac{1}{\tau_{M_3}} (1 - \varepsilon^*) + \frac{1}{\tau_{M_3^2}} (1 - \varepsilon)$$
(2-c)

 $o\tilde{u} \in = \exp(i2\pi/3)$.

Physiquement, deux rotations de $\frac{2\pi}{3}$ de sens opposés doivent évidemment avoir des probabilités égales :

$$\frac{1}{\tau_{M_3}} = \frac{1}{\tau_{M_3^2}}$$
(2-d)

Il en résulte que le nombre de temps de corrélation pour le mouvement autour de l'axe moléculaire est réduit à deux :

$$\frac{1}{\tau_{A}} = 0 \tag{3-a}$$

$$\frac{1}{\tau_{\rm E_1}} = \frac{1}{\tau_{\rm E_2}} = \frac{3}{\tau_{\rm M_3}}$$
(3-b)

En ce qui concerne l'adamantanone, nous utiliserons des hypothèses identiques. Les probabilités correspondant à une rotation autour de l'axe moléculaire de + $\frac{\pi}{2}$ (M₄) ou - $\frac{\pi}{2}$ (M³₄) sont supposées égales. M₂ désigne la rotation de π . Seuls subsistent les trois temps de corrélation donnés par

$$\frac{1}{\tau_{A}} = 0 \qquad (4-a)$$

$$\frac{1}{\tau_{B}} = \frac{4}{\tau_{M_{a}}} \qquad (4-b)$$

$$\frac{1}{\tau_{\rm E_1}} = \frac{1}{\tau_{\rm E_2}} = \frac{2}{\tau_{\rm M_4}} + \frac{2}{\tau_{\rm M_2}}$$
(4-c)

Considérons maintenant le cas où des rotations autour des axes de symétrie du site de la molécule peuvent aussi intervenir. Il résulte de l'hypothèse de l'indépendance des deux mouvements que les temps de corrélation s'expriment sous la forme

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \sum_{\nu} \frac{1}{\tau_{\nu}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu e}}{\chi_{\mu}^{Ee}} \right) + \sum_{\eta} \frac{1}{\tau_{\eta}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{E\eta}}{\chi_{\mu}^{Ee}} \right)$$
(5-a)

TABLEAU III - Temps de corrélation pour l'adamantanone. La dernière colonne indique si le facteur de structure correspondant est nul (0) ou pas (X).

12 m A2 A -B B 8 8 œ -------1-5-1 510 51 い 21-21. 51 т_{М4}2 1 M4 MA MA 4 TMA 2 MA TM 2 т<mark>м</mark>2 1M2 т<mark>м</mark>2 $+ \frac{1}{c_3}$ $+ \frac{3^{r}c_{2}}{4} + \frac{3^{r}c_$ $\frac{3^{T}}{1} + \frac{3^{T}}{1} +$ т<mark>с</mark>2 $\frac{3^{T}}{3^{T}} \frac{4}{c_{4}}$ 3^тC4 ^TC₄ 212 × 0 0 0 × × 0 × 0 0 0 ×

TABLEAU II - Temps de corrélation pour le fluoroadamantane. La dernière colonne indique si le facteur de structure correspondant est nul (0) ou pas (X).

Т ₂	1	+	r 	n	-	A	I.	
m >	m	A	m	A	m	A	m	Þ
5-1-5-1-	411	14	-1- ²	¹ 3	12	T2		¹ 1
а 4	61	55	4			11	u	11
M ₃	ω		ω ^π ω		ω Μ ^Ι		r _{M3}	0
+	+		+					
¹ C ₃	¹ C ₃	^T C ₃	3 2 ^τ C ₃	3 2 ^τ C ₃				
+ +	+	+						
4 3 ^T C ₂ 3 ^T C ₂	4 3 ^T C ₂	4 3 ^T C ₂						
+ +	+	+	+	+	+			
4 3 ^T C ² 3 ^T C ²	2 3 ^T C ¹ ₂	2 3 ^t C ¹ ₂	1 TC2	TC2	1C2	2 ^T C2		
+ +	+	+	+	. +	+	+		
2 3 ^T C ₄ 3 ^T C ₄	3 ^T C4	3 ^T C4	TC4	TC4	1C4	1C4		
					1. Chan and an international state		and the second secon	W
× ×	×	×	×	0	0	×	0	×

 $\chi_{\mu}^{\nu\eta}$ est la caractère du produit des deux rotations cristallines C_{ν} et moléculaire M_n pour la représentation irréductible Γ_{μ} du groupe produit. Celle-ci s'exprime comme le produit direct :

$$\Gamma_{\mu} = \Gamma_{\mu} \bigotimes \Gamma_{\mu}$$
(5-b)

de deux représentations irréductibles du groupe du site r et du groupe moléculaire r. Les caractères sont les produits

$$\chi_{\mu}^{\nu \eta} = \chi_{\mu_{c}}^{\nu} \qquad \chi_{\mu_{M}}^{\eta} \qquad (5-c)$$

E est l'opération identité du groupe des rotations cristallines et e désigne encore celle du groupe des rotations moléculaires. Les sommes sur v et n portent respectivement sur toutes les opérations de ces groupes. On a donc a priori 5 × 3 = 15 temps de corrélation pour le fluoroadamantane et 5 × 4 = 20 temps de corrélation pour l'adamantanone. Toutefois, compte tenu des égalités (3b) et (4c) précédentes, ces nombres sont réduits à 10 et 12 respectivement. Les expressions sont données dans les tableaux *II* et *III*.

Le nombre de lorentziennes reste élevé. Cependant il est possible que certaines d'entre elles aient des facteurs de structure nuls ou du moins pouvant être considérés comme négligeables, ce qui simplifierait le modèle.

3) CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURE (ELASTIQUE ET QUASIELASTIQUE)

Il peut être effectué à partir de la relation générale $a_{\mu}(\vec{Q}) = \frac{\chi_{\mu}^{Ee}}{g} \sum_{\nu=1}^{5} \sum_{\eta=1}^{3,4} \chi_{\mu}^{\nu\eta} \sum_{c} \sum_{\nu=1}^{5} e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r} - C_{\nu}M_{\eta}\vec{r}]}$ (6)

Les sommes sur v et n portent maintenant respectivement sur toutes les classes du groupe des rotations du cristal (v allant de 1 à 5) et du groupe des rotations de la molécule (n variant de 1 à 3 pour le fluoroadamantane et de 1 à 4 pour l'adamantanone. Les deux autres sommes - 154 -

	X	Å	Y	Å	Z	Å
	$(a-\frac{b}{3})\sqrt{3/2}$	-0,208	-(a+b)/√2	-2,123	b/√3	1,374
	$-(a+\frac{b}{3})\sqrt{3/2}$	-1,734	-(a-b)/√2	1,241	b/√3	1,374
I	b√2/3	1,942	2a/√2	0,881	b/√3	1,374
	$-(a+\frac{b}{3})\sqrt{3/2}$	-1,734	. (a-b)/√2	-1,241	b/√3	1,374
	$(a-\frac{b}{3})\sqrt{3/2}$	-0,208	(a+b)/√2	2,123	b/√3	1,374
	b√2/3	1,942	-2a/√2	-0,881	b/√3	1,374
	(a+b)/√6	1,225	(a+b)/√2	2,123	(2a-b)/√3	-0,654
II	(a+b)/√6	1,226	-(a+b)/√2	-2,123	(2a-b)/√3	-0,654
	-(a+b) √2/3	-2,451	0	0	(2a-b)/√3	-0,654
	-(a-b)/√6	0,717	-(a-b)/√2	1,242	-(2a+b)/√3	-2,093
III	-(a-b)/√6	0,717	(a=b)/√2	-1,242	-(2a+b)/√3	-2,093
	(a-b) √2/3	-1,434	0	0	-(2a+b)/ / 3	-2,093
	2c√2	2,451	0	0	-c	-0,867
IV	-c/2	-1,226	c√6	2,123	-c	-0,867
	-c√2	-1,226	-c√6	2,123	-c	-0,867

TABLEAU IV - Coordonnées des atomes d'hydrogène dans la molécule de fluoroadamantane. Le repère est celui de la figure 3. a, b, c sont les coordonnées dans le repère indiqué sur la figure (la) a=0,623Å, b=2,379Å, c=0,867Å.

	X	Å	Y	Å	Z	Å
I	b	2,379	a	-0,623	a	0,623
	-b	-2,379	a	0,623	a	0,623
	-a	-0,623	b	2,379	a	0,623
	a	0,623	b	-2,379	a	0,623
	b	2,379	a	0,623	-a	-0,623
	b	-2,379	-a	-0,623	-a	-0,623
	a	0,623	b	2,379	-a	-0,623
	a	-0,623	-b	-2,379	-a	-0,623
II	a	0,623	a	0,623	-b	-2,379
	-a	-0,623	-a	-0,623	-b	-2,379
III	с -с -с -с	0,867 -0,867 0,867 -0,867	с -с -с с	0,867 -0,867 -0,867 0,867	0 0 0 0 - 0 0	0,867 0,867 -0,867 -0,867



TABLEAU V - Coordonnées des atomes d'hydrogène dans la molécule d'adamantanone. Le repère est celui de la figure lb.

1

portent sur toutes les rotations C_v de la classe cristalline v et sur les rotations M_n de la classe moléculaire n. Appliquée au cas d'une poudre cette relation devient, après avoir fait la moyenne sur toutes les directions de \vec{Q}

 $a_{\mu}(\vec{Q}) = \frac{\chi_{\mu}^{\text{Ee}}}{g} \sum_{\nu=1}^{5} \sum_{n=1}^{3,4} \chi_{\mu}^{\nu n} \sum_{C_{\nu}} \sum_{M_{n}} j_{0}(Q|\vec{r} - C_{\nu}M_{n}\vec{r}|)$ (7)

Généralement, ce genre de calcul est fait numériquement à l'aide d'un ordinateur. Il est cependant possible, avec un peu d'habitude et aussi de patience d'obtenir les expressions analytiques des facteurs de structure. Ceci offre l'avantage de pouvoir mieux comprendre l'influence de chacun des deux mouvements.

La molécule de fluoroadamantane (figure 1a) admet 4 types de protons :

- 6 atomes d'hydrogène portés par les carbones secondaires les plus proches du fluor. Ces six atomes sont tous situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe d'ordre trois de la molécule.

- 3 atomes d'hydrogène liés aux carbones secondaires les plus éloignés du fluor et se déduisant les uns des autres par des rotations de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe moléculaire.

- 3 autres atomes d'hydrogène reliés aux mêmes carbones, se déduisant également entre eux par des rotations d'ordre trois et situés dans un plan plus éloigné du fluor que celui des précédents.

- 3 hydrogènes portés par les trois carbones tertiaires opposés au fluor.

Le tableau IV donne les coordonnées de tous ces atomes dans un repère moléculaire défini de la façon suivante (figure 3)

- l'origine du repère est prise au centre de gravité des 4 carbones tertiaires

- l'axe OZ coîncide avec l'axe d'ordre trois de la molécule.

- l'axe OX est situé dans un des 3 plans de symétrie σ_V . Son sens est tel que l'hydrogène qui s'y trouve ait une coordonnée positive.

		G	roupe (4)	I	Gr	oupe (1)	11	Gro	oupe (3)	111	Grou	upe I (2)	۷
		e	M3	M ² ₃	e	M3	M ² ₃	e	M3	M ² ₃	e	M3	M ² ₃
E		0	r ₂	r2	0	r ₃	r3	0	r ₁	r ₁	0	ri	ri
с ₃	[111]	r2	r2	0	r ₃	r ₃	0	r ₁	r ₁	0	ri	ri	0
c ² ₃	(111)	r2	0	r2	r_3	0	r ₃	r ₁	0	rl	ri	0	ri
C3	ពោរ	r ₃	r ₂	r ₅	r ₂	r ₁	r ₅	r ₂	r ₃	r ₅	0	ri	ri
c ² 3	(11)	r ₃	rą	r ₁	r ₂	r ₄	r ₂	r ₂	r4	r2	0	ri	ri
c3	[11]	r2	r ₁	r ₅	r ₁	r ₂	r ₅	r ₃	r ₂	r ₅	r	ri	ri
c ² ₃	(111)	r2	r ₅	r ₃	r ₁	r ₅	r ₂	r ₃	r ₅	r2	ri	ri	0
C3	[[1]]	r_1	r ₃	r ₄	r ₂	r ₂	r4	r ₂	r ₂	r4	ri	0	ri
c ² 3	([1])	r ₁	r ₅	r ₂	r ₂	r ₅	r ₁	r ₂	r ₅	r ₃	r'i	r'i	r'i
c2	[100]	r4	r ₁	r3	r4	r ₂	r ₂	r ₄	r2	r2	ri	r ₁	0
c2	[100]	r ₅	r ₃	r ₂	r ₅	r2	r ₁	r ₅	r ₂	r3	ri	ri	ri
c2	[100]	r ₅	r ₂	r ₁	r ₅	r ₁	r ₂	r ₅	r ₃	r2	ri	r'i	ri
C'2	[110]	r ₆	r ₁₀	r ₁₁	r ₆	r ₁₀	r ₁₁	r7	r ₁₀	r ₁₁	r'3	r'3	r'3
C'2	[110]	r7	r9	r ₆	r7	r ₈	r7	r ₆	r ₈	r ₆	r'2	r'3	r'3
C'2	[101]	r7	r ₁₁	r ₁₀	r ₆	r ₁₁	r ₁₀	r7	r ₁₁	r ₁₀	r'2	r'3	r'3
C'2	[10]	r ₆	r ₇	rg	r7	r7	r ₈	r ₆	r ₆	r ₈	r'3	rż	r'j
C'2	(011)	r ₆	r ₁₁	r ₁₁	r9	r ₁₁	r ₁₁	r9	r ₁₁	r11	r'2	r'3	r3
c'2	[01]]	r9	r ₆	r ₇	r ₈	r ₇	r7	r8	r ₆	r ₆	r3	r3	rż
C4	[100]	r10	r7	r ₁₁	r ₁₀	r ₆	r ₆	r ₁₀	r ₁	r11	r'3	r'ż	r'3
c42	[100]	r 10	r ₁₁	r ₆	r ₁₀	r ₁₁	r ₁₁	r ₁₀	r ₁₁	r7	r'3	r'3	r'3
c4	[010]	r11	r ₆	r ₁₀	r11	r ₆	r ₁₀	r ₁₁	r ₇	r ₁₀	r'3	r'3	r'3
c42	[010]	r ₁₁	r11	r ₈	r11	r ₁₁	r9	r11	r ₁₁	r9	r'3	r'3	r'2
C4	[001]	r11	r ₈	r ₁₁	r ₁₁	r ₉	r ₁₁	r11	rg	r11	r'3	r'2	r'3
c ₄ ²	[001]	r ₁₁	r ₁₀	r ₇	r11	r ₁₀	r ₆	r ₁₁	r ₁₀	r ₇	r'3	r'3	r'2

TABLEAU VI – Distances de saut pour chacun des types de protons de fluoroadamantane. La liaison C-F est orientée suivant [111]. Les positions initiales considérées sont indiquées entre parenthèses (4, $\overline{1},\overline{3}$ et 2). Les distances r_i et r'_i ont la même notation que pour l'adamantane (tableau IV-I).

			Grou (pe I 4)			Groug (6	e II			Grou	pe III	
		е	M4	M2	M42	e	M4	M2	м42	e	M4	M2	M42
ε		0	r ₁₁	r ₅	r ₁₁	0	r 10	rą	r ₁₀	0	r ₃	r ₁	r ₃
с ₃	(111)	r2	r ₁₀	r2	r ₈	r ₃	r ₁₁	r ₂	r ₆	ri	r'2	ri	r'3
c ₃ ²	(111)	r2	r ₆	r ₃	r ₁₁	r ₃	r ₆	r2	r ₁₁	ri	r'3	0	r'3
с ₃	(111)	r ₃	r ₉	r ₁	r ₁₀	r2	r ₇	r ₁	r ₁₁	0	r'3	r'i	r'3
c32	(11)	r3	r ₁₁	r ₂	r ₆	r ₂	r ₁₁	r ₃	r ₆	0	r'3	r_1^i	r'3
с ₃	(111)	r2	r ₈	r ₂	r ₁₀	r2	r ₆	r ₃	r ₁₁	ri	r'3	r_1'	r'2
c ² ₃	(1]]	r ₂	r ₁₁	r ₁	r,	r ₂	r ₁₁	r ₁	r ₇	ri	r'2	ri	r'3
c3	[11]	r ₁	r ₁₀	r ₃	r ₉	r_1	r ₁₁	r2	r ₇	ri	r'3	0	r'3
c ² ₃	(111)	r ₁	r7	r ₂	r ₁₁	r ₁	r ₇	r ₂	r ₁₁	ri	r'3	ri	r'2
C2	[100]	r ₄	r ₆	r ₅	r7	r ₅	r ₈	r ₅	r ₉	r'i	r'ż	ri	r'j
c2	[010]	r ₅	r ₁₁	0	r ₁₁	r4	r ₁₀	0	r ₁₀	ri	r'3	0	r'3
c2	[001]	r ₅	r7	r4	r ₆	r ₅	rg	r ₅	r ₈	ri	r'3	ri	r'2
C'2	(110)	r ₆	r ₃	r ₁₁	r2	r ₆	r2	r ₁₁	r ₃	r'3	ri	r'j	0
C'2	(110)	r7	r ₂	r ₁₁	r ₁	r7	r ₂	r ₁₁	r ₁	r'2	ri	r'3	ri
C'2	(101)	r7	r ₄	r ₆	r ₅	rg	r ₅	r ₈	r ₅	r'2	ri	r'3	r'i
C'2	[10]]	r ₆	r ₅	r7	r4	r ₈	r ₅	r ₉	r ₅	r'j	ri	rż	ri
C'2	(011)	r ₈	r2	r ₁₀	r ₂	r ₆	r ₃	r ₁₁	r ₂	r'z	ri	r'j	r'i
C'2	(01]	r9	r ₁	r ₁₀	r ₃	r7	r ₁	r ₁₁	r ₂	r'3	0	r'3	ri
C4	[100]	r ₁₀	r ₃	r ₈	r ₂	r11	r2	r ₆	r ₃	rż	ri	rż	ri
c42	[100]	r10	r2	r9	r ₁	r11	r2	r7	r ₁	r'3	ri	r'3	0
C4	[010]	r ₁₁	0	r ₁₁	r ₅	r ₁₀	0	r ₁₀	r4	r'j	ri	r'3	0
c4	[010]	r ₁₁	۳ ₅	r ₁₁	0	r ₁₀	r ₄	r ₁₀	0	r'j	0	r'3	ri
C4	(001)	r ₁₁	r ₁	r7	r ₂	r ₁₁	r ₁	r7	r ₂	r'3	ri	r'2	$r_{\mathbf{i}}$
c43	[001]	r ₁₁	r ₂	r ₆	r ₃	r ₁₁	r ₃	r ₆	rz	r'j	0	r'j	r'i

TABLEAU VII - Distances de saut pour chacun des types de protons de l'adamantanone. La liaison C=0 est dans la direction [001]. Les positions initiales considérées sont indiquées entre parenthèses (4, $\overline{6}$ et 2). Les distances r_i et r_i ont la même notation que pour l'adamantane (tableau IV-I).

- 156

. 6."

La molécule d'adamantanone (figure 1b) n'admet que 3 types de protons

- 8 hydrogènes portés par les 4 carbones secondaires voisins du carbone lié à l'oxygène. Ces 8 atomes se répartissent en deux plans contenant chacun quatre atomes. Mais les atomes de ces deux plans sont cependant équivalents car ils sont tous situés à la même distance de l'axe $\overline{4}$ de la molécule.

- 2 hydrogènes liés au carbone secondaire opposé à celui qui porte l'oxygène.

- 4 atomes d'hydrogène liés aux carbones tertiaires.
Les coordonnées de ces atomes sont regroupées par type dans le tableau
V. Le repère moléculaire utilisé est celui de la figure 1b pour lequel
l'axe OZ coïncide avec l'axe de symétrie de la molécule.

Le tableau VI indique les distances de saut des différents protons de la molécule de fluoroadamantane, sous l'effet des rotations cristallines et moléculaires. La molécule est supposée orientée au départ le long de l'axe [111]. Pour chaque type de protons, on a considéré une position initiale particulière, plus précisément les positions respectives 4, $\overline{1}$, $\overline{3}$ pour les protons reliés à des carbones secondaires (figure 2α) et la position 2 pour les protons de type CH (figure 2b). Les axes des rotations cristallines sont indiqués. Considérer une autre position ou une autre orientation moléculaire conduit simplement à une permutation des distances de saut obtenues pour une même base du groupe produit $0 \otimes C_3$. Aussi il suffit de ne considérer qu'une seule position initiale par type de proton. Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un monocristal où l'expression des facteurs de structure fait intervenir les *vecteurs* de saut, dont l'orientation par rapport au vecteur \overline{Q} dépend évidemment des positions de départ et d'arrivée du proton.

Il est très intéressant de remarquer sur ce tableau que les deux rotations moléculaires M_3 et M_3^2 conduisent, pour chaque classe cristalline, au même ensemble de distances. Donc, dans l'expression du facteur de structure relatif à la représentation μ pour les protons du type k

$$a_{\mu}^{k}(Q) = \frac{\chi_{\mu}^{Le}}{g} \sum_{\nu=1}^{5} \sum_{\eta=1}^{3} \chi_{\mu}^{\nu} \sum_{c} \sum_{M_{\mu}} j_{o}(Q|\vec{r}_{k} - C_{\nu}M_{\eta}\vec{r}_{k}|)$$
(8)

00	C	E		80	3	30	2	60	2	6C ₄		
0.0	-3	е	M3	e	M ₃	е	M3	e	M3	е	M3	
A ₁	A E	1 1	2 -1	1 1	2 -1	1 1	2 -1	1	2 -1	1 1	2 -1	
A2	A E	1 1	2 -1	1 1	2 -1	1 1	2 -1	-1 -1	-2 1	-1 -1	-2 1	
E	A E	2 2	4 -2	-1 -1	-2 1	2 2	4 -2	0 0	0	0 0	0 0	
τ ₁	A E	3 3	6 -3	0	0 0	-1 -1	-2 1	1	2 -1	-1 -1	-2 1	
T2	A E	3	6 -3	0 0	0 0	-1 -1	-2 1	-1 -1	-2 1	1 1	2 -1	

TABLEAU	VIII
---------	------

			E			8C3			3C2			6C'2			6C4	
0 0	© C ₄	e	M ₄	M2	е	M ₄	M2	е	M4	M2	e	MĄ	^M 2	e	M ₄	M2
	A	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1
A ₁	В	1	-2	1	1	-2	1	1	-2	1	1	-2	1	1	-2	1
Ŧ,	Ε	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
	A	1	2	1	1	2	1	1	2	1	-1	-2	-1	-1	-2	-1
A	В	1	-2	1	1	-2	1	1	-2	1	-1	2	-1	-1	2	-1
2	Ε	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	-1	0	1	-1	0	1
	A	2	4	2	-1	-2	-1	2	4	2	0	0	0	0	0	0
E	В	2	-4	2	-1	2	-1	2	-4	2	0	0	0	0	0	0
Ĩ,	Ε	2	0	-2	-1	0	1	2	0	-2	0	0	0	0	0	0
	A	3	6	3	0	0	0	-1	-2	-1	1	2	1	-1	-2	-1
Τ.	В	3	-6	3	0	0	0	-1	2	-1	1	-2	1	-1	2	-1
1	Ε	3	0	-3	0	0	0	-1	0	1	1	0	-1	-1	0	1
	A	3	6	3	0	0	0	-1	-2	-1	-1	-2	-1	1	2	1
Te	В	3	-6	3	0	0	0	-1	2	-1	-1	2	-1	1	-2	1
12	E	3	0	-3	0	0	0	-1	0	1	-1	0	1	1	0	-1

TABLEAU IX

(0115) (0115) - 158 -

on peut appliquer l'égalité

Fo

$$\sum_{c_{v}} j_{o}(Q|\vec{r}_{k} - C_{v}M_{\eta}\vec{r}_{k}|) = \sum_{c_{v}} j_{o}(Q|\vec{r}_{k} - C_{v}M_{\eta}^{2}\vec{r}_{k}|)$$
(9)

et on aboutit (chaque classe de symétrie moléculaire étant formée d'une rotation unique) à

$$a_{\mu}^{k}(Q) = \frac{\chi_{\mu}^{Le}}{g} \sum_{\nu=1}^{5} \left\{ \chi_{\mu}^{\nu e} \sum_{C_{\nu}} j_{0}(Q|\vec{r}_{k} - C_{\nu}\vec{r}_{k}|) + \left(\chi_{\mu}^{\nu M_{3}} + \chi_{\mu}^{\nu M_{3}^{2}} \right) \sum_{C_{\nu}} j_{0}(Q|\vec{r}_{k} - C_{\nu}M_{3}\vec{r}_{k}|) \right\}$$
(10)

Les mêmes remarques sont applicables au cas de l'adamantanone. Les distances de saut correspondant aux diverses combinaisons de rotations cristallines et moléculaires sont reportées dans le tableau *VII*. Les axes du repère moléculaire sont supposés alignés avec ceux du réseau cristallin. Les positions initiales choisies sont 4, $\overline{6}$ et 2 (figure 2). Là encore on peut remarquer que les deux rotations M_4 et M_4^2 donnent le même ensemble de distances de saut, ceci pour chacune des classes du groupe du cristal.

Il résulte de tout ceci qu'il est possible de ne considérer que les tables de caractères "restreintes" suivantes :

^C 3	е	M3		C ₄	е	M ₄	M2
A	1	2		A	1	2	1
E∮	1	-1		В	1	-2	1
-)	1	-1		ΕŚ	1	0	-1
			50 C	- 1	1	0	-1

M2

$$x_{\mu}^{3} = x_{\mu}^{3} + x_{\mu}^{3}$$
(11-a)
$$M_{4}^{M} = x_{\mu}^{M} + x_{\mu}^{M}$$
(11-b)

pour toutes les valeurs de μ .

The second second second			
		A	$a_0^1(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	A ₁	В	$a_0^{1}(Q) = 0$
		E	$a_0^{\mu 1}(0) = 0$
		A	$a_2^1(Q) = 0$
	A2	в	$a_2^{(1)}(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	-	E	$a_{2}^{1}(Q) = 0$
		A	$a_{3}^{-}(Q) = [2 - 2J_{1} - 4J_{2} - 2J_{3} + 2J_{4} + 4J_{5} + J_{5} + J_{7} - J_{8} - J_{9} - 2J_{10} + 2J_{11}] / 24$
I	E	В	$a_{3}^{1}(Q) = [2 - 2J_{1} - 4J_{2} - 2J_{3} + 2J_{4} + 4J_{5} - J_{6} - J_{7} + J_{8} + J_{9} + 2J_{10} - 2J_{11}] / 24$
		E	$a_{2}^{(1)}(Q) = 0$
		A	$a_A^1(Q) = 0$
	τ,	В	$a_{4}^{(1)}(Q) = [1 - J_{4} + J_{5} + J_{7} - 2J_{11}]/8$
	1	E	$a_{4}^{(1)}(Q) = [2 - 2J_{5} + J_{5} + J_{7} + J_{8} + J_{9} - 2J_{10} - 2J_{11}] /8$
		A	$a_{5}^{1}(Q) = [1 + J_{4} - J_{5} - J_{7} + 2J_{11}]/8$
	Т,	В	$a_{E}^{-1}(Q) = 0$
	-	E	$a_{5}^{-1}(Q) = [2 - 2J_{5} - J_{6} - J_{7} - J_{8} - J_{9} + 2J_{10} + 2J_{11}] /8$
e e e e e e e a z - e e	15 m (n. 14 m) - Al President		2
		A	$a_0^2(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	A ₁	В	$a_0^{\prime 2}(Q) = 0$
		E	$a_0^{\mu Z}(Q) = 0$
		A	$a_2^2(Q) = 0$
	A2	В	$a_2^{(2)} = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
		E	$a_2^{\mu 2}(Q) = 0$
		A	$a_3^2(Q) = [1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5 - J_6 - J_7 - J_8 - J_9 + 2J_{10} - 2J_{11}] / 12$
II	E	В	$a_3^{2}(Q) = [1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5 + J_6 + J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} + 2J_{11}] / 12$
		ε	$a_3^{\mu 2}(Q) = 0$
		A	$a_4^2(Q) = 0$
	т1	В	$a_4^{12}(Q) = [1 + J_4 - 2J_5 + J_8 + J_9 - 2J_{10}] /8$
	1.	ε	$a_4^{*2}(Q) = [1 - J_4 + J_6 + J_7 - 2J_{11}]/4$
		A	$a_{5}^{2}(Q) = [1 - J_{4} - J_{6} - J_{7} + 2J_{11}]/8$
	-	в	$a_{2}^{2}(Q) = 0$
	2		3

(SINS)

TABLEAU Xa - Facteurs de structure pour les protons CH_2 de l'adamantanone. $J_i = j_0 (Qr_i)$

	Α.	A	$a_0^1(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	1	E	$a_0^{-1}(Q) = 0$
		A	$a_2^1(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	^2	E	$a_0^{(1)}(Q) = 0$
	-	A	$a_{3}^{1}(Q) = 0$
1	5	E	$a_3^{i_1}(Q) = [1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5] /6$
	-	A	$a_4^1(Q) = [3 - 2J_1 + 4J_2 - 2J_3 - J_4 - 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 - J_8 + 3J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	'1	Ε	$a_4^{(1)}(Q) = [3 + J_1 - 2J_2 + J_3 - J_4 - 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + 2J_8 - 2J_{10} - 4J_{11}] / 12$
	Ŧ	A	$a_5^1(Q) = [3 - 2J_1 + 4J_2 - 2J_3 - J_4 - 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 + J_8 - 3J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	'2	Ē	$a_{5}^{1}(Q) = [3 + J_{1} - 2J_{2} + J_{3} - J_{4} - 2J_{5} - 2J_{5} - 2J_{7} - 2J_{8} + 2J_{10} + 4J_{11}] / 12$
		А	$a_0^2(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	A ₁	E	$a_0^{\prime 2}(Q) = 0$
		A	$a_2^2(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	^A 2	E	$a_{2}^{12}(Q) = 0$
		A	$a_3^2(Q) = 0$
11	2	Ε	$a_3^{\prime 2}(Q) = [1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5] /6$
		A	$a_4^2(Q) = [3 - 2J_1 - 4J_2 + 6J_3 - J_4 - 2J_5 - 2J_6 + 6J_7 + 3J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] / 24$
	τ ₁	E	$a_4^{2}(Q) = [3 + J_1 + 2J_2 - 3J_3 - J_4 - 2J_5 + 4J_6 + 2J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] / 12$
	-	A	$a_5^2(Q) = [3 - 2J_1 - 4J_2 + 6J_3 - J_4 - 2J_5 + 2J_6 - 6J_7 - 3J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	2	E	$a_5^{2}(Q) = [3 + J_1 + 2J_2 - 3J_3 - J_4 - 2J_5 - 4J_6 - 2J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] / 12$
		A	$a_0^3(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2J_7 + J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	^1	E	$a_0^{3}(Q) = 0$
		A	$a_2^3(Q) = [1 + 2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + J_4 + 2J_5 - 2J_6 - 2J_7 - J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	^2	E	$a_2^{3}(Q) = 0$
1 111	F	A	$a_3^3(Q) = 0$
		E	$a_3^{3}(Q) = [1 - J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 + 2J_5] /6$
	_{т.}	A	$a_4^3(Q) = [3 + 6J_1 - 4J_2 - 2J_3 - J_4 - 2J_5 + 6J_6 - 2J_7 + 3J_8 - J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] /24$
	1 '1	E	$a_4^{3}(Q) = [3 - 3J_1 + 2J_2 + J_3 - J_4 - 2J_5 + 4J_7 + 2J_9 - 2J_{10} - 4J_{11}] / 12$
		A	$a_4^5(Q) = [3 + 6J_1 - 4J_2 - 2J_3 - J_4 - 2J_5 - 6J_6 + 2J_7 - 3J_8 + J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] /24$
	T ₂	E	$a_4^{5}(Q) = [3 - 3J_1 + 2J_2 + J_3 - J_4 - 2J_5 - 4J_7 - 2J_9 + 2J_{10} + 4J_{11}] / 12$

TABLEAU Xb - Facteurs de structure pour les protons CH_2 du fluoroadamantane. $J_i = j_o(Qr_i)$



FIGURE 4 - Facteurs de structure du fluoroadamantane.

FIGURE 5 - Facteurs de structure de l'adamantanone.

(ANS)

- 162 -

- 163 -

	A	$a_0^3(0) = [1 + 3J_1' + J_2' + 3J_3']/8$
A ₁	В	$a_0^{'3}(\eta) = 0$
	E	$a_0^{"3}(0) = 0$
А ₂	A	$a_2^3(0) = 0$
	В	$a_2'^3(Q) = [1 + 3J_1' - J_2' - 3J_3']/8$
	E	$a_2^{"3}(Q) = 0$
E	Α	$a_3^3(0) = 0$
	В	$a_3^{\prime 3}(0) = 0$
	E	$a_{3}^{"3}(Q) = 0$
т1	A	$a_4^3(0) = 0$
	В	$a_4'^3(Q) = [1 - J_1' + J_2' - J_3']/8$
	Ε	$a_4''^3(Q) = [1 - J_1' + J_2' - J_3']/4$
т ₂	Α	$a_5^3(0) = [1 - J_1' - J_2' + J_3']/8$
	В	$a_5^{\prime 3}(0) = 0$
	E	$a_5''^3(Q) = [1 - J_1' - J_2' + J_3']/4$

TABLEAU XIa - Facteurs de structure pour les protons CH de l'adamantanone

 $a_0^4(\eta) = [1 + 3J_1' + J_2' + 3J_3']/8$ A1 $E | a_0'^4(Q) = 0$ $a_2^4(Q) = [1 + 3J_1' - J_2' - 3J_3']/8$ А A2 $E | a_2'^4(Q) = 0$ $a_3^4(Q) = 0$ Α Ε $a_{3}^{4}(0) = 0$ Ε $a_4^4(Q) = [1 - J_1' + J_2' - J_3']/24$ А т1 $E = a_4^{i,4}(Q) = [1 - J_1^{i} + J_2^{i} - J_3^{i}]/3$ $a_5^4(Q) = [1 - J_1' - J_2' + J_3']/24$ т2 $a_5^{i}^4(Q) = [1 - J_1^i - J_2^i + J_3^i]/3$

TABLEAU XIb - Facteurs de structure pour les protons CH du fluoroadamantane $J_{i}^{\prime} = j_{0}^{\prime} (Qr_{i}^{\prime})$



FIGURE 6 - Facteurs de structure élastiques dans le cas de mouvements uniaxiaux (N=3 et N=4) et dans le cas de réorientations autour des axes cristallins et de l'axe moléculaire. Les tirets correspondent au facteur de structure élastique obtenu dans le cas de l'adamantanone si les rotations cristallines sont les seules.





FIGURE 7 - Spectre quasiélastique de l'adamantanone.



FIGURE 8 - Spectre quasiélastique de l'adamantanone.

Les deux représentations complexes conjuguées de type E ont dans chaque cas les mêmes caractères. Elles conduisent donc, pour chaque représentation du groupe des rotations cristallines à deux facteurs de structure égaux (équation 10). En outre, nous avons vu que les temps de corrélation qui leur étaient associés étaient aussi égaux. Il suffit donc de n'en considérer qu'une et de multiplier par deux le facteur de structure. On aboutit de la sorte aux tables de caractères des deux groupes produits $0 \otimes C_3$ et $0 \otimes C_4$ données par les tableaux *VIII* et *IX*.

La relation (10) permet dès lors de calculer les facteurs de structure élastique et quasiélastiques relatifs au fluoroadamantane et à l'adamantanone. On trouvera leur forme explicite pour chacun des types de protons dans les tableaux X et XI et leur variation avec Q est représentée sur les figures 4 et 5. On remarque que si on fait $1/\tau_{\rm M} = 0$ en regroupant les facteurs de structure qui correspondent au même n temps de corrélation, on retrouve les expressions données dans le cas de l'adamantane. De même, en posant $1/\tau_{\rm C_V} = 0$, on retrouve le cas d'un mouvement uniaxial.

4) INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures 7, 8 et 9 montrent dans le cas de l'adamantanone, l'évolution avec la température du spectre correspondant à un angle de diffusion 20 = 132°. On constate immédiatement la très forte diminution de la partie élastique au fur et à mesure que la température croît, ce qui laisse supposer des changements importants dans la nature des mouvements de la molécule.

A 23°C (figure 7) l'allure générale du spectre est celle d'un pic relativement étroit, de largeur totale à mi-hauteur 68 μ eV. Certes, l'élargissement quasiélastique est évident (la résolution étant de 36,5 μ eV) mais les mouvements moléculaires semblent assez lents comparativement à la gamme de mesure de l'appareil IN5. Il est très difficile de dire à partir d'un simple examen si on se trouve en présence de deux mouvements (rotations autour de l'axe moléculaire et rotations autour des axes



FIGURE 9 - Spectres quasiélastiques de l'adamantanone.



FIGURE 10 - Spectre quasiélastique de l'adamantanone.

du cristal) ou d'un seul. Dans le second cas, il semblerait d'ailleurs beaucoup plus probable qu'il s'agisse du mouvement uniaxial, qui existe déjà en dessous de la température de transition de la phase plastique, comme l'ont montré les expériences effectuées en RMN et les mesures de relaxation diélectrique.

A 160°C (figure 9) la forme du spectre est tout à fait différente. L'élargissement quasiélastique s'est beaucoup accru et le pic élastique a presque disparu. En se reportant à la figure 6 on trouve un facteur de structure élastique égal à 0,225 pour cette valeur de Q dans le cas d'un mouvement uniaxial à 4 positions d'équilibre et de 0,035 dans le cas où les deux types de mouvements existent. Il est évident qu'à cette température, les rotations cristallines interviennent parmi les mouvements moléculaires. L'allure des spectres aux grands angles de diffusion se rapproche beaucoup plus de celle des spectres obtenus avec l'adamantane (figure *IV-11*) que de celle des spectres du cyanoadamantane (figure *III-5*).

Pour pousser plus avant notre analyse, reportons nous aux spectres correspondant à un angle de diffusion $2\theta = 104, 3^{\circ}$ (figure 9, 10). Le vecteur de diffusion a pour module $Q = 1.24 \text{ A}^{-1}$. Cette valeur correspond pratiquement au minimum du facteur de structure élastique, à la fois pour le modèle de rotations uniaxiales seules et pour celui prenant en compte les deux mouvements $(a_0(Q) = 0,210 \text{ et } 0,007 \text{ respectivement})$. En supposant l'existence des rotations uniaxiales seules, il est possible d'extraire à 100°C une contribution purement élastique égale à 21% de la surface totale du spectre. Cette séparation est indiquée en pointillés sur la figure 10. Quoique un peu approximative dans les ailes, elle permet cependant d'obtenir une "fonction d'appareil" représentée dans l'encadré de gauche. L'allure est bien celle d'un triangle qui devrait avoir une largeur à mi-hauteur égale à 0,0365 meV. En fait la valeur mesurée est d'environ 0,070 meV. Ceci signifie que les lorentziennes associées aux mouvements autour des axes cristallins, que nous avons supposées de largeur nulle et de ce fait introduites dans le facteur de structure élastique, sont en fait de largeur non négligeable. Nous sommes donc à cette température en présence des deux types de mouvements. L'encadré de droite sur la figure 10 ainsi que le spectre obtenu à 160°C montrent



FIGURE 11 - Spectres quasiélastiques du fluoroadamantane.

FIGURE 12 - Spectres quasiélastiques du chloroadamantane.

en pointillés la séparation entre la partie quasiélastique et la partie purement élastique qui correspond à $a_0(Q) = 0,007$.

La même technique peut en principe être appliquée aux spectres mesurés à 23°C. La figure 7 montre sur le spectre correspondant au plus grand angle de diffusion $(Q = 1,43 \text{ A}^{-1})$ les parties élastiques que l'on peut extraire dans le cas du seul mouvement uniaxial $(a_0(Q) = 0,225)$ ou des deux mouvements simultanés $(a_0(Q) = 0,035)$. En raison de l'étroitesse du pic quasiélastique, la méthode est très imprécise. Il semble toutefois que l'hypothèse d'un mouvement uniaxial conduise à une largeur de "fonction d'appareil" (0,042 meV) légèrement plus grande que la résolution expérimentale (0,0365 meV). En conséquence la présence à cette température de rotations autour des axes cristallins dont la fréquence serait accessible à la gamme de mesure de l'appareil ne peut être totalement exclue.

On pourrait envisager qu'à haute température seules subsistent les rotations cristallines. Cette hypothèse est peu réaliste car elle suppose que le mouvement uniaxial qui apparaît à plus basse température et qui semble donc plus aisé disparaît au profit des rotations cristallines. Cette supposition peut être facilement écartée si on considère à 160° le spectre Q = 1,43 Å⁻¹. L'existence des seules rotations C₃ autour des axes [111] conduit à un facteur de structure $a_0(Q) = 0,09$ (figure 6) pour cette valeur de Q. Il s'agit d'ailleurs de celui du modèle B de l'adamantane (le temps de corrélation τ'_2 devenant tel que $1/\tau'_2 = 0$ (tableau *III*), le facteur de structure $a'_2(Q)$ doit être ajouté au facteur de structure élastique $a_0(Q)$).La séparation basée sur $a_0(Q) = 0,035$ conduit bien à une largeur à mi-hauteur voisine de 0,0365 meV (figure ϑ) alors qu'elle serait beaucoup plus large dans le cas des rotations C₃ seules (la partie élastique étant alors 2,5 fois plus importante).

Les spectres du fluoroadamantane présentent un aspect analogue (figure 11). L'existence des deux mouvements à haute température est suffisamment évidente pour que nous ne reprenions pas ici l'analyse précédente. Tout au plus peut-on dire que l'élargissement quasiélastique semble légèrement plus faible (largeur à mi-hauteur de 140 μ eV à T = 160°C pour Q = 1,43 Å⁻¹ alors que pour l'adamantanone on mesure 160 μ eV). Toutefois



FIGURE 14 - Spectres quasiélastiques du iodoadamantane.

ins ULL

on ne peut en tirer aucune conclusion définitive puisque :

- ces valeurs font intervenir la fonction d'appareil (37 μ eV)

- le nombre de lorentziennes n'est pas le même

- les expressions des temps de corrélation ne sont pas les mêmes, en particulier le mouvement uniaxial introduit un temps de corrélation égal à $3/\tau_{M_2}$ pour le fluoroadamantane et $4/\tau_{M_4}$ pour l'adamantanone.

Les positions atteintes par les protons (figure 2) sont les mêmes dans les deux cas dès que les deux mouvements interviennent. Seul changent le nombre total de protons et le nombre de protons de chaque type. Mais la différence est suffisamment faible pour que les deux facteurs de structure puissent être considérés comme identiques (figure 6).

Ce n'est que pour les plus basses températures et aux grandes valeurs de Q qu'une différence doit apparaître puisqu'on doit retrouver un mouvement uniaxial avec N = 3 ou N = 4 (figure 6). Cependant, compte tenu de l'allure des spectres à ces températures, la distinction est très difficile sans affinement des modèles correspondants et, même dans ce cas, la résolution instrumentale est mal adaptée.

Nous avons donc décidé d'entreprendre une étude beaucoup plus précise de ces deux dérivés avec une meilleure résolution expérimentale. En outre, à haute température, nous examinerons les spectres pour des valeurs de Q plus importantes. En effet, compte tenu de l'encombrement stérique beaucoup plus faible que dans le cas du cyanoadamantane, les mouvements de libration doivent être importants à cette température (ce que la structure à température ambiante laisse déjà présager) et on peut envisager dès lors de décrire le mouvement moléculaire à partir d'une distribution continue de probabilité d'orientation.

II) LES AUTRES DÉRIVES DE L'ADAMANTANE.

Nous citerons particulièrement le chloroadamantane. La structure à température ambiante a montré que la molécule était orientée dans la maille c.f.c. de la même manière que celle du cyanoadamantane. Toutefois, compte tenu des encombrements stériques différents de l'atome de chlore et du groupement $-C \equiv N$, on peut s'attendre à des comportements différents. C'est ce que montre la figure 12. A 100°C, le spectre enregistré à $0 = 1.43 \text{ Å}^{-1}$ montre l'existence de deux mouvements (comparer avec les spectres à 160°C du fluoroadamantane et de l'adamantanone) alors que le cyanoadamantane avait encore un mouvement uniaxial (figure III-5). Ce résultat ne doit pas nous surprendre si on pense que le groupement $C \equiv N$, à cause de sa forme longue et étroite, est bloqué dans son site octaédrique. Par contre le chlore, de forme plus sphérique, moins engagé entre les molécules voisines et profitant en outre d'une distance réticulaire plus grande, basculera plus facilement d'une position d'équilibre à une autre. Ceci semble être également le cas du bromoadamantane (figure 13). Le spectre obtenu à 107°C montre un facteur de structure élastique faible qui traduit l'existence d'un nombre important de positions accessibles aux protons. Le spectre à T = 27°C correspond à la phase intermédiaire. Son allure n'est pas exactement celle de la fonction d'appareil. Un léger élargissement subsiste dans le pied qui laisse supposer que dans cette phase les mouvements de réorientations ne sont pas complètement bloqués.

Par contre l'iodoadamantane (figure 14) présente de toute évidence les caractéristiques d'un mouvement uniaxial, même à haute température, ce qui le rapproche du cyanoadamantane.

On voit que le comportement des dérivés halogénés de l'adamantane est actuellement loin d'être expliqué. L'iodoadamantane a un encombrement stérique bien plus important que le bromoadamantane, une forme plus "globulaire" et semble pourtant se rapprocher plus du cas du radical linéaire $C \equiv N$. Bien que nous ayons déjà réalisé quelques affinements sur ces données expérimentales, nous nous abstiendrons de toute conclusion hâtive. Il s'agit là d'expériences préliminaires qui permettent de préciser la nature et la fréquence des mouvements de réorientation mais qui n'ont pas été réalisées dans des conditions expérimentales optimum (temps de mesure réduit, résolution expérimentale parfois mal adaptée , perte de spectres à cause de l'apparition de pics de Bragg). Nous signalerons également l'absence actuelle de données structurales précises pour le bromoadamantane et l'iodoadamantane. Ces expériences sont cependant très importantes. Elles nous ont permis de confirmer les résultats obtenus en RMN et en relaxation diélectrique. Elles vont nous permettre de reprendre l'étude de la diffusion quasiélastique en nous plaçant dès le départ dans les meilleures conditions expérimentales possibles, en utilisant éventuellement des monocristaux. Nous ne prétendons nullement que le modèle de Frenkel à deux mouvements indépendants qui nous a servi à exploiter ces premières données soit le seul valable ni le mieux adapté à la description des mouvements moléculaires d'autant que l'étude de la structure du chloroadamantane laisse prévoir un couplage translation-rotation important.



REFERENCES

- [1] ANDREWS, J.T.S., CARPENTER, R.E., MARTINKO, T.M., FORT, R.C.Jr.,
 FLOOD, T.A., ADLINGTON, M.G., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1978, <u>41</u>,
 (Letters), 257.
- [2] AMOUREUX, J.P., Thèse, 1980, Université de Lille.
- [3] **RIGNY**, P., Physica, 1972, 59, 707.
- [4] THIBAUDIER, C. and VOLINO, F., Molec.Phys., 1975, 30, 4, 1159.
- [5] THIBAUDIER, C. and VOLINO, F., Molec.Phys., 1973, 26, 5, 1281.
- [6] BROT, C. and VIRLET, J., J.Physique, 1979, <u>40</u>, 573.
- [7] BROT, C., LASSIER-GOVERS, B., LECHNER, R.E. and VOLINO, F., J.Physique, 1979, <u>40</u>, 563.



CHAPITRE VI

LE CAS D'UNE MOLÉCULE DÉFORMABLE : LE SUCCINONITRILE,


Les molécules étudiées jusqu'à présent étaient toutes rigides (en faisant abstraction des vibrations internes). Nous allons exposer maintenant le cas d'une molécule déformable : le succinonitrile. On sait depuis longtemps que ce composé présente une phase plastique à la température ambiante et de nombreuses études en ont été effectuées [1-18]. Nous citerons particulièrement H. FONTAINE [18] à qui on doit la détermination de façon univoque des positions d'équilibre de la molécule et la description des mouvements de réorientation. C'est en nous basant sur ses conclusions que nous avons entrepris l'étude de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons.

Le succinonitrile (N = C - $(CH_2)_2 - C = N$) présente une phase plastique à désordre orientationnel, stable de 233 K jusqu'à la fusion (331 K). La maille cristalline est cubique centrée (a = 6,37 Å) et renferme deux molécules, qui peuvent chacune présenter l'une des trois formes suivantes : une forme trans de symétrie C_{2h} (que nous désignerons par t) et deux formes gauches de symétrie C₂ (désignées respectivement par g et \bar{g}) [1]. Ces dernières se déduisent de la forme trans par des rotations de ± 120° de l'un ou l'autre des deux groupements CH₂-C = N autour de la liaison centrale C-C de la molécule (voir figure 1). Ces trois conformères existent simultanément dans le réseau et leurs concentrations respectives varient très légèrement avec la température. A la température ambiante il y a environ 22% de molécules trans, les deux formes gauches ayant quant à elles la même concentration [2].

La diffraction des rayons X [4] ainsi que les mesures de la polarisation des raies Raman [3] ont conduit à décrire la structure statique de la manière suivante : la liaison centrale C-C de la molécule est alignée le long de l'un des quatre axes d'ordre trois de la maille cubique. Quand la molécule est sous sa forme trans, elle est presque linéaire et approximativement dirigée le long de l'un des axes de symétrie d'ordre quatre du réseau. Pour les deux conformères gauches, les atomes d'azote des groupements $-C \equiv N$ sont situés au milieu des faces de la maille. La figure 1 montre un exemple possible d'orientation pour chacun des trois conformères. Chacun d'entre eux peut occuper trois orientations d'équilibre se déduisant les unes des autres par des rotations de \pm 120° autour de l'axe d'ordre trois. Si on considère les trois

- 179 -



FIGURE 1 - Isomères g, t et \overline{g} de la molécule de succinonitrile représentés dans des configurations possibles par rapport à la maille cubique ; les atomes d'hydrogène sont en noir.



FIGURE 2 - Trois configurations possibles de la molécule de succinonitrile autour d'une diagonale de la maille. Les mouvements possibles des deux groupes C = N et de l'ensemble de la molécule sont indiqués par des flèches ainsi que les probabilités de transition par unité de temps correspondantes k, k' et k".

conformères et toutes les orientations possibles, il y a au total 72 configurations d'équilibre accessibles à une molécule par rapport à un système de coordonnées lié au cristal.

En dessous de 233 K, le système cristallin devient monoclinique. Le désordre orientationnel disparaît et seules subsistent les deux formes gauches g et \bar{g} .

Des mesures de relaxation diélectrique [5, 6, 7], de RMN [8, 9], de capacité calorifique [10], de diffusion Rayleigh [11, 12, 13, 14, 15] et de dispersion des ondes acoustiques [16] ont montré l'existence de mouvements rapides de rotation

- a) de l'ensemble de la molécule
- b) de chacun des deux groupements nitrile dans la molécule.

Par des considérations d'encombrement stérique, il est clair [3,4,7] que les réorientations de l'ensemble de la molécule se produisent essentiellement lorsqu'elle possède une forme trans. En effet le moment d'inertie autour de son plus grand axe est relativement petit. Ces mouvements font passer la liaison centrale C-C d'une diagonale de la maille à une autre. Dans la suite, on supposera qu'ils consistent en des sauts réorientationnels de 90° autour des directions du type [100] du réseau.

Les mouvements du type b) sont reliés au passage d'une forme conformère à une autre. Compte tenu de l'encombrement stérique ainsi que du caractère très polaire des deux groupes $C \equiv N$, la réaction $g \neq \bar{g}$ peut être exclue et on ne considèrera que les processus d'isomérisation $g \neq t \neq \bar{g}$.

La figure 2 représente trois conformères autour d'une diagonale de la maille cubique. Les mouvements accessibles à chacun d'eux (du type a) et b)) y sont indiqués.

Les temps de corrélation obtenus par les différentes techniques expérimentales précédentes diffèrent considérablement les uns des autres comme on peut en juger dans le tableau *I* dans lequel les valeurs relevées

-	182	-

Technique Expérimentale	chnique Expérimentale Temps de corrélation		Référence
Relaxation diélectrique	τD	5.7×10^{-11} s	[5]
и и	τD	6.9×10^{-11} s	[7]
RMN	τr	4.0×10^{-11} s	[9]
Diffusion Rayleigh	τ	5.9×10^{-11} s	[11]
	τ	5.7×10^{-11} s	[12]
и и	τ1	6.2×10^{-11} s	[13]
11 11	τ2	4.4×10^{-11} s	[13]
	[*] 1	6.4×10^{-11} s	[14]
	τ2	4.4×10^{-11} s	[14]
Dispersion des ondes	τ _A	1.0×10^{-11} s	[16]
acoustiques			

TABLEAU I - Temps de corrélation rotationnels du succinonitrile à 25°C observé avec différentes techniques expérimentales.



(all's)

FIGURE 3 - Molécule de succinonitrile orientée suivant la diagonale numéro 1. Les chiffres indiquent les points où les axes de symétrie du cube coupent ses faces ou ses arêtes.

varient à 25°C de 1 \times 10⁻¹¹s à 7 \times 10⁻¹¹s. En fait une comparaison quantitative des résultats de ces diverses techniques n'est réalisable que si dans chacun des cas le même modèle microscopique est utilisé. En outre en général des expériences différentes ne sont pas sensibles exactement aux mêmes aspects du mouvement de rotation. La relaxation diélectrique, la dispersion des ondes acoustigues, la diffusion de la lumière sont des techniques qui rendent compte des effets du mouvement moléculaire sur des échelles macroscopiques. On peut dès lors prévoir qu'en général la corrélation des mouvements de rotation de molécules voisine aura une influence directe sur les temps de corrélation observés. La RMN est aussi sensible aux corrélations entre molécules (on définit une contribution intermoléculaire au temps de relaxation spin réseau). Toutefois l'étendue sera plus faible puisque les fonctions de corrélation varient en 1/r⁶. L'existence de corrélations orientationnelles non négligeables dans la phase plastique du succinonitrile a été montrée récemment par une analyse de la diffusion des RX [17].

Au contraire, la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons permet d'observer la fonction d'autocorrélation d'un proton par l'intermédiaire de sa transformée de Fourier (par rapport à l'espace et au temps). On étudie donc des mouvements d'une particule seule et non la relaxation d'un ensemble de particules.

Le modèle que nous utilisons décrit les mouvements de rotation d'une molécule trans comme des sauts de 90° autour des axes cristallographiques d'ordre quatre. Nous leur associons une probabilité de saut k (voir figure 2). Le mouvement d'isomérisation est décrit par des sauts de 120° des groupements nitrile autour de la liaison centrale C-C avec toutefois la restriction que le passage direct $g \neq \bar{g}$ est interdit. En outre compte tenu des hauteurs des barrières de potentiel a priori différentes suivant le sens de la réaction d'isomérisation, la probabilité de saut est k' pour le passage $g \rightarrow t$ (ou $\bar{g} \rightarrow t$) et k" pour le passage inverse $t \rightarrow g$ (ou $t \rightarrow \bar{g}$).

Ainsi nous ne pouvons plus faire l'hypothèse des fonctions centrales et utiliser la méthode élégante de la théorie des groupes. En effet à une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ d'un groupement nitrile peut correspondre aussi bien le passage d'une forme trans à une forme gauche que le passage inverse ou même une transformation interdite ($g \neq \bar{g}$). La probabilité d'une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ d'un groupement nitrile dépend donc essentiellement de la forme de la molécule à cet instant et le calcul de la fonction de diffusion rotationnelle incohérente nécessite la résolution du système d'équations différentielles décrivant l'évolution du mouvement.

DESCRIPTION DU MODÈLE.

L'intensité des neutrons diffusés est proportionnelle à la fonction de diffusion qui dans le cas d'un échantillon de poudre s'écrit

$$S_{inc}^{R}(Q,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\Omega_{Q} \int e^{-i\omega t} I_{inc}(\vec{Q},t) dt$$
(1)

où l'intégrale porte sur toutes les orientations possibles du vecteur de diffusion \overline{Q} . Dans notre cas, la molécule possède un total de 72 configurations différentes et la fonction de diffusion intermédiaire devient

$$I_{inc}(Q,t) = \sum_{\Omega=1}^{72} \sum_{\alpha_0=1}^{72} e^{i\overline{Q} \cdot [\overline{R}(\Omega) - \overline{R}(\Omega_0)]} P(\Omega,\Omega_0,t) P(\Omega_0)$$
(2)

Les sommes portent sur toutes les configurations initiales (Ω_0) et finales (Ω) de la molécule. $\vec{R}(\Omega)$ désigne la position du proton pour la configuration Ω . $P(\Omega_0)$ désigne la probabilité de la configuration initiale Ω_0 et $P(\Omega, \Omega_0, t)$ est la probabilité conditionnelle de trouver la molécule à l'instant t dans la configuration Ω si elle était dans la configuration Ω_0 à t = 0.

Les différentes orientations de chacun des trois conformères peuvent être décrites de façon univoque si on indique :

 a) la diagonale de la maille élémentaire parallèle à la liaison centrale C-C.

 b) pour une molécule trans, l'axe d'ordre quatre le long duquel la molécule est alignée (à peu près parallèle à la ligne droite joignant les deux atomes d'azote). c) pour une molécule gauche, l'axe d'ordre deux du cube qui coîncide avec son axe d'ordre deux moléculaire. (La direction de l'axe d'ordre deux d'une molécule gauche est définie par le vecteur issu du centre de la liaison centrale C-C et dirigé vers le milieu du segment joignant les deux atomes d'azote).

Ainsi par exemple t_j^i désigne une molécule trans, approximativement parallèle à l'axe d'ordre quatre j du cube et dont la liaison centrale C-C est dirigée suivant la diagonale i. De la même manière, g_j^i correspond à une molécule gauche ayant sa liaison centrale C-C également suivant la diagonale i et la direction de son axe d'ordre 2 coîncidant avec l'axe d'ordre deux j du cube.

La figure 3 représente un cube, orienté suivant les axes de la maille cubique centrée. Les points numérotés désignent l'endroit où les axes de symétrie du cube coupent ses faces ou ses arêtes. On y a représenté une molécule de succinonitrile avec sa liaison centrale C-C alignée le long de la diagonale 1. Neuf configurations sont possibles, à savoir :

a)	3	configurations	g	:	g1	g21	g_1
b)	3	configurations	t	:	t_1^1	t_2^1	t_3^1
c)	3	configurations	ģ	:	\bar{g}_1^1	₫2	\bar{g}_3^1

De la même manière, en considérant successivement la liaison centrale le long des 8 diagonales (orientées) du cube, il est possible de décrire toutes les autres des 72 configurations.

Nous pouvons dès lors, pour une orientation initiale Ω_0 introduire la notation P_{gj} , $P_{\bar{g}j}$ et P_{tj} pour les probabilités conditionnelles $P(\Omega, \Omega_0, t)$. A l'aide des probabilités de saut k, k' et k" définies précédemment nous pouvons écrire la matrice d'évolution des probabilités $P(\Omega, \Omega_0, t)$. Les expressions explicites sont données en Appendice et nous donnerons ici seulement trois exemples typiques d'équations (on se reportera utilement à la figure 3).

$$\frac{d}{dt} \begin{array}{c} P_{1} \\ g_{1}^{1} \end{array} = \begin{array}{c} -2k' P_{1} \\ g_{1}^{1} \end{array} + \begin{array}{c} k'' P_{1} \\ g_{1}^{1} \end{array} + \begin{array}{c} k' P_{1} \end{array} + \begin{array}{c} k' P_{1} \end{array} + \begin{array}{c} k' P_{1} \\ g_{1}^{1} \end{array} + \begin{array}{c} k' P_{1} \end{array} + \begin{array}{c} k' P_{$$

La matrice (72×72) de ce système d'équations différentielles peut être décomposée en deux matrices (36×36) indépendantes en introduisant les deux nouvelles bases σ et δ formées des éléments respectifs

qui sont définis comme les sommes et différences de probabilités de configuration, par exemple

$$\sigma_{j} = P_{j} + P_{\bar{j}} \quad \text{et} \quad \delta_{j} = P_{j} - P_{\bar{j}} \qquad (4)$$

La base σ conduit à une représentation matricielle (de dimension 36) du groupe de symétrie de l'octaèdre, la base δ à une représentation matricielle (également de dimension 36) du groupe de symétrie du tétraèdre. Toutes deux peuvent être décomposées en représentations irréductibles de dimensions inférieures [22]

$$\Gamma_{\sigma} = 2A_{1g} + A_{1u} + 2E_{g} + E_{u} + 2T_{1g} + T_{u} + 4T_{2g} + 2T_{2u}$$
(5-a)
$$\Gamma_{\delta} = 2A_{1} + A_{2} + 3E + 4T_{1} + 5T_{2}$$
(5-b)

- 186 -

Les bases de ces représentations irréductibles peuvent être trouvées avec l'aide des opérateurs de projection [23]. Nous ne donnerons pas ici le détail des calculs qui sont particulièrement longs et fastidieux quoique ne présentant aucune difficulté particulière. Les valeurs propres sont indiquées dans le tableau *II*. Les expressions finales des facteurs de structure sont données par l'appendice B. Il nous paraît plus intéressant de considérer deux cas particuliers, correspondant chacun à un type de mouvement (rotation des molécules trans ou réaction d'isomérisation) et de les étudier plus en détail, de façon à esquisser le calcul général sans perdre de vue l'aspect physique du problème. Ceci nous permettra de faire apparaître clairement les différences avec les modèles étudiés jusqu'à présent.

II) ÉTUDE DU MOUVEMENT DES MOLÉCULES TRANS,

Si on considère seulement le mouvement de réorientation des molécules sous forme trans, il suffit de faire k' = k" = 0 dans le système d'équations différentielles précédent. On obtient alors aisément pour toutes les molécules gauches

$$\frac{d}{dt} \begin{array}{c} P_{i} = 0 \\ dt \end{array} \begin{array}{c} \cdot \frac{d}{g_{i}} \\ dt \end{array} \begin{array}{c} \overline{g_{i}} \\ \overline{g_{i}} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ dt \end{array} \begin{array}{c} (6) \\ \end{array}$$

pour toutes les valeurs de i et j. Par contre les molécules trans conduisent à deux séries de systèmes d'équations différentielles. Nous allons pour le moment faire complètement abstraction des molécules gauches et supposer le cristal comme constitué uniquement de molécules trans. Pour la base symétrique σ_i^i on aboutit aux trois systèmes :

$$\frac{d}{dt} \vec{\sigma}_{j} = k \left[M_{j}^{\sigma} \right] \cdot \vec{\sigma}_{j} \qquad j = 1, 2, 3 \qquad (7)$$

avec $\vec{\sigma}_j = (\sigma_j^k)$ k = 1,2,3,4 correspondant aux diagonales du cube. Pour la base antisymétrique δ_j^i on obtient trois systèmes analogues

$$\frac{d}{dt} \vec{\delta}_{j} = k \left[M_{j}^{\delta} \right] \cdot \vec{\delta}_{j}$$
(8)

Valeurs propres	α j [meV]
a ₀ = 0	0
α ₁	0.210 _
α ₂ valeurs propres de la matrice D	0.166
α ₃ (voir annexe B)	0.024
/ α _ι ,	0.010
$\alpha_5 = -k^2 - 2k^2 + \sqrt{\Delta}$	0.020
$\alpha_6 = -k' - 2k'' - \sqrt{\Delta}$	0.111
$\alpha_7 = -k' - 2k'' - k + \sqrt{\Delta'}$	0.023
$\alpha_8 = -k' - 2k'' - k - \sqrt{\Delta}'$	0.157
$\alpha_{9} = -k' - 2k'' - 2k + \sqrt{\Delta''}$ $A'' = (2k'' + k' + 2k)^{2} - 8k'k''$	0.024
$a_{10} = -k' - 2k'' - 2k - \sqrt{\Delta}''$	0.205
$a_{11} = -2k'$	0.029
$\alpha_{12} = -2k' - 4k''$	0.131

TABLEAU II – Les expressions de α_1 , α_2 , α_3 et α_4 ne peuvent être écrites analytiquement.

 $\begin{bmatrix} M_{1}^{\sigma} \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} -2 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -2 \end{vmatrix} \qquad \begin{bmatrix} M_{2}^{\sigma} \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} -2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -2 \end{vmatrix} \qquad \begin{bmatrix} M_{3}^{\sigma} \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} -2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -2 \end{vmatrix}$ $\begin{bmatrix} M_{3}^{\sigma} \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} -2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -2 \end{vmatrix}$

TABLEAU II bis - Matrices d'évolution des probabilités de configuration dans le cas du mouvement des molécules trans seules.

Chacun de ces systèmes décrit l'évolution d'une molécule trans, alignée suivant l'axe d'ordre quatre j et passant d'une diagonale à une autre.

Les matrices M_j^{σ} et M_j^{δ} sont données dans le tableau *II bis*. On résoud facilement les systèmes précédents en introduisant par exemple dans (7) les combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques

$$p_{s} = \sigma_{j}^{1} + \sigma_{j}^{2} \qquad q_{s} = \sigma_{j}^{3} + \sigma_{j}^{4}$$

$$p_{A} = \sigma_{j}^{1} - \sigma_{j}^{2} \qquad q_{A} = \sigma_{j}^{3} - \sigma_{j}^{4} \qquad (9)$$

En supposant qu'à l'instant initial t=0 la molécule soit dans la configuration t_1^1 , après avoir appliqué les conditions aux limites suivantes

$$\sigma_{1}^{1} = \delta_{1}^{1} = 1$$

$$\sigma_{\beta}^{\alpha} = \delta_{\beta}^{\alpha'} = 0 \quad \text{si} \quad \alpha \neq 1, \beta \neq 1$$
(10)

on obtient finalement

$$P_{t_{1}^{1}} = \frac{1}{4} (1 + 2 e^{-2kt} + e^{-4kt})$$

$$P_{t_{1}^{1}} = 0$$

$$P_{t_{1}^{2}} = 0$$

$$P_{t_{1}^{2}} = \frac{1}{4} (1 - e^{-4kt})$$

$$P_{t_{1}^{3}} = \frac{1}{4} (1 - 2 e^{-2kt} + e^{-4kt})$$

$$P_{t_{1}^{4}} = \frac{1}{4} (1 - 2 e^{-2kt} + e^{-4kt})$$

$$P_{t_{1}^{4}} = 0$$

$$P_{t_{1}^{4}} = 0$$

En se reportant à la figure 3 on vérifie aisément que ceci correspond bien au mouvement d'une molécule trans autour de l'axe d'ordre 4 numéro 1. Les seules diagonales accessibles à une molécule trans dont l'axe C-C est initialement suivant la diagonale 1 sont $1,\overline{2},4,\overline{3}$. Les conditions initiales précédentes, appliquées aux systèmes définis par les matrices M_{i}^{σ} et M_{i}^{δ} avec j = 2,3 conduisent à des probabilités d'orientation nulles.

Pour calculer les expressions des facteurs de structure il nous faut associer les vecteurs saut pour chacun des protons de la molécule à chacune des orientations finales atteintes à l'instant t compte tenu d'une orientation t_1^1 à l'instant initial. Comme dans ce type de mouvement la forme de la molécule ne change pas, les quatre protons sont équivalents et il suffit dès lors de n'en considérer qu'un seul. En se reportant à la figure 4 on peut dénombrer 3 distances de saut différentes





La fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire

$$I_{inc}^{R}(\vec{Q},t) = \sum_{\Omega_{o}} \sum_{\Omega_{o}} e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(\Omega_{o}))]} P(\Omega,\Omega_{o},t) P(\Omega_{o})$$
(12)

fait intervenir

- les probabilités conditionnelles $\mathcal{P}(\Omega,\Omega_0,t)$ de l'orientation Ω à l'instant t compte tenu d'une orientation initiale Ω_0 . Nous venons de les calculer pour les molécules trans en supposant une orientation initiale t_1^1 . - les probabilités d'orientation initiales $\mathcal{P}(\Omega_0)$. Le système étant initialement à l'équilibre chaque orientation d'une molécule trans a au départ la même probabilité.

Comme nous considérons le cas d'un échantillon polycristallin, la fonction de diffusion intermédiaire doit être moyennée sur toutes les orientations du vecteur de diffusion \vec{Q} . Il s'ensuit que les termes exponentiels $\exp(i\vec{Q}, [\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(\Omega_0)])$ sont à remplacer par des fonctions de Bessel $j_0(Q|\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(\Omega_0)|)$ faisant seulement intervenir les modules du vecteur de diffusion et des différents vecteurs de saut du proton. Dans ces conditions chaque orientation initiale Ω_0 conduira à un terme identique et il suffit d'en considérer une seule. Nous écrirons

$$I_{inc}(Q,t) = \sum_{\Omega} j_{0}(Q \times |\vec{R}(\Omega) - \vec{R}(t_{1}^{1})|) P(\Omega,t_{1}^{1},t)$$
(13)

On obtient aisément

$$S_{inc}^{R}(Q,t) = a_{0}(Q) \delta(\omega) + a_{2k}(Q) L(2k,\omega) + a_{4k}(Q) L(4k,\omega)$$
(14)

où les $L(\alpha,\omega)$ sont des lorentziennes normalisées

$$L(\alpha,\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}$$
(15)

et

$$a_{0}(Q) = \frac{1}{4} [1 + 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR)]$$

$$a_{2k}(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_{0}(2QR)]$$

$$a_{4k}(Q) = \frac{1}{4} [1 - 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR)] \qquad (16)$$

Deux remarques s'imposent immédiatement :

1) Les facteurs de structure ainsi obtenus sont ceux d'une réorientation uniaxiale entre 4 positions d'équilibre équidistantes sur un cercle de rayon R. Ceci est particulièrement évident si on remarque que la molécule étant rigide il y a une correspondance biunivoque entre son orientation et la position occupée par le proton. En effet considérons le groupe cyclique C₄. Il admet la table de caractères

	Ε	C4	c ₄ ²	c ₄ ³
А	1	1	1	1
В	1	-]	1	-1
F	1	i	-1	-i
-	1	-i	-1	i

En posant k = $\frac{1}{\tau c_4}$ = $\frac{1}{\tau c_4}$ et $\frac{1}{\tau c_4^2}$ = 0 on obtient par la relation générale

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \Sigma_{\nu} \frac{1}{\tau_{\nu}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu}}{\chi_{\mu}^{E}} \right)$$
(27)

$$\frac{1}{\tau_{\mathsf{A}}} = 0 \tag{18-a}$$

$$\frac{1}{\tau_{\rm B}} = +4k \tag{18-b}$$

Les deux représentations conjuguées conduisant au même temps de corrélation

$$\frac{1}{\tau_{\rm E}} = 2k \qquad (18-c)$$

Les facteurs de structure s'obtiennent aisément par

$$a_{\mu}(Q) = \frac{1}{g} \sum_{\nu=1}^{g} x_{\mu}^{E} x_{\mu}^{\nu} j_{0}(Q|(\vec{R} - \vec{R}^{\nu})|)$$
(19)

$$a_{A}(Q) = \frac{1}{4} [1 + 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR)]$$
 (20-a)

$$a_{B}(Q) = \frac{1}{4} [1 - 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR)]$$
 (20-b)

et en faisant la somme des contributions des deux représentations conjuguées (puisqu'elles correspondent au même temps de corrélation)

$$a_{E}(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_{0}(2QR)]$$
 (20-c)

Remarquons que l'on aurait pu aussi appliquer directement les relations *III-3*, *III-4* et *III-5* dans le cas particulier m=4.

2) Si on suppose que le mouvement des groupements CH_2CN correspondant à la réaction d'isomérisation est très lent (comparativement à la gamme de mesure de l'appareil) pour que l'on puisse admettre que k' \rightarrow 0 et k" \rightarrow 0, les facteurs de structure écrit précédemment ne seront pas ceux expérimentalement observés. En effet nous avons complètement négligé l'existence des molécules gauches pour ne considérer que les molécules trans. En fait les équations (6)

 $\frac{d}{dt} \begin{array}{c} P \\ g_{j}^{i} \end{array} = \frac{d}{dt} \begin{array}{c} P \\ \overline{g}_{j}^{i} \end{array} pour tout i et tout j$

conduisent à des solutions de la forme

$$P_{g_{i}} = cte$$
 $P_{\bar{g}_{i}} = cte$ (21-a)

qui dépendent elles aussi des conditions initiales. Dans le cas où à t = 0 la molécule est sous forme trans (disons t_1^1) on obtient :

$$P_{i} = P_{-i} = 0$$
 quelque soit i et j (21-b)
 $g_{j} = g_{j}$

Par contre, si à l'instant initial la molécule est gauche, disons par exemple g^{α}_{β}) on aura à l'instant t

$$P_{j} = \delta_{i\alpha} \delta_{i\beta} \qquad P_{j} = 0 \qquad P_{j} = 0 \quad quelque \ soit \ i \ et \ j \qquad (22)$$

Dans ces conditions, la fonction de diffusion intermédiaire doit être écrite

$$I(Q,t) = \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha \\ 0}} \sum_{\alpha} j_{0}(Q|\vec{R}(\alpha) - \vec{R}(\alpha_{0}^{t})|) P(\alpha, \alpha_{0}^{t}, t) P(\alpha_{0}^{t})$$
$$+ \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ 0}} \sum_{\alpha} j_{0}(0) P(\alpha, \alpha_{0}^{g}, t) P(\alpha_{0}^{g}) + \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ 0}} \sum_{\alpha} j_{0}(0) P(\alpha, \alpha_{0}^{g}, t) P(\alpha_{0}^{g})$$
(23)

où Ω_0^t désigne une orientation initiale trans (de même Ω_0^g et $\Omega_0^{\bar{g}}$ désignent des orientations initiales gauches). Les arguments des fonctions de Bessel des deux derniers termes sont nuls puisque, la molécule étant fixe, la distance de saut du proton est nulle. Nous venons de voir que

 $P(\Omega, \Omega_0^{g}, t) = \delta_{\Omega, \Omega_0^{t}} \qquad P(\Omega, \Omega_0^{\overline{g}}, t) = \delta_{\Omega, \Omega_0^{\overline{g}}}$

On voit donc apparaître une contribution supplémentaire au terme élastique de la fonction de diffusion rotationnelle de la forme :

$$\sum_{\substack{\Omega_{0}^{g} \\ \Omega_{0}^{g}}} P(\Omega_{0}^{g}) \delta(\omega) + \sum_{\substack{\Omega_{0}^{g} \\ \Omega_{0}^{g}}} P(\Omega_{0}^{g}) \delta(\omega)$$
(24)

Nous allons calculer la probabilité de chacune des configurations initiales. Ce calcul sera tout à fait général sans que nous fassions d'hypothèse particulière sur les valeurs respectives de k, k' et k".

Nous définissons la probabilité P_{G} pour une molécule d'être sous l'une quelconque des formes gauches comme la somme sur toutes les probabilités correspondant à toutes les configurations gauches

$$P_{G} = \sum \sum P_{j} + P_{j}$$
(25)
i j $g_{j}^{i} \quad \overline{g}_{j}^{i}$

De la même manière, la probabilité pour une molécule d'être sous la forme trans peut s'écrire

$$P_{T} = \sum_{i j} \sum_{j} P_{ij}$$
(26)

 P_{G} et P_{T} sont reliés par les deux équations différentielles (aisément obtenues à partir de la matrice (72×72) d'évolution des probabilités)

$$\frac{d}{dt} P_{G} = -2k' P_{G} + 4k'' P_{T}$$

$$\frac{d}{dt} P_{T} = 2k' P_{G} - 4k'' P_{T}$$
(27)

$$\frac{P_{\rm T}}{P_{\rm G}} = \frac{k'}{2k''} \tag{28}$$

En outre, il est évident que $P_T + P_G = 1$. En supposant que pour un même conformère toutes les configurations sont équiprobables, on obtient :

$$P(\Omega_0^{\bar{g}}) = P(\Omega_0^{\bar{g}}) = \frac{1}{24} \cdot \frac{k''}{k' + 2k''}$$
 (29-a)

pour chacune des configurations gauches et

$$P(\Omega_0^{t}) = \frac{1}{24} \cdot \frac{k''}{k' + 2k''}$$
(29-b)

pour chacune des configurations trans.

Le système différentiel (27) admet, outre la valeur propre $\alpha=0$ qui conduit à la solution d'équilibre précédente, l'autre valeur propre $\alpha = -(2k'+4k'')$ qui peut être associée au temps caractéristique de la réaction d'isomérisation.

En reportant les expressions (24) et (29) dans la relation (23) de la fonction de diffusion rotationnelle incohérente, on obtient les expressions suivantes des facteurs de structure

$$a_{0}(Q) = \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{1}{4} \left[\left(1 + \frac{8k''}{k'} \right) + 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR) \right]$$

$$a_{2k}(Q) = \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{1}{2} \left[1 \qquad - j_{0}(2QR) \right]$$

$$a_{4k}(Q) = \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{1}{4} \left[1 \qquad - 2j_{0}(QR\sqrt{2}) + j_{0}(2QR) \right] \quad (30)$$

Cet ensemble de facteurs de structure constitue ce que nous appellerons à partir de maintenant le modèle A. Il correspond au cas où on observe seulement les réorientations de l'ensemble de la molécule

E	C3	c ₃ ²	σv	σ'v	σ "
9 <mark>1</mark>	92 ¹	g ₃ ¹	$\bar{g}_{\bar{1}}^1$	ā13	<u>ģ</u>
9 ¹ ₂	g_3^1	9 <mark>1</mark>	\bar{g}_3^1	ĝ ¹ ₂	$\bar{g}_{\bar{1}}^1$
g 1 3	g_1^1	9 ¹ ₂	₫ <u></u>	<u>ģ</u>	<u>ģ</u>
t_1^1	t_2^1	t_3^1	t_1^1	t ¹ ₃	t_2^1
t_2^1	t_3^1	t_1^1	t_3^1	t ₂ ¹	t_1^1
t_3^1	t_1^1	t ₂ ¹	t ₂ ¹	t_1^1	t_3^1
<u>ģ</u>	<u>g</u> 1	<u>ģ</u>	g_1^1	g_3^1	g ₂ ¹
<u>ģ</u>	<u><u>g</u>¹/₃</u>	<u><u></u>g<u>1</u></u>	g ¹ ₃	g_2^1	g_1^1
<u>9</u> 13	$\bar{g}_{\bar{1}}^1$	<u>ģ</u>	g_2^1	g_1^1	g_3^1
8	0	0	1	1	1





TABLEAU IIId - Matrice [K] (Equation 35-a)



(Equation 31)

 $r_{A1}^{1} = P_{q_{1}}^{1} + P_{q_{2}}^{1} + P_{q_{3}}^{1} + P_{\bar{q}_{1}}^{1} + P_{\bar{q}_{1}}^{1} + P_{\bar{q}_{2}}^{1} + P_{\bar{q}_{3}}^{1}$ $r_{A2}^{2} = 2P_{t_{1}}^{1} + 2P_{t_{2}}^{1} + 2P_{t_{3}}^{1}$ $r_{A2} = P_{q_{1}}^{1} + P_{\bar{q}_{2}}^{1} + P_{\bar{q}_{3}}^{1} - P_{\bar{q}_{1}}^{1} - P_{\bar{q}_{2}}^{1} - P_{\bar{q}_{3}}^{1}$ $r_{Eg}^{1} = 2P_{q_{1}}^{1} - P_{q_{2}}^{1} - P_{q_{3}}^{1}$ $r_{Eg}^{2} = -P_{q_{1}}^{1} + 2P_{q_{2}}^{1} - P_{q_{3}}^{1}$ $r_{Et}^{2} = -P_{t_{1}}^{1} + 2P_{t_{2}}^{1} - P_{t_{3}}^{1}$ $r_{Eg}^{2} = 2P_{t_{1}}^{1} - P_{t_{2}}^{1} - P_{t_{3}}^{1}$ $r_{Eg}^{2} = 2P_{\bar{q}_{1}}^{1} - P_{\bar{q}_{2}}^{1} - P_{\bar{q}_{3}}^{1}$ $r_{Eg}^{2} = -P_{\bar{q}_{1}}^{1} + 2P_{\bar{q}_{2}}^{2} - P_{\bar{q}_{3}}^{1}$

TABLEAU IIIC - Base adaptée à la symétrie

- 196 -

parce que le mouvement d'isomérisation est trop lent pour pouvoir être vu sur l'échelle de temps définie par la résolution expérimentale. Sa caractéristique principale est de conduire à une valeur très grande du facteur de structure élastique, à cause de la contribution purement élastique des protons des molécules gauches.

III) ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ISOMÉRISATION

Supposons maintenant que la probabilité de réorientation des molécules trans d'une diagonale du cube à la diagonale voisine soit nulle (k=0) et intéressons nous seulement à la réaction d'isomérisation $g \neq t \neq \bar{g}$ produite par le mouvement des groupements CH₂CN autour des diagonales. En faisant k=0 dans le système d'équations différentielles reliant les probabilités des différentes configurations, on aboutit aisément à huit systèmes identiques indépendants, correspondant chacun à une diagonale. Considérons par exemple les mouvements autour de la diagonale 1.

$$\frac{d}{dt}\vec{p}_1 = [K]\vec{p}^1 \qquad (31)$$

où \vec{P}^1 est un "vecteur" à 9 composantes

$$\vec{P}^{1} = \left(P_{g_{1}}^{1}, P_{g_{2}}^{1}, P_{g_{3}}^{1}, P_{t_{1}}^{1}, P_{t_{2}}^{1}, P_{t_{3}}^{1}, P_{t_{3}}^{1}, P_{\bar{g}_{\bar{1}}}^{1}, P_{\bar{g}_{\bar{2}}}^{1}, P_{\bar{g}_{\bar{3}}}^{1}\right) \qquad (32)$$

La matrice [K] est définie dans le tableau (III-a)

Bien que la résolution de ce système ne nécessite pas absolument l'utilisation de la théorie des groupes, nous allons cependant chercher une base adaptée à la symétrie du problème. Ceci nous permettra d'illustrer la méthode utilisée dans le cas général.

L'ensemble des configurations précédentes fournit une base d'une représentation de dimension 9 du groupe de symétrie C_{3v} dont la table de caractères est donnée par

C _{3v}	E	203	^{3σ} v
A ₁	1	1	-1
A2	1	1	-1
E	2	-1	0

Les caractères de notre représentation s'obtiennent en cherchant les configurations invariantes par les opérations de symétrie. Le tableau *III b* indique comment se transforment les diverses configurations qui constituent notre base de représentation sous l'effet de ces opérations. La dernière ligne donne le nombre de configurations invariantes.

A partir de la relation de décomposition

$$m_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{\nu} n_{\nu} \chi^{\nu}_{\mu} \chi^{\nu}$$
(33)

on obtient le nombre de fois (m_{μ}) que la représentation μ intervient dans la décomposition. La somme porte sur toutes les classes du groupe C_{3V} ; g est l'ordre de groupe, n_{ν} étant le nombre d'éléments de la classe ν ; χ^{ν}_{μ} est le caractère de cette classe dans la représentation μ , χ^{ν} celui dans notre représentation. On trouve que notre représentation peut être décomposée en trois représentations monodimensionnelles et 3 représentations bidimensionnelles

 $\Gamma \equiv 2A_1 + A_2 + 3E \tag{34}$

Les coefficients de cette décomposition peuvent être obtenus aisément en utilisant les opérateurs de projection (voir tableau III-c). Dans la nouvelle base \vec{T} le système d'équations différentielles (31) se réduit en 4 sous-systèmes indépendants qu'on peut écrire globalement :

$$\frac{d}{dt}\vec{T} = \begin{bmatrix} K_{\Gamma} \end{bmatrix}\vec{T} \qquad (35-a)$$

avec

$$\vec{r} = \left(r_{A_1}^1, r_{A_2}^2, r_{A_2}^2, r_{B_g}^1, r_{E_t}^1, r_{E_{\bar{g}}}^1, r_{E_{\bar{g}}}^2, r_{E_{\bar{g}}}^2, r_{E_{\bar{t}}}^2, r_{E_{\bar{g}}}^2\right) \quad (35-b)$$

et où $[K_{\Gamma}]$ est donné par le tableau (*III-d*). Les solutions s'expriment à partir des valeurs propres qui sont :

avec

 $\alpha_{+} = -k' - 2k'' + \sqrt{\Delta} \qquad \Delta = k'^{2} + 4k''^{2} - 2k'k''$ $\alpha_{-} = -k' - 2k'' - \sqrt{\Delta}$

A l'instant initial t=0, la molécule considérée peut, autour de la diagonale 1 être dans l'une quelconque des 9 configurations. En fait, compte tenu de la moyenne à effectuer correspondant à l'emploi d'une poudre, chacune des 3 configurations correspondant au même conformère conduit au même résultat final et il suffit de n'en considérer qu'une seule à chaque fois. Nous aurons donc seulement à calculer les probabilités des différentes configurations à l'instant t pour les trois conditions initiales suivantes :

 $P_{g_{1}^{1}} = 1, P_{g_{2}^{1}} = P_{g_{3}^{1}} = P_{t_{1}^{1}} = P_{g_{1}^{1}} = 0 \text{ quelque soit i}$ $P_{t_{1}^{1}} = 1, P_{t_{2}^{1}} = P_{t_{3}^{1}} = P_{g_{1}^{1}} = P_{g_{1}^{1}} = 0$ """ $P_{t_{1}^{1}} = 1, P_{t_{2}^{1}} = P_{t_{3}^{1}} = P_{g_{1}^{1}} = P_{g_{1}^{1}} = 0$ """

Un calcul simple mais assez long fournit les coefficients $C_{\alpha_i}(\Omega,\Omega_0)$ du développement

$$P(\Omega,\Omega_0,t) = \sum_{\alpha_i} C_{\alpha_i}(\Omega,\Omega_0) e^{\alpha_i t}$$
(36)

LILLI

Ces coefficients sont donnés dans les tableaux IV-a et IV-b. Il apparaît maintenant une différence très importante par rapport au cas étudié précédemment de réorientation des molécules trans. La réaction d'isomérisation étant essentiellement une déformation de la molécule les quatre protons ne sont plus équivalents. Par exemple la transformation $g_1^1 \rightarrow t_2^1$ ne met en mouvement qu'un seul des groupements CH_2CN et donc

			-2	k'		
	O	-(2k'+4k")	9 <mark>1</mark>	<u>g</u> ¹ / ₁	°+	α_
P 1 g1	A"/6	A'/6	1/2	-1/2	-B ⁻ /3	B ⁺ /3
P 1 92	-A"/2	-A'/2	O	0	- B ⁻ /2	B ⁺ /2
P 1 93	5A"/6	5A'/6	0	O	5B ⁻ /6	-5B ⁺ /6
Pt1	A'/3	-A'/3	0	o	-C'/3	C'/3
P _t ¹	-A'	Α'	0	0	-C'/2	C'/2
P 1 1 3	5A'/3	-5A'/3	0	0	5C'/6	-5C'/6
P <u>g</u> 1	A"/6	A'/6	-1/2	1/2	-B ⁻ /3	B ⁺ /3
p g1/2	-A"/2	-A'/2	0	0	-B ⁻ /2	B ⁺ /2
P <u><u><u></u><u></u><u><u></u><u><u></u><u></u><u></u><u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u></u></u></u></u>	5A"/6	5A'/6	0	0	587/6	~5B ⁺ /6

Molécule dans la configuration g_1^1 ou $\overline{g_1^1}$ à t=0

- 200 -

TABLEAU IVa

Molécule dans la configuration t_1^1 à t=0

	0	-(2k'+4k")	-2k '	a ⁺	a_
P 1 g1	A"/6	-A"/6	0	-C"/3	C"/3
P 1 92	-A"/2	A"/2	o	-C"/2	C"/2
P 1 93	5A"/6	-5A"/6	o	5C"/6	-5C"/6
P _{t1}	A'/3	A"/3	0	2B ⁺ /3	-2B ⁻ /3
P _{t1}	-A '	-A "	0	8+	-B ~
Pt1	5A'/3	5A"/3	0	-5B ⁺ /3	5B ⁻ /3
P 1	A"/6	-A"/6	0	-C"/3	C"/3
P_1	-A"/2	A"/2	o	-C"/2	C"/2
P_1 93	5A"/6	-5A"/3	0	5C"/3	-5C"/3

TABLEAU IVb

Avec A' =
$$\frac{k'}{k'+2k''}$$
 A'' = $\frac{2k''}{k'+2k''}$ A'+A'' = 1
B⁺ = $\frac{k'-2k''+\sqrt{\Delta}}{2\sqrt{\Delta}}$ B⁻ = $\frac{k'-2k''-\sqrt{\Delta}}{2\sqrt{\Delta}}$ B⁺-B⁻ = 1
C' = $\frac{k'}{\sqrt{\Delta}}$ C'' = $\frac{k''}{\sqrt{\Delta}}$

seulement deux protons, les deux autres restant parfaitement immobiles. Les protons équivalents appartiennent seulement à la même moitié de molécule et le calcul de la fonction de diffusion rotationnelle sera la moyenne des expressions en considérant séparément les deux demi molécules. Le tableau V indique pour chacun des deux protons les distances de sauts effectuées pour chacune des configurations atteintes à l'instant t, compte tenu de la configuration moléculaire initiale. La valeur non nulle $r_4 = 1,825$ Å est la distance entre deux sites qui peuvent être occupés par un proton autour d'une diagonale (la notation du modèle général a été conservée). Compte tenu des deux protons et compte tenu également des probabilités des différentes configurations initiales calculées précédemment

$$P(g_1^1) = P(\bar{g}_1^1) = \frac{k''}{k' + 2k''}$$
 $P(t_1^1) = \frac{k'}{k' + 2k''}$

on aboutit assez aisément aux facteurs de structure

$$S_{S}^{R}(Q,\omega) = A_{0}(Q) \delta(\omega) + \sum_{j=5,6,11} a_{j}(Q) \frac{1}{\pi} \frac{|\alpha_{j}|}{\alpha_{j}^{2} + \omega^{2}}$$
(37)

On se reportera au tableau II pour les expressions de α_5 , $\alpha_{\tilde{6}}$ et α_{11}

$$a_{0}(Q) = \left[\frac{1}{3} \quad 1 + 2j_{0}(Qr_{4})\right]$$

$$a_{5}(Q) = \left[1 - j_{0}(Qr_{4})\right] \left\{\frac{2k''}{k'+2k''} \quad \frac{k'+2k''+\sqrt{\Delta}}{12\sqrt{\Delta}} + \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{k'-k''+\sqrt{\Delta}}{3\sqrt{\Delta}}\right\}$$

$$a_{6}(Q) = \left[1 - j_{0}(Qr_{4})\right] \left\{\frac{-2k''}{k'+2k''} \quad \frac{k'+2k''-\sqrt{\Delta}}{12\sqrt{\Delta}} - \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{k'-k''-\sqrt{\Delta}}{3\sqrt{\Delta}}\right\}$$

$$a_{11}(Q) = \left[1 - j_{0}(Qr_{4})\right] \frac{k''}{k'+2k''}$$
(38)

On s'aperçoit aisément que le facteur de structure élastique $a_0(Q)$ est absolument identique à celui d'un modèle de rotations uniaxiales de 120° autour d'une des diagonales. Ceci vient du fait que le facteur de structure élastique ne dépend que des positions atteintes



proton	orient.		ORIENTATION A L'INSTANT t							
	1n1t. t=0	g_1^1	g ¹ ₂	g_3^1	t_1^1	t_2^1	t_3^1	$\bar{g}\frac{1}{\bar{1}}$	g1	<u>_</u> 1 g_3
	g_1^1	0	r ₄	r ₄	r ₄	0	r ₄	r ₄	r ₄	0
I	t_1^1	r ₄	r ₄	0	0	'r4	r ₄	r ₄	0	r ₄
	\bar{g}_1^1	r ₄	0	r ₄	r ₄	r ₄	0	0	r ₄	r ₄
	g_1^1	0	r ₄	r ₄	r ₄	r ₄	0	r ₄	0	r ₄
II	t_1^1	r ₄	0	r ₄	0	r ₄	r ₄	r ₄	r ₄	0
	$\bar{g}_{\bar{1}}^1$	r ₄	r ₄	0	r ₄	0	r ₄	0	r ₄	r ₄

TABLEAU V – Distances de saut des deux protons considérés $r_4 = 1,825$ Å

par les protons. Or les deux parties de la molécule interviennent dans la réaction $g \leftrightarrow t \leftrightarrow \overline{g}$ de sorte que les 3 positions sont effectivement accessibles. Par contre les autres facteurs de structure sont beaucoup plus compliqués que dans ce cas à cause de l'interdiction du passage direct entre les deux configurations gauches. En particulier il faut noter l'apparition des probabilités de saut k' et k" dans les expressions de $a_5(Q)$, $a_6(Q)$ et $a_{11}(Q)$.

Signalons que ce modèle, que nous désignerons dans ce qui suit comme le modèle B, constitue une bonne approximation du modèle réel pour calculer la diffusion multiple. Nous détaillerons ce point par la suite. Il peut évidemment être facilement obtenu à partir du modèle général en faisant k = 0 dans les expressions des facteurs de structure et des temps de corrélation. Toutefois nous avons préféré effectuer les calculs explicitement car la méthode utilisée est en tout point analogue à celle du calcul général.

IV) DÉTERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE ELASTIQUE

Dans un cas comme celui du succinonitrile, où interviennent deux types différents de mouvements de rotation, il est concevable que les deux probabilités de saut diffèrent suffisamment l'une de l'autre pour que l'on ait k'(ou k")« k ou vice versa k « k' (ou k"). Dans ces conditions l'effet d'un seul des deux types de mouvements serait résolu expérimentalement et on observerait un facteur de structure élastique correspondant à ce seul mouvement. Aussi une étude précise du terme purement élastique du spectre de l'intensité diffusée doit elle nous permettre de dire si, compte tenu de la résolution expérimentale, nous observons seulement les mouvements de réorientation d'ensemble (modèle A), ou seulement les mouvements d'isomérisation (modèle B) ou les deux (modèle C) [19]. Rappelons les expressions des facteurs de structure élastiques :

$$\text{moděle A} \quad a_{0}(Q) = \frac{k'}{k'+2k''} \quad \frac{1}{4} \left[1 + \frac{8k''}{k'} + 2j_{0}(Qr_{6}) + j_{0}(Qr_{11}) \right]$$
(39-a)

$$\text{moděle B} \quad a_{0}(Q) = \frac{1}{3} \left[1 + 2j_{0}(Qr_{4}) \right]$$
(39-b)

$$\begin{array}{l} \text{mod}\tilde{e} = c & a_0(Q) = \frac{1}{24} \left[1 + 2j_0(Qr_2) + j_0(Qr_3) + 2j_0(Qr_4) \\ & + 2j_0(Qr_5) + 4j_0(Qr_6) + 4j_0(Qr_7) + 2j_0(Qr_8) \\ & + 2j_0(Qr_9) + j_0(Qr_{10}) + 2j_0(Qr_{11}) + j_0(Qr_{12}) \right] \ (39-c) \end{array}$$

Les valeurs des distances entre les différents sites d'un proton sont indiquées dans le tableau VI suivant

distance	valeur (Å)	distance	valeur (Å)	distance	valeur (Å)
r ₁	0	r ₅	1,87	r ₉	2,52
r ₂	0,46	r ₆	2,17	. r ₁₀	3,04
r ₃	0,65	r ₇	2,22	r ₁₁	3,08
r ₄	1,825	r ₈	2,48	r ₁₂	3,24

TABLEAU VI - Distances entre les sites d'équilibre d'un proton.

Les parties élastiques et quasiélastique des spectres peuvent être séparées par extrapolation graphique et leurs surfaces mesurées avec une assez bonne précision. On détermine ainsi une valeur expérimentale du facteur de structure élastique. Une autre méthode plus systématique pour cette détermination à partir des valeurs expérimentales utilise une procédure d'affinement par moindres carrés. Elle consiste à affiner sur les spectres expérimentaux une expression de la forme

$$S_{fit}(Q,\omega) = e^{-2W} \left[f(Q) \cdot a_{0}(Q) \delta(\omega) + \frac{1 - f(Q) \cdot a_{0}(Q)}{1 - a_{0}(Q)} \sum_{j} a_{j}(Q) L_{j}(\omega) \right]$$
(40)

f(Q) est un paramètre qui permet de faire varier la quantité d'intensité élastique diffusée. Une telle fonction de diffusion $S_{fit}(Q,\omega)$ respecte trois conditions essentielles :

- a) son intégrale en énergie est égale à 1
- b) si f(Q) = 1 alors $S_{fit}(Q,\omega) = S_{inc}^{R}(Q,\omega)$



FIGURE 5 - Spectre en temps de vol du succinonitrile. La résolution instrumentale est représentée $(\lambda = 10, 44 \text{ Å}, T = 302 \text{ K}, 0 = 1,09 \text{ Å}^{-1})$. L'encadré montre la partie quasiélastique du spectre en énergie Les tiretés représentent deux séparations graphiques extrêmes entre les contributions élastiques et quasiélastiques.

ព្រះរន

- 205 -





c) si $f(Q) \neq 1$ alors seul le rapport de l'intensité élastique à l'intensité quasiélastique est modifié tandis que la forme générale du terme quasiélastique reste inchangée.

Il est clair que si le modèle théorique décrit correctement la dynamique du mouvement moléculaire, non seulement l'affinement doit être bon pour tous les spectres mais encore ce fit doit conduire à f(Q) = 1 pour tous les angles de diffusion. Cependant si f(Q) diffère de façon sensible de 1, le produit $f(Q).a_{0}(Q)$ obtenu par le fit peut néanmoins approcher la valeur réelle expérimentale du facteur de structure élastique. Ceci permet de chercher à utiliser d'autres modèles mathématiques pour décrire convenablement le phénomène physique.

Nous avons tout d'abord estimé la valeur expérimentale du facteur de structure élastique en appliquant la méthode graphique aux spectres mesurés à 302 K avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 10,44$ Å. La partie encadrée de la figure (5) montre en tirets une séparation "maximale" et une séparation "minimale" d'un spectre en ses parties élastique et quasiélastique. Les résultats de 3 estimations pour 3 valeurs différentes de Q sont représentées sur la figure (6) par des traits verticaux dont la longueur correspond à l'écart entre les deux valeurs extrêmes du facteur de structure élastique obtenu par ce moyen. Les courbes théoriques correspondant aux modèles A, B et C ont aussi été tracées sur cette figure. On s'aperçoit que les deux modèles A et B peuvent être écartés.

Ce résultat a été confirmé en affinant l'équation (40) aux spectres, en utilisant le modèle C. Ceci conduit aux valeurs de $f(Q).a_0(Q)$ (c'est à dire au facteur de structure expérimental) indiquées par des points. L'accord avec la fonction $a_0(Q)$ du modèle C est excellent, en d'autres termes les facteurs f(Q) sont proches de 1 pour toutes les valeurs de Q. Plus précisément, pour Q < 1 Å⁻¹ ces valeurs "expérimentales" sont en moyenne légèrement en dessous de la courbe du modèle C. Un écart de cette sorte est typique des effets de la diffusion multiple. Comme test supplémentaire, un autre fit de l'équation (40) a été réalisé, cette fois à partir du modèle B. La plupart des valeurs de f(Q) obtenues



FIGURE 7 - Spectres de succinonitrile à 302 K mesurés avec λ = 10,44 Å. Les tiretés séparent les contributions élastiques et quasiélastiques.

sont beaucoup plus petites que 1 et de la sorte le produit $f(Q).a_{O}(Q)$ tend de nouveau vers le facteur de structure du modèle C quoique l'accord ne soit pas aussi bon que dans le cas précédent.

En conclusion nous pouvons affirmer que les modèles A et B ne sont pas valables et qu'il est nécessaire pour rendre compte correctement des spectres expérimentaux, de tenir compte simultanément des deux mouvements.

Les affinements effectués à partir du modèle C nous ont permis d'obtenir des valeurs des probabilités de saut k, k' et k". Cependant ces affinements ont été effectués spectre par spectre. Afin d'obtenir des valeurs précises il apparaît nécessaire d'affiner simultanément tous les spectres et de les corriger de la diffusion multiple. Ce sont ces affinements que nous allons présenter maintenant.

V) LES CORRECTIONS DE DIFFUSION MULTIPLE

Nous avons tout d'abord cherché à obtenir les valeurs de k, k' et k" sans tenir compte de la diffusion multiple. L'expression de la fonction de diffusion a été multipliée par un facteur de Debye-Waller obtenu directement à partir de la dépendance en Q de l'intensité intégrée pour les spectres quasiélastiques. Un "bruit de fond" inélastique, calculé à partir d'une densité d'états de Debye ayant été ajouté, l'expression complète, convoluée par la fonction d'appareil fut affinée sur les spectres expérimentaux.

Nous avons montré (équation 28) que les probabilités de passage d'une forme gauche à une forme trans (k') ou vice-versa (k") sont reliées par la relation k' = 2k"R, R étant le rapport des concentrations des deux conformères (R = 0,282 à 302°K et varie lentement avec la température [2]). En conséquence, en plus d'un facteur de normalisation global F pour l'ensemble des spectres d'une même expérience, nous avons seulement deux paramètres indépendants k et k'. Nous avons affiné de la manière suivante : dans un premier temps simultanément sur les cinq plus



FIGURE 8 - Spectres du succinonitrile à 302 K mesurés avec $\lambda = 8,04$ Å.

- 210 -

grands angles $(112,5 \le 20 \le 135^{\circ})$ puis ayant obtenu k et k', ces deux paramètres furent fixés et le modèle affiné sur tous les autres spectres avec pour seul paramètre le facteur de normalisation F. Quoique les affinements soient bons (voir figures 7 et 8) et que la valeur de F ait peu varié par rapport à sa valeur initiale à l'issue de l'affinement global correspondant à chaque longueur d'onde, les valeurs de k et k' différaient fortement entre les deux affinements, comme on peut le voir dans le tableau *VII*. On note un rapport deux entre les deux séries de valeurs, la précision sur k étant très mauvaise dans chacun des cas. Considérant d'abord l'allure des spectres représentés sur les figures 7 et 8, on peut remarquer le faible élargissement quasiélastique particulièrement pour les petites valeurs de Q. C'est pourquoi, dans notre essai de détermination de k et k' nous n'avons considéré que les plus grands angles de diffusion.

La valeur propre $\alpha_{11} = -2k'$ a pour facteur de structure quasiélastique

 $a_{11}(Q) = \frac{k'}{k' + 2k''} (1 - j_0(Qr_4))$

qui est indépendante de k et k' pour un rapport $R = \frac{k'}{2k''}$ donné. Compte tenu de la valeur R = 0,282 utilisée dans l'affinement, on constate que cette lorentzienne contribue pour environ 30% à l'intensité diffusée. On conçoit dès lors que la valeur de k' sera plus sensible à l'allure du spectre que celle de k qui n'intervient qu'indirectement dans les autres valeurs propres. La différence importante entre les valeurs à 8,042 Å et 10,44 Å dénote un accroissement de l'élargissement quasiélastique par rapport à l'élargissement prévu par le modèle C, accroissement qui d'ailleurs augmente avec Q.

 $(\frac{1}{k} = 1,34 \times 10^{-11} \text{s à 8,042 Å}, \frac{1}{k} = 3,80 \times 10^{-11} \text{s à 10,44 Å})$

Les affinements individuels spectre par spectre pour déterminer le facteur de structure élastique conduisaient à moins de divergence dans les valeurs des temps de corrélation. La raison principale en est la présence du facteur f(Q) qui, devenant inférieur à 1 pour les grands angles de diffusion, diminue artificiellement la proportion d'intensité élastique diffusée (et donc tient compte de l'augmentation de l'intensité quasiélastique par rapport au modèle).

Toute cette analyse nous a conduit à soupçonner la présence dans les spectres enregistrés d'une contribution non négligeable de la diffusion multiple.

Les corrections de diffusion multiple ont été effectuées de deux manières différentes. En effet cette expérience de diffusion neutronique est chronologiquement la première que nous ayons effectuée. En rencontrant pour la première fois le problème posé par la diffusion multiple, nous avons naturellement eu d'abord recours aux méthodes de corrections déjà existantes et dans un premier temps les spectres obtenus avec une longueur d'onde incidente de 10,44 Å furent corrigés par une technique de simulation du type Monte-Carlo, en utilisant le programme DISCUS de la bibliothèque d'Harwell [22]. L'évaluation des ordres successifs de la diffusion a été conduite jusqu'à l'ordre trois, une estimation de la diffusion d'ordre quatre ayant conduit à une contribution négligeable. Les paramètres utilisés pour le modèle ont été évalués à partir des affinements avant correction.

Nous avons pu ainsi obtenir, pour chaque spectre, la valeur du rapport de la diffusion d'ordre un sur la diffusion totale, pour chacune des valeurs du transfert d'énergie. Cependant les intensités obtenues pour chacun des ordres de diffusion ne tiennent pas compte de la fonction d'appareil. Aussi ne nous a-t-il pas paru valable de corriger les spectres expérimentaux en les multipliant simplement en chacun de leurs points par la valeur de ce rapport. Il nous a paru plus correct de chercher à obtenir une expression analytique phénoménologique de la diffusion multiple qui puisse, après convolution par la résolution instrumentale être directement soustraite aux spectres expérimentaux. Nous avons alors procédé de la manière suivante.

D'abord une expression du type (40) a été affinée sur chacun des spectres représentant la diffusion totale "calculés" par la méthode de Monte-Carlo

$$S_{c}(Q,\omega) = F_{c} \left[a_{0}(Q) f_{c}(Q) \delta(\omega) + \frac{1 - f_{c}(Q)a_{0}(Q)}{1 - a_{0}(Q)} \sum_{j} a_{j}(Q) L_{j}(\omega) \right]$$
(41)

 F_c n'est qu'un facteur de normalisation (indépendant de l'angle). Le paramètre $f_c(Q)$ introduit permet de tenir compte de la variation d'intensité élastique diffusée due à la présence supplémentaire de la diffusion multiple par rapport au modèle qu'on affine. Il est évident que les valeurs obtenues pour $f_c(Q)$, ainsi d'ailleurs que celles des temps de corrélation, après les affinements sur ces spectres non convolués par la fonction d'appareil doivent coïncider avec celles obtenues lors des affinements sur les spectres expérimentaux (voir le paragraphe précédent). Ceci constitue un critère qui nous permet de tester la validité de la méthode de simulation.

Après nous être assuré que cette condition primordiale était respectée, nous avons affiné à l'aide d'une expression analogue pour la diffusion multiple.

$$S_{M}(Q,\omega) = F_{M} \left[a_{0}(Q) f_{M}(Q) \delta(\omega) + \frac{1 - f_{M}(Q)a_{0}(Q)}{1 - a_{0}(Q)} \sum_{j} a_{j}(Q) L_{j}(\omega) \right]$$
(42)

Dès lors, en convoluant $S_M(Q,\omega)$ par la fonction d'appareil, il devient possible de corriger les spectres expérimentaux

$$S_{cor}(Q,\omega) = S_{exp}(Q,\omega) - \frac{F}{F_c} S_M^{conv}(Q,\omega)$$
(43)

où F est le facteur de normalisation obtenu lors des affinements sur les spectres expérimentaux ayant conduit à la détermination du facteur de structure élastique.

Les paramètres obtenus à partir de l'affinement de ces spectres corrigés sont alors comparés aux valeurs initiales utilisées dans la technique de simulation. Tant qu'ils sont différents, il est nécessaire de refaire une nouvelle évaluation de la diffusion multiple à partir de ces nouvelles valeurs, jusqu'à ce que la comparaison soit satisfaisante.



FIGURE 9 - Calcul de la diffusion totale et de la diffusion multiple (jusqu'au troisième ordre) pour un angle 20 = 135,5° (trait plein). Comme les résultats ne sont pas convolués avec la fonction d'appareil, les points correspondant à $\hbar \omega = 0$ sont représentés par un cercle et un triangle blanc. Les points (diffusion totale) et triangles (diffusion multiple) noirs ont été obtenus par la méthode de Monte-Carlo.



FIGURE 10 - Rapport de la diffusion d'ordre trois sur la diffusion totale calculé (trait plein) et obtenu par la méthode de Monte-Carlo (cercles).
En fait seulement deux itérations furent nécessaires pour obtenir un accord acceptable.

Cette méthode de correction, quoique donnant d'excellents résultats, était cependant relativement longue. Le temps de calcul était d'environ deux heures par spectre, auquel il faut encore ajouter les différents calculs d'affinement que nous venons de décrire. Nous avons cherché une méthode plus rapide, éventuellement même au détriment de la précision (du moins dans une première approche du problème). Nous avons alors examiné la méthode semi analytique indiquée par Sears [20], [27] que nous avons décrite dans le chapitre II. Une comparaison a été effectuée avec les résultats précédents de la méthode de Monte-Carlo, en développant le calcul jusqu'au deuxième ordre de diffusion. Cette comparaison a été présentée dans le chapitre II. L'accord entre les deux méthodes nous a encouragé à continuer dans cette voie, avec pour objectif principal de diminuer le temps de calcul numérique. En faisant Q = Q(ω =O) pour toutes les fréquences d'un même spectre, il nous a été possible de convoluer analytiquement les différents termes de la fonction de diffusion et de pousser le calcul jusqu'au troisième ordre. Le gain de temps fut appréciable, la méthode se révélant dix fois plus rapide. La figure 9 montre la comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de Monte-Carlo. Les deux échelles ont été ajustées l'une par rapport à l'autre à partir de l'intensité de la diffusion totale et il apparaît clairement que les intensités ainsi obtenues ont des allures identiques. La diffusion du troisième ordre constitue une part non négligeable de la diffusion multiple comme on peut en juger sur la figure 10 . Là encore on pourra remarquer l'accord tout à fait acceptable entre les deux méthodes aussi bien dans le cas d'une géométrie expérimentale par transmission que dans celui par réflexion.

Ce résultat nous a incité à utiliser de préférence cette méthode pour corriger les spectres obtenus avec une longueur d'onde de 8,042 Å. Les valeurs des paramètres utilisées dans le calcul ont été évidemment celles obtenues à partir des affinements à 10,44 Å. La méthode utilisée autorisait de convoluer les différents ordres de diffusion successifs par la fonction d'appareil. Aussi suffisait-il cette fois, pour corriger les spectres expérimentaux, de multiplier chacun de leurs points par la valeur





diffusion multiple (après convolution avec la fonction d'appareil).





- 216 -

calculée du rapport de la diffusion d'ordre un sur la diffusion totale.

Les figures (11) et (12) montrent de toute évidence l'importance de cette correction, la diffusion multiple atteignant, au voisinage de $\hbar_{\omega} = 0$, 20% de la diffusion totale pour les plus grandes valeurs de Q, et augmentant encore dans les ailes des spectres (jusqu'à atteindre 40%).

La méthode employée ici, consistant à calculer les différents ordres de diffusion successifs, impose donc de connaître les temps de corrélation et peut nécessiter plusieurs itérations, comme nous l'avons signalé précédemment. En fait, l'exemple du succinonitrile est le premier que nous ayons traité et les corrections que nous avons apportées aux spectres expérimentaux ont découlé facilement des nombreuses études comparatives effectuées par rapport à la méthode de Monte-Carlo. Les paramètres utilisés dans la correction à 8,042 Å étaient déduits des affinements à 10,44 Å, le seul critère étant la cohérence des affinements finaux pour les deux longueurs d'onde. En fait, bien que les expressions des facteurs de structure fassent intervenir les probabilités de saut d'un proton, et donc dépendent du résultat final de l'affinement, il est cependant possible d'appliquer une méthode de calcul analogue à celle que nous avons utilisée dans le cas du cyanoadamantane et de l'adamantane. Cette autre méthode sera appliquée plus loin, pour les mesures à basse température.

VI) DÉTERMINATION DES TEMPS DE CORRÉLATION ET DISCUSSION

Après avoir corrigé tous les spectres des effets de la diffusion multiple, la procédure d'affinement suivante a été appliquée pour chacune des deux valeurs de l'énergie incidente. Le modèle C fut affiné simultanément sur tous les spectres mesurés. La comparaison des résultats devait nous indiquer si les différences que nous avions constatées lors des fits précédents avant correction étaient des effets de la diffusion multiple ou si l'utilisation de longueurs d'ondes différentes (c'est à dire aussi de résolutions instrumentales différentes associées à des domaines différents du module de \vec{Q}) amplifiait particulièrement certains aspects de la fonction de diffusion.



315 Jul





- 218 -

Les différents paramètres d'affinement furent choisis de la façon suivante ; d'abord nous introduisons un facteur de normalisation, identique pour tous les spectres correspondant à la même énergie incidente Afin de tenir compte de la dépendance en Q de l'intégrale quasiélastique mesurée, un facteur de Debye-Waller tient lieu de second paramètre. Les autres paramètres sont les deux probabilités de saut k et k' correspondant respectivement aux réorientations des molécules trans et à l'isomérisation g + t ou $\bar{g} \rightarrow t$. Le terme k" étant relié au terme k' par la relation k'/2k" = 0,282 à 302 K [2], nous avons donc quatre paramètres indépendants. Enfin un faible "bruit de fond inélastique" calculé à partir d'une densité d'états de Debye (voir annexe A du chapitre I), ayant été ajouté à la fonction de diffusion, l'expression complète, convoluée par la fonction d'appareil fut affinée par moindres carrés aux spectres expérimentaux corrigés de la diffusion multiple.

Pour tous les angles de diffusion, les affinements obtenus ont été de grande qualité (voir figures 13 et 14). Alors que les fits précédents sans corrections de diffusion multiple avaient conduit à des valeurs différentes des temps de corrélation suivant l'énergie incidente, les valeurs maintenant obtenues sont en parfait accord comme on peut en juger d'après le tableau *VII* suivant

	λ = 8,0)42 Å	$\lambda = 10,44$ Å			
10 ⁻¹¹ s	^τ g→t	[⊤] t⇔t	^τ g→t	^τ t⇔t		
Avant correction de diffusion multiple	1,34	0,93	3,80	0,57		
Après correction de diffusion multiple	4,45	2,85	4,35	2,40		

TABLEAU VII - Temps de corrélation $\tau_{g \to t} = 1/k'$ et $\tau_{t \leftrightarrow t} = 1/k$ obtenus avant et après les corrections de diffusion multiple pour différentes longueurs d'onde incidentes λ .



En outre, à partir de la relation k'/2k" = 0,282, on trouve le temps de corrélation de la réaction d'isomérisation trans \rightarrow gauche

$$r_{t \to g} = \frac{1}{k''} = 2,6 \pm 0,3 \ 10^{-11} s$$

Ainsi quand une molécule est dans une configuration trans, la probabilité de se transformer en l'une des deux formes gauches est approximativement égale à la probabilité d'effectuer un saut de réorientation de sa diagonale à une autre diagonale voisine. Quant à la probabilité de revenir d'une configuration gauche à une forme trans, elle est plus petite, environ d'un facteur 2. Si on examine les changements des valeurs des temps de corrélation après les corrections de diffusion multiple, on peut conclure la chose suivante : l'effet dépend des facteurs de structure relatifs aux différentes lorentziennes. En particulier, dans notre cas, où, en raison de la faible concentration en molécules trans, la contribution quasiélastique correspondant à la réorientation des molécules trans a un poids peu important, l'effet de la diffusion multiple sur ce terme devient particulièrement important. Ce problème est analogue à celui que nous avions rencontré dans le cas de l'adamantane où les largeurs des lorentziennes de faible contribution étaient fortement affectées par la diffusion multiple lors des affinements sans corrections préalables.

Les largeurs des différentes lorentziennes qui correspondent à ces nouvelles valeurs des temps de corrélation sont données dans le tableau *II*. A partir de ces résultats, on comprend maintenant facilement pourquoi le modèle B fournit une bonne représentation phénoménologique de nos spectres, quoique la détermination du facteur de structure élastique expérimental nous ait permis d'écarter ce modèle en faveur du modèle C [28]. Afin de discuter ce point, examinons la dépendance en Q des facteurs de structure quasiélastiques $A_j(Q)$. Ces coefficients sont, rappelons le, fonctions des temps de corrélation. Les expressions explicites sont données en annexe B. On voit aisément (figure 15) que deux d'entre eux sont d'une importance particulière. Leurs contributions

individuelles à la diffusion quasiélastique sont du même ordre de grandeur que la somme de toutes les autres. On remarque que le facteur de structure relatif à la valeur propre $\alpha_{11} = -2k'$ est exactement le même dans les deux modèles B et C (avec une contribution quasiélastique d'environ 50%). En outre, à partir du tableau II, on voit que la largeur de la lorentzienne associée à la valeur propre α_A est seulement 10 μ eV. Comme les fonctions d'appareil ont respectivement des largeurs de 22 µeV et 51 µeV pour des longueurs d'onde incidentes de 10,44 Å et 8,042 Å, leur convolution avec cette lorentzienne étroite conduit dans les deux cas à des fonctions qui ne sont pas beaucoup plus larges que la fonction d'appareil elle-même. La figure 16 montre le "facteur de structure élastique" obtenu en ajoutant a $a_{0}(Q)$ le facteur de structure quasiélastique $a_4(Q)$. La différence avec celui du modèle B devient très faible et ceci est la raison principale pour laquelle ce modèle B constitue une bonne approximation phénoménologique pour les calculs de diffusion multiple. Ceci peut être résumé par les trois remarques suivantes :

a) puisque la lorentzienne L_4 correspondant à la valeur propre α_4 est plutôt étroite comparativement à la fonction d'appareil, un affinement du modèle B sur les spectres expérimentaux conduit à des résultats relativement bons, qui sont généralement inférieurs à ceux d'un fit du modèle C. C'est pourquoi le modèle B peut être utilisé comme description phénomenologique de nos données expérimentales.

b) la lorentzienne L_4 est cependant assez large pour être vue par la méthode de séparation pour la détermination du facteur de structure élastique que nous avons appliquée pour écarter le modèle B en faveur du modèle C.

c) la conclusion a) ne peut pas être extrapolée à des expériences où la résolution en énergie est meilleure : le modèle B n'aurait pas affiné les données expérimentales si la largeur de la fonction d'appareil avait été plus petite que α_A .

En ce qui concerne le coefficient de Debye-Waller que nous avons introduit comme paramètre d'affinement, sa valeur finale à partir des données corrigées est 0,36 A^2 . Cette valeur concorde parfaitement avec celle que l'on peut obtenir en portant le logarithme de la surface des spectres quasiélastiques en fonction de Q².

VII) MESURE DE LA DIFFUSION QUASIÉLASTIQUE AVEC LE SPECTRO-MÈTRE À HAUTE RÉSOLUTION IN10

Le spectromètre en rétrodiffusion IN10 est très bien adapté à la mesure des faibles transferts d'énergie. Sa résolution est de l'ordre de 1 μ eV. Cette valeur est largement suffisante pour mettre en évidence facilement la lorentzienne de très faible largeur L_4 . Notre propos n'est pas de donner ici en détail une description de l'appareil. Nous nous bornerons simplement à en indiquer le principe, tout en précisant les conditions expérimentales utilisées lors de notre expérience.

1) LE SPECTROMETRE IN10

L'idée fondamentale consiste à faire arriver sur l'échantillon un faisceau de neutrons dont l'énergie $E_i(t) = E_0 + \Delta E_0(t)$ varie avec le temps. Un analyseur sélectionne ensuite parmi les neutrons diffusés ceux dont l'énergie est égale à E_f et qui ont donc subi un échange

$$\Delta E(t) = E_{f} - E_{o} - \Delta E_{o}(t) \qquad (44)$$

Une analyse dans le temps du nombre n(t) de neutrons que laisse passer l'analyseur permet d'obtenir le spectre n(E) des neutrons diffusés en fonction de l'échange d'énergie qu'ils ont subi.

Ceci est réalisé pratiquement en faisant arriver un faisceau de neutrons sur un monochromateur (dans notre cas un monocristal de silicium taillé pour donner une reflexion (111), lequel est animé d'un mouvement alternatif parallèlement à la direction du faisceau incident. On obtient ainsi, par effet Doppler, des neutrons dont l'énergie $E_i(t)$ varie sinusoïdalement dans le temps autour de la valeur E_0 qui correspondrait au monochromateur immobile. La gamme d'énergie ainsi couverte

(45)



FIGURE 17 - Spectres du succinonitrile en phase ordonnée (points). Les triangles indiquent la fonction d'appareil mesurée expérimentalement (vanadium). Pour les plus grandes valeurs de transfert d'énergie, l'échelle a été multipliée par 10. où v est la fréquence du mouvement du monochromateur, était dans notre cas (v = 6 Hz) de $\pm 15,6 \text{ µeV}$ autour de la valeur E₀ = 2,081 meV ($\lambda_0 = 6,275 \text{ Å}$; k₀ = 1,0013 Å⁻¹).

Nous avons utilisé comme analyseurs des lames de silicium taillées en réflexion (111). Ainsi en utilisant des cristaux identiques (de même nature et taillés pour la même réflexion) comme analyseurs et monochromateurs

 $E_{f} = E_{0} \tag{46}$

et nous pouvions étudier des transferts d'énergies $\hbar\omega$ allant jusqu'à \pm 15,6 $\mu\text{eV}.$

2) L'EXPERIENCE

Le succinonitrile a été étudié sous forme de poudre à 5 températures (226,5 K ; 242 K ; 252,5 K ; 274,3 K et 302 K), principalement aux trois angles de diffusion 20 = 81°, 99° et 120,15° correspondant respectivement à des vecteurs d'onde Q = 1,3 Å⁻¹, Q = 1,52 Å⁻¹ et Q = 1,73 Å⁻¹. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures $17 \ a 19$.

A la plus basse des températures étudiées, la structure cristalline du succinonitrile est celle d'une phase ordonnée (température de transition $T_t = 233$ K). Les spectres enregistrés ne doivent présenter aucun élargissement par rapport à la fonction d'appareil déterminée par la mesure d'un vanadium étalon. Ceci est vérifié expérimentalement comme le montre la figure 17. Les spectres du succinonitrile et du vanadium, après renormalisation de l'un par rapport à l'autre, coïncident parfaitement : aucun mouvement accessible à la gamme de mesure d'IN10, n'existe dans la phase basse température du succinonitrile.

La série de mesures à T = 302 K a été effectuée dans un but de comparer avec les résultats obtenus sur IN5. On constate immédiatement qu'à cette température, l'élargissement quasiélastique est tel qu'une grande partie des spectres sort des limites de la gamme des transferts



- 226 -



Température	Demi largeurs à mi-hauteur (µeV)											
(K)	2θ=81° η=1,30 Å ⁻¹	20=99° 0=1,52 Å ⁻¹	20=120,15° 9=1,73 Å ⁻¹									
242	2,508	2,739	2,824									
252,5	3,528	3,601	3,443									
274,3	6,095	6,219	6,260									
302	11,11	10,20	13,07									

TABLEAU VIII - Demi largeur à mi-hauteur (en μ eV) de la partie quasiélastique des spectres, déterminée par affinement d'une lorentzienne et d'un pic élastique.

Т	$\frac{1}{k}$ (10 ⁻¹¹ s)	$\frac{1}{k^{-11}}$ (10 ⁻¹¹ s)	1/k" (10 ⁻¹¹ s)	$R = \frac{k'}{2k''}$
242 K	12,00	57,00	28,30	0,248
252,5 K	8,25	35,75	18,20	0,255
274,3 K	4,35	14,20	7,60	0,267
302 K	2,75	3,99	2,25	0,282
302 K (IN5)	2,625	4,40	2,50	0,282

Distance	ordre 1	ordre 2	ordre 3			
1	0	0	0			
2	0,46	0,46	0,555			
3	0,65	0,65				
4	1,825	1.95				
5	1,87	1,05	2 11			
6	2,17	2 105	2,11			
7	2,22					
8	2,48	2 50				
9	2,52	2,50				
10	3,04	3.06	2.06			
11	3,08	5,00	2,90			
12	3,24	3,24				

TABLEAU IX - Distances de saut des protons du succinonitrile considérés pour les calculs des diffusions respectives d'ordre un, deux et trois.

TABLEAU X - Probabilités de transitions avec la température.

١

d'énergie mesurables. Ceci était aisément prévisible compte tenu des largeurs des lorentziennes à cette température données dans le tableau *II*. Il eut été possible d'examiner les ailes de ces spectres en changeant le cristal monochromateur de façon à avoir $E_f \neq E_0$ (voir équation 44). Cependant, notre but n'était pas véritablement de refaire une mesure précise à cette température. Nous nous limitions simplement à examiner si les résultats obtenus avec les deux instruments coïncidaient. Pour cela nous espérions beaucoup que les contributions importantes des facteurs de structure $a_4(Q)$ et $a_{11}(Q)$ nous permettraient d'affiner le modèle sur une gamme d'énergie aussi étroite ($\alpha_4 = 10 \ \mu eV$ et $\alpha_{11} = 2k' = 30 \ \mu eV$), ce qui fut effectivement le cas.

Aux températures intermédiaires, l'élargissement quasiélastique est très net, même à la plus basse température des mesures dans la phase plastique. La mi-largeur à mi-hauteur de la partie quasiélastique est voisine de 2,7 μ eV à 242 K. Cette valeur a été obtenue en affinant une seule lorentzienne et un pic élastique (en même temps qu'un "bruit de fond" constant avec l'énergie pour tenir compte des lorentziennes les plus larges. La même technique, appliquée aux spectres mesurés aux autres températures a fourni les mi-largeurs regroupées dans le tableau *VIII*

Nous avons ensuite affiné le modèle à deux mouvements (modèle C) pour chaque température. Instruits des problèmes posés par la diffusion multiple dans les expériences faites sur IN5, nous avons cherché à diminuer le plus possible l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, même en remplissant le boitier avec de la poudre de succinonitrile broyée en basse température (ce qui la rend beaucoup moins collante) il nous a été impossible de descendre au dessous de 0,5 mm. Dès lors, nous pouvions être certains de la présence dans les spectres expérimentaux d'une contribution non négligeable des neutrons diffusés plusieurs fois.

3) LES CORRECTIONS DE DIFFUSION MULTIPLE

Le calcul des facteurs de structure correspondant au modèle C qui tient compte des deux mouvements (ainsi que celui correspondant au modèle B où seule intervient la réaction d'isomérisation) conduit à des expressions qui font intervenir les probabilités de transition k, k' et k". La fonction de diffusion rotationnelle incohérente peut s'écrire

$$S_{inc}^{R}(Q,) = e^{-2W} \sum_{\mu=1}^{12} a_{\mu}(k,k',k'';Q) L_{\mu}(\omega)$$
 (47-a)

où

$$a_{\mu}(k,k',k'';Q) = \sum_{i} C_{\mu}^{i}(k,k',k'') j_{0}(Qr_{i})$$
 (47-b)

S'il est un cas où l'approximation Q = Q(ω =0) à l'intérieur d'un même spectre est valable, c'est bien dans celui des expériences menées avec IN10, où les transferts d'énergie sont très faibles. Dans ces conditions, il semble raisonnable de corriger de la diffusion multiple à partir de la méthode des facteurs de structure généralisés exposée au chapitre *II*. Ainsi pour la diffusion d'ordre deux

$$B_{\mu\nu}(k,k',k'';Q) = \frac{\Sigma}{4\pi} \int d\Omega_1 A_{\mu}(k,k',k'';Q_1) A_{\nu}(k,k',k'';|\vec{Q}-\vec{Q}_1|) H_2(\varphi_0,\varphi_1,\varphi)$$
(48-a)

où

$$A_{\mu}(k,k',k'';Q) = a_{\mu}(k,k',k'';Q) e^{-2W(Q)}$$
 (48-b)

On peut écrire à l'aide de (47)

$$B_{\mu\nu}(k,k',k'';Q) = \frac{\Sigma}{4\pi} \sum_{i} \sum_{j} C_{\mu}^{i}(k,k',k'') C_{\nu}^{j}(k,k',k'') J_{2}(r_{i},r_{j};Q) \qquad (49-\alpha)$$

avec

$$J_{2}(r_{i},r_{j};Q) = \int d\alpha_{1} H_{2}(\varphi_{0},\varphi_{1},\varphi) e^{-\langle u^{2} \rangle Q_{1}^{2}} e^{-\langle u^{2} \rangle |\vec{Q}-\vec{Q}_{1}|^{2}} e^{\langle g-\vec{Q}_{1}|^{2}} \times j_{0}(Q_{1}r_{i}) j_{0}(|\vec{Q}-\vec{Q}_{1}|r_{j}) \qquad (49-b)$$

on s'aperçoit qu'il suffit de calculer numériquement les expressions $J_2(r_i,r_j;Q)$ pour obtenir une expression des facteurs de structure généralisés $B_{\mu\nu}(k,k',k";Q)$ qui puisse être introduite dans la fonction de diffusion totale et qui variera au cours de l'affinement en fonction des paramètres k, k' et k".

$$C_{\mu\nu\eta}(k,k',k'';Q) = \left[\frac{\Sigma}{4\pi}\right]^{2} \sum_{i} \sum_{j} \sum_{\ell} C_{\mu}^{i}(k,k',k'') C_{\nu}^{j}(k,k',k'') C_{\eta}^{\ell}(k,k',k'') \times J_{3}(r_{i},r_{i},r_{\ell};Q)$$
(50-a)

avec

$$\begin{aligned} J_{3}(r_{i},r_{j},r_$$

La méthode ne présente pas de difficultés mais fait intervenir un grand nombre de distances de saut des protons du succinonitrile. Avec 12 distances on est conduit à calculer 144 termes J_2 pour l'ordre deux et 1728 termes J_3 pour l'ordre trois. Cependant, si on considère les valeurs de ces longueurs de sauts données dans le tableau *IX* on s'aperçoit qu'on peut supposer n'avoir que 8 distances différentes pour le calcul de l'ordre deux et 4 pour celui de l'ordre trois. On aboutit ainsi à 64 termes J_2 et 64 termes J_3 .

4) ANALYSE DES RESULTATS

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau X. A la température la plus élevée (302 K), on constate un excellent accord avec les résultats obtenus à partir de IN5. L'écart entre les deux valeurs de k est inférieur à 5%. L'écart pour k' est un peu plus important (environ 10%). En fait la valeur de k' est principalement déterminée grâce à la lorentzienne de mi-largeur $\alpha_{11} = 2k'$. Or, à la température ambiante cette mi-largeur atteint 30,3 µeV, de sorte que cette lorentzienne sort largement de la fenêtre de l'instrument (± 15,6 µeV) et que l'affinement de k' devient plus difficile. Par contre la valeur de k est surtout due à la lorentzienne associée à la valeur propre α_4 . Nous avons indiqué à partir des résultats de IN5 une valeur à la température ambiante



FIGURE 20 - Evolution des probabilités de transition t \Leftrightarrow t (triangles noirs) et g \rightarrow t (triangles blancs) avec la température. Les \bigoplus sont les valeurs "phénoménologiques" déduites à partir de la largeur à mi-hauteur. Les carrés correspondent aux mesures de LEADBETTER. Les traits pleins sont les résultats obtenus par d'autres techniques (référence [3],[18]).

 $\alpha_4 = 10 \ \mu eV$. Cette valeur correspond bien à la demi-largeur à mi-hauteur obtenue lors des affinements préliminaires des spectres d'IN10 (voir tableau *VIII*). Les autres lorentziennes beaucoup plus larges (en particulier α_{11}) étant prises en compte par le "bruit de fond" introduit comme paramètre, la largeur quasiélastique ainsi obtenue était celle de la lorentzienne correspondant à α_4 .

Ces valeurs ont été reportées sur la figure 20. Il est possible de faire passer une droite par chacune des séries de points obtenues ce qui permet, en supposant une loi d'Arrhénius, de déterminer les énergies d'activation correspondant à chacun des mouvements :

> $\tau_{t \leftrightarrow t}$ = 6,94 ± 0,23 10⁻¹⁴ exp(1792/T) s $\tau_{g \to t}$ = 5,93 ± 0,20 10⁻¹⁵ exp(2690/T) s

On remarque la différence importante entre les deux énergies d'activation de sorte que, si à la température ambiante la probabilité pour une molécule trans de revenir sous une des deux formes gauches est à peu près égale à la probabilité de changer de diagonale, lorsque la température décroit, les rotations des groupements CH_2CN autour de la liaison centrale C-C diminuent beaucoup plus que les réorientations de l'ensemble de la molécule sous forme trans ($k/k'' \approx 2,36$ à T = 242 K). L'étude de la diffraction des RX [4] a montré pour le succinonitrile l'existence d'un coefficient de dilatation thermique important. Les rotations des groupements CH_2CN mettent en jeu un moment d'inertie important autour de l'axe C-C central et un grand déplacement angulaire (120°). On conçoit intuitivement qu'à basse température, elles seront beaucoup moins favorisées par l'encombrement stérique et la diminution de l'agitation thermique que les rotations d'ensemble de la molécule.

L'énergie d'activation qui correspond aux rotations de 90° des molécules trans est très vosine de celle obtenue par A.J. LEADBETTER [25] à partir d'un modèle tenant compte de ces isomères seuls. En fait si on reporte sur la figure 20 les temps de corrélation "phénoménologiques" déterminés à chaque température (tableau *VIII*), l'énergie d'activation que l'on peut en déduire correspond à celle du mouvement t \Leftrightarrow t. La partie centrale des spectres est donc très fortement influencée par la rotation des molécules trans (par l'intermédiaire de α_4).

En conséquence, tout affinement portant principalement sur cette région des spectres, indépendamment du modèle utilisé et des temps de corrélation obtenus, conduira à une énergie d'activation correspondant aux réorientations t \leftrightarrow t.

Le calcul de la fonction de corrélation du moment dipolaire indiqué dans l'annexe C montre qu'elle fait intervenir la valeur 2k' seule. un tel calcul n'a certes qu'une valeur très relative. Cependant, si on se reporte à l'étude de la relaxation diélectrique réalisée par H. FONTAINE et W. LONGUEVILLE et à leur interprétation sur la base du modèle de FRENKEL à deux mouvements, il est satisfaisant de remarquer :

- que le résultat ne fait intervenir qu'un seul temps de relaxation

- que ce temps de relaxation est caractéristique de la réaction d'isomérisation

- que l'énergie d'activation correspondante est voisine de celle qui a été mesurée.

En conclusion de ce long chapitre, nous dirons que les mesures de diffusion quasiélastique des neutrons que nous avons effectuées sur le succinonitrile en phase plastique

- confirment sans doute possible les conclusions de H.FONTAINE sur les mécanismes de réorientation

- sont en accord avec les autres résultats expérimentaux obtenus précédemment.

- 234 -

- 235 -

REFERENCES

[1]	JANZ,	G.J.	and	FITZGERALD,	W.E.,	J.Chem.Phys.	23,	(1955),	1973.
-----	-------	------	-----	-------------	-------	--------------	-----	---------	-------

- FONTAINE H. and FOURET, R., Adv. in Mol.Relax.Processes, 5, (1973),
 391. Elsevier Sci.Publ.Comp., Amsterdam.
- [3] FONTAINE, H., LONGUEVILLE, W. and WALLART, F., J.Chimie Physique 68, (1971), 1593.
- [4] FONTAINE, H. and BEE, M., Bull.Soc.Fr.Mineral.Cristallogr., <u>95</u> (1972), 441.
- [5] CLEMETT, C. and DAVIES, M., J.Chem.Phys., 32 (1960), 316.
- [6] WILLIAMS, D.E. and SMYTH, C.P., J.Am.Chem.Soc., 84, 1808, (1962).
- [7] LONGUEVILLE, W., FONTAINE, H. and CHAPOTON, A., J.Chimie Physique, 68, (1971), 436.
- [8] PETRAKIS, L. and RAO, A., J.Chem.Phys., 39, (1963), 1633.
- [9] POWLES, J.G., Afrozi Begum and NORRIS, M.O., Mol. Phys., <u>17</u>, (1969),
 489.
- [10] WULFF, C.A. and WESTRUM, E.F.Jr., J.Chem.Phys., 67, (1963), 2376.
- [11] BOYER, L., VACHER, R., CECCHI, L., ADAM, M. and BERGE, P., Phys. Rev.Lett., 26, (1971), 1435.
- [12] ADAM, M., BOYER, L., VACHER, R., BERGE, P. and CECCHI, L., Physique 32, Colloque C5a, suppl.No 10, P.C5a-233, (1971).
- [13] BOYER, L., VACHER, R. and CECCHI, L., J.Phys., 36, (1975), 1347.
- [14] **BISCHOFBERGER**, T., Thesis, IBM-Zürich Research Report RZ 777, (1976).

- [15] BISCHOFBERGER, T., and COURTENS, E., Phys.Rev.Lett., <u>35</u>, (1975), 1451.
- [16] FONTAINE, H., FOURET, R., BOYER, L., and VACHER, R., J.Phys., 33, (1972), 1115.
- [17] DESCAMPS, M., COULON, G., Chemical Physics (1976)
- [18] FONTAINE, H., 1973, Thèse, Université de Lille.
- [19] LECHNER, R.E., AMOUREUX, J.P., BEE, M. and FOURET, R., Comm. on Physics, 2, (1977), 207.
- [20] SEARS, V.F., 1975, Adv.Phys., 24, 1.
- [21] JOHNSON, M.W., 1974, UKAEA Harwell Report, AERE-R-7682
- [22] LEECH, J.W. and NEWMAN, D.J., "How to Use Groups", Methuen and Co Ltd, 1969, 31-34.
- [23] Réf.[22], P.44.
- [24] VOLINO, F., DIANOUX, A.J., LECHNER, R.E. and HERVET, H., J.Phys. Collog., <u>36</u>, (1975), C1-83.
- [25] LEADBETTER, A.J., TURNBULL, A., LECHNER, R.E. and HERVET, H., in print.
- [26] AMOUREUX, J.P., BEE, M., FOURET, R. and LECHNER, R.E., Proceedings of the Conference on Inelastic Scattering of Neutrons, Vol.1 (IAEA), (1977), 397.
- [27] BEE, M. and AMOUREUX, J.P., 1980, Molec.Phys. (à paraître)
- [28] BEE,M., AMOUREUX, J.P. and LECHNER, R.E., 1980, Molec.Phys. (à paraître)

ANNEXE A

Afin d'écrire la matrice (72×72) de l'évolution des probabilités de configuration sous une forme compacte, nous introduisons les définitions suivantes .

Soit [A_X] et [B_X] les deux matrices (6×6) suivantes, définies comme des fonctions de x.

	0	Х	Х	0	0	0	1-	x	0	0	0	0	0
	x	0	х	0	0	0		0	-x	0	0	0	0
[A] =	x	х	0	0	0	0	[B]=	0	0	-x	0	0	0
X	0	0	0	0	Х	x	· × ·	0	0	0	-X	0	0
	0	0	0	х	0	x		0	0	0	0	-X	0
	0	0	0	х	х	0		0	0	0	0	0	-x

D'une manière analogue, nous introduisons les 3 matrices (6×6) [C_x^1], [C_x^2] et [C_x^3] sous la forme

	0	0	0	0	0	0		0	0	0	х	0	0		0	0	0	х	0	0
	0	0	0	0	x	0		0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	х	0
$[C^{1}] =$	0	0	0	0	0	х	$[C^{2}] =$	0	0	0	0	0	х	$\frac{1}{100}$ $\frac{3}{100}$ =	0	0	0	0	0	0
т°х'	0	0	0	0	0	0	r°x,	x	0	0	0	0	0	1°X1	x	0	0	0	0	0
	0	х	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0		0	Х	0	0	0	0
	0	0	х	0	0	0		C	0	х	0	0	0		0	0	0	0	0	0

En faisant x=2k' ou 2k+4k" ou k" ou k dans ces expressions, on peut définir les matrices $(18 \times 18) [A] [C^1] [C^2]$ et $[C^3]$ comme

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} B_{2k}, & A_{k}, & 0 \\ A_{k}, & B_{2k+4k}, & A_{k}, \\ 0 & A_{k}, & B_{2k}, \end{vmatrix} \qquad \begin{bmatrix} C^{i} \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{k}^{i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{pour } i = 1, 2, 3$$

où 0 est la matrice zéro (6×6)

Introduisons maintenant les douze vecteurs (de dimension 6 chacun) $P_{\overline{g}}^{i}$, P_{g}^{i} et P_{t}^{i} (i=1,2,3,4). Pour chacun d'entre eux les composantes sont les probabilités des 6 orientations de l'isomère correspondant autour de la diagonale i. On aura par exemple

$$P_{g}^{1} = \begin{pmatrix} P_{g_{1}}, P_{g_{2}}, P_{g_{3}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}}, P_{g_{1}} \end{pmatrix}$$

En considérant simultanément les trois isomères, nous introduisons quatre autres vecteurs (à 18 composantes). Chacun d'eux a pour composantes toutes les probabilités de configuration autour d'une diagonale

$$P_{i} = (P_{g}^{i}, P_{t}^{i}, P_{\overline{g}}^{i}) \qquad i = 1,2,3,4$$

Nous écrivons ainsi sous forme condensée l'évolution des probabilités de configuration.

$$\begin{vmatrix} \frac{d}{dt} P_1 \\ \frac{d}{dt} P_2 \\ \frac{d}{dt} P_3 \\ \frac{d}{dt} P_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & c^3 & c^2 & c^1 \\ C^3 & A & c^1 & c^2 \\ C^2 & c^1 & A & c^3 \\ C^1 & c^2 & c^3 & A \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{vmatrix}$$

ANNEXE B

LES FACTEURS DE STRUCTURE a j (Q)

Désignons par α_1 , α_2 , α_3 , α_4 les valeurs propres de la matrice

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

Soit [M^{σ}] et [M^{δ}] les matrices (4×4) d'éléments m_{lj}^{σ} et m_{lj}^{δ} définies en fonction des valeurs propres α_1 à α_4 par les relations

 $m_{1j}^{\sigma} = m_{1j}^{\delta} = 1$ $m_{4j}^{\sigma} = m_{4j}^{\delta} = \frac{2k' + \alpha_j}{4k''}$

$$m_{2j}^{\sigma} = \frac{k'(2k' + \alpha_j)}{(2k' + \alpha_j)(4k'' + 4k + \alpha_j) - 4k'k''} \qquad m_{3j}^{\sigma} = m_{2j}^{\sigma} \times \frac{4k'' + 4k + \alpha_j}{2k'}$$

$$m_{2j}^{\delta} = \frac{k'(2k' + \alpha_j)}{(2k' + \alpha_j)(4k'' + \alpha_j) - 4k'k''} \qquad m_{3j}^{\delta} = m_{2j}^{\delta} \times \frac{4k'' + \alpha_j}{2k'}$$

Soit $H_{\beta j}^{\gamma \sigma}$ et $H_{\beta j}^{\gamma \sigma}$ (j = 1 à 4) les éléments des vecteurs $\vec{H}_{\beta}^{\gamma \sigma}$ et $\vec{H}_{\beta}^{\gamma \sigma}$ (γ = 1,2 et β = 1,2,3) qui sont solutions des systèmes linéaires

$$\begin{bmatrix} M^{\sigma} \end{bmatrix} \quad \vec{H}_{\beta}^{\gamma\sigma} = \begin{bmatrix} M^{\delta} \end{bmatrix} \quad \vec{H}_{\beta}^{\gamma\delta} = \vec{V}_{\gamma\beta} \quad \text{avec}$$

$$\vec{V}_{11} = (0, 0, 1/8, 0) \quad \vec{V}_{21} = \vec{V}_{22} = (0, 0, 0, 1/8)$$

$$\vec{V}_{12} = (1/4, 0, 0, 0) \quad \vec{V}_{23} = (0, 1/4, 0, 0)$$

$$\vec{V}_{13} = (0, 0, 1/8, 0)$$

i p	1	2,3	4	5,6	7	8,9	10	11,12
1	4	2	0	4	4	6	8	4
2	-4	-2	0	~ 0	-4	-2	-8	-4
3	0	0	0	-4	0	-4	0	0
4	4	6	8	4	12	10	8	12
5	-2	-3	-4	2	-6	-1	-4	-6
6	-4	-2	0	-8	-4	-10	-8	-4
7	0	-4	-8	-4	-8	-8	0	-8
8	-4	-2	0	0	-4	-2	-8	-4
9	6	5	4	6	10	11	12	10
10	2	-1	-4	-2	-2	-3	4	-2
11	-4	-2	0	0	-4	-2	-8	-4
12	2	3	4	2	6	5	4	6

- 240

 $\gamma = 1$ TABLEAU B1 - Les éléments n_{ip}^1

ip	1,2	3	4,5	6	7,8	9	10,11	12
1	4	0	0	8	4	8	8	0
2	-4	0	0	0	-4	0	-8	0
3	0	0	0	-8	0	-8	0	0
4	4	8	8	0	12	8	8	16
5	-2	-4	-4	8	-6	4	-4	-8
6	-4	0	0	-16	-4	-16	-8	0
7	0	-8	-8	0	-8	-8	0	-16
8	-4	0	0	0	-4	0	-8	0
9	6	4	4	8	10	12	12	8
10	2	-4	-4	0	-2	-4	4	-8
11	-4	0	0	0	-4	0	8	0
12	2	4	4	0	6	4	4	8

(RINS)

٠

 γ = 2 TABLEAU B2 - Les éléments n_{ip}^2

Définissons les vacteurs $\overline{L_{i}^{\gamma}(\alpha_{i})}$ (à 12 composantes) par les relations

où $s_i = 1$ pour i = 1, 3, 4, 7, 8, 11 $s_i = -1$ pour i = 2, 5, 6, 9, 10, 12

Les facteurs de structure $a_{i}(Q)$ associées aux valeurs propres du tableau II s'expriment de la façon suivante

$$a_{j}(Q) = \sum_{i=1}^{12} c_{ij} j_{0}(Qr_{i}) \quad j = 0 \ \tilde{a} \ 12$$
 (B1)

où les coefficients $c_{i,i}$ pour j = 1 à 4 sont donnés par

$$c_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{p=1}^{12} \left[n_{ip}^{1} L_{ip}^{1}(\alpha_{j}) \times \frac{2k''}{k'+2k''} + n_{ip}^{2} L_{ip}^{2}(\alpha_{j}) \times \frac{k'}{k'+2k''} \right]$$
(B2)

et les éléments n_{ip}^{γ} sont donnés dans les tableaux *B1* et *B2*.

Pour les coefficients restants $c_{i,i}(j = 0 \text{ et } 5 \text{ à } 12)$ nous définissons les expressions suivantes

$$A_{(\pm)} = \frac{(\pm) 1}{24(k'+2k'')\sqrt{\Delta}} (2k'^2 + 2k''^2 - k'k'' \pm (2k'+k'')\sqrt{\Delta})$$

$$B_{(\pm)} = \frac{(\pm) 1}{16(k'+2k'')\sqrt{\Delta}} (2k'^2 + 2k''^2 - k'k'' - k(2k'-k'') \pm (2k'+k'')\sqrt{\Delta}')$$

$$C_{(\pm)} = \frac{(\pm) 1}{48(k'+2k'')\sqrt{\Delta}''} (k'^2 + 4k''^2 + 4k'k'' - 2kk' + 4kk'' \pm (k'+2k'')\sqrt{\Delta}'')$$

 $D = \frac{k''}{k' + 2k''} \quad (\text{voir table 2 pour les définitions de } \Delta, \Delta' \text{ et } \Delta'')$

Ces expressions sont utilisées dans le tableau B3 qui rassemble tous les coefficients c_{ii}.

i j	0	1 to 4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1 24		Α_+	Α_	Β ₊	Β_	C+	с_	D	0
2	$\frac{1}{12}$		0	0	0	0	-2C+	-2C_	0	0
3	$\frac{1}{24}$	С.,	Α ₊	Α_	0	0	C+	с_	0	0
4	$\frac{1}{12}$	1]	-A ₊	-A_	-B+	-B_	2C ₊	2C_	-D	0
5	$\frac{1}{12}$	donnes	0	0	0	0	-2C+	-2C_	0	0
6	$\frac{1}{6}$	par	0	0	0	0	-4C+	-4C_	0	0
7	$\frac{1}{6}$	Eq.(<i>B2)</i>	-2A+	-2A_	0	0	4C ₊	4C_	0	0
8	1 12		-A ₊	-A_	В ₊	^B _	2C ₊	2C_	0	0
9	$\frac{1}{12}$		0	0	0	0	-2C ₊	-2C_	0	0
10	$\frac{1}{24}$		0	0	0	0	-C+	-C_	0	0
11	1 12		2A ₊	-2A_	B+	-B_	2C ₊	2C_	0	0
12	$\frac{1}{24}$		0	0	0	0	-C+	-C_	0	0

TABLEAU B3 - Coefficients c_{ij}



- 242 -

ANNEXE C

APPLICATION DU MODÈLE DE FRENKEL A LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE

Le calcul de la relaxation diélectrique [18] fait intervenir des fonctions de corrélation du type

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de la molécule. Compte tenu des probabilités d'orientation que nous avons introduites, cette expression peut s'écrire

$$\langle \vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t) \rangle = \sum_{\Omega} \sum_{\Omega} \vec{\mu}(\Omega_{\circ}) \vec{\mu}(\Omega) P(\Omega \Omega_{\circ} t) P(\Omega_{\circ})$$

En fait, les molécules trans n'ayant pas de moment dipolaire, seules les molécules gauches sont à considérer. Supposons pour simplifier qu'à l'instant initial le moment dipolaire soit dirigé suivant l'axe d'ordre 2 du cristal que nous avons numéroté 1. Cette orientation correspond à plusieurs configurations moléculaires possibles : g_1^1 , g_1^1 , \bar{g}_1^4 , \bar{g}_1^4 .

En écrivant, compte tenu d'une configuration initiale g_1^1 de la molécule

$$\langle \vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t) \rangle_{g_{1}^{1}} = \sum_{\alpha\beta} \vec{\mu}(g_{1}^{1}), \vec{\mu}(g_{\beta}^{\alpha}) P_{\beta} + \sum_{\alpha\beta} \vec{\mu}(g_{1}^{1}), \vec{\mu}(\bar{g}_{\beta}^{\alpha}) P_{\bar{g}_{\beta}^{\alpha}}$$

On vérifie aisément que l'on peut mettre la moyenne sous la forme

$$\langle \vec{\mu}(\sigma), \vec{\mu}(t) \rangle_{g_{1}^{1}} = \sum_{\alpha\beta} |\vec{\mu}|^{2} \cos \psi (\sigma - \sigma)_{g_{\beta}^{\alpha}} g_{\beta}^{\alpha}$$

où ψ est l'angle entre les axes d'ordre deux numérotés 1 et β .

Explicitement (en se repportant à la figure 3)

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_{\mu}(\sigma) \cdot \vec{\mu}(\tau) &> g_{1}^{1} = \\ |\vec{\mu}|^{2} \left[\begin{pmatrix} \sigma_{g_{1}}^{1} - \sigma_{g_{1}}^{1} \end{pmatrix} \cos 0 + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{2}}^{1} - \sigma_{g_{1}}^{1} \end{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{3}}^{1} - \sigma_{g_{1}}^{1} \end{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} \\ &+ \begin{pmatrix} \sigma_{g_{6}}^{2} - \sigma_{g_{6}}^{2} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{4}}^{2} - \sigma_{g_{4}}^{2} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{3}}^{2} - \sigma_{g_{3}}^{2} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} \\ &+ \begin{pmatrix} \sigma_{g_{6}}^{3} - \sigma_{g_{6}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{2}}^{3} - \sigma_{g_{2}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{3}}^{3} - \sigma_{g_{3}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} \\ &+ \begin{pmatrix} \sigma_{g_{6}}^{3} - \sigma_{g_{6}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{2}}^{3} - \sigma_{g_{3}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{3}}^{3} - \sigma_{g_{3}}^{3} \end{pmatrix} \cos \frac{\pi}{3} \\ &+ \begin{pmatrix} \sigma_{g_{1}}^{4} - \sigma_{g_{1}}^{4} \end{pmatrix} \cos \pi + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{4}}^{4} - \sigma_{g_{4}}^{4} \end{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} + \begin{pmatrix} \sigma_{g_{5}}^{4} - \sigma_{g_{5}}^{4} \end{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Tous les termes $\sigma = \sigma$ s'expriment à partir des fonctions $g^{\alpha}_{\beta} = g^{\alpha}_{\beta}$ de bases correspondant aux représentations irréductibles "impaires" de

la décomposition (5) (voir tableau XI).

Or celles-ci ne font intervenir qu'un seul temps de relaxation correspondant à la valeur propre -2k'

$\Sigma(A_{1u})$	=	$\frac{1}{12} e^{-2k't}$		
$\Sigma_1(E_u)$	=	-2 2 ₂ (E _u)	8	$\frac{1}{6}$ e ^{-2k't}
$\Sigma_1(T_{1u})$	=	-2 Σ ₃ (T _{1u})	=	1/4 e ^{-2k't}
$\Sigma_2(T_{1u})$	=	0		
$\Sigma_1(T_{2u})$	=	$\frac{1}{4}$ e ^{-2k't}		2.4
$\Sigma_2(T_{2u})$	=	$\Sigma_{3}(T_{2u}) =$	0	
$\Sigma_1'(T_{2u})$	=	0		
Σ'(T _{2u})	=	$\Sigma'_{3}(T_{2u}) =$	$\frac{1}{8}$	e ^{-2k't}

Le même calcul peut être fait dans le cas où la configuration initiale est $g_1^{\bar{1}}$, \bar{g}_1^4 ou $\bar{g}_1^{\bar{4}}$. On aboutit à un temps de relaxation unique

$$\langle \dot{\mu}(0), \dot{\mu}(t) \rangle = e^{-2k't}$$

Le mouvement des molécules trans n'intervient pas. Les énergies d'activation déduites des mesures de diffusion neutronique et de relaxation diélectrique devraient donc correspondre. En fait le modèle de Frenkel que nous avons utilisé pour le calcul de la relaxation diélectrique

a) ne prend pas en compte la variation du moment dipolaire de la molécule au cours de sa déformation

b) ne fait pas intervenir les corrélations entre molécules voisines.

		-													
$\begin{bmatrix}\sigma & 1 & \sigma \\ g_1 & g_1^{-1} \end{bmatrix}$		1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1		$\Sigma(A_{lu})$
$\sigma_1 - \sigma_1$		1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1		$\Sigma_1(E_u)$
σ ₁ -σ ₋₁ g ₃ g ₃		1	-1	-1	-1	0	-1	0	0	1	1	1	0		^Σ 2 ^{(E} u)
σ <u>2</u> -σ_2 96 - σ_2		1	1	0	0	1	1	-1	0	0	0	-1	1		$\Sigma_{1}(T_{1u})$
σ ₂ -σ ₂ 2 g ₄ g ₄ 2		1	0	1	-1	-1	-1	0	-1	0	-1	0	1		$\Sigma_{2}(T_{1u})$
σ <u>2</u> σ <u>2</u> g ₃ g ₃	=	1	-1	-1	1	0	1	0	0	1	-1	-1	0	×	$\Sigma_{3}(T_{lu})$
σ <u>3-σ</u> -3 g ₆ g ₆		1	1	0	0	-1	0	-1	0	0	0	1	-1		$\Sigma_{1}^{(T_{2u})}$
σ ₃ -σ ₃ g ₂ g ₂		1	0	1	0	0	-1	0	1	0	-1	0	-1		Σ ₂ (T _{2u})
σ ₃ -σ ₃ g ₅ -σ ₅		1	-1	-1	0	1	1	0	0	-1	-1	1	0		Σ ₃ (T _{2u})
$\sigma_{g_{\overline{1}}}^{4} - \sigma_{g_{\overline{1}}}^{4}$		1	1	0	-1	0	0	1	0	0	0	-1	-1		Σ ₁ (T _{2u})
		1	0	1	1	1	1	0	-1	0	1	0	-1		$\Sigma'_2(T_{2u})$
σ ₄ -σ ₄ g ₅ -g ₅		1	0	-1	0	-1	-1	0	0	-1	1	-1	0		Σ' ₃ (T _{2u})

TABLEAU CI



$\mathsf{C} \ \mathsf{O} \ \mathsf{N} \ \mathsf{C} \ \mathsf{L} \ \mathsf{U} \ \mathsf{S} \ \mathsf{I} \ \mathsf{O} \ \mathsf{N}$

.

.



Parmi les diverses techniques utilisées pour l'étude des propriétés statiques et dynamiques des cristaux plastiques (RX, Infrarouge, Raman, RMN, Relaxation diélectrique, ...) le neutron thermique semble être un outil particulièrement privilégié en raison :

- de sa longueur d'onde comparable aux distances intermoléculaires et intramoléculaires

- de son énergie comparable aux énergies de translation du centre de masse et de rotation de la molécule entière ou d'une partie seulement de cette molécule.

En effet, dans le cas de la lumière, on peut obtenir une résolution en énergie excellente, mais le transfert de moment reste faible (de l'ordre de 10^{-3} Å⁻¹ environ). Au contraire, dans le cas des RX, la gamme de Q couverte se rapproche de celle des neutrons, mais la résolution en énergie est assez médiocre.

La supériorité des neutrons s'accroît encore lorsqu'on étudie des composés hydrogénés. Du fait de la valeur importante de la longueur de diffusion incohérente de l'hydrogène, la diffusion quasiélastique incohérente permet d'analyser les mouvements individuels de basse fréquence d'un proton d'une molécule et par là, d'accéder à ceux de la molécule elle-même. On pourra parfois appliquer la technique de deutération partielle et, par comparaison entre les différents dérivés deutériés, caractériser sans ambiguité ces mouvements.

Toute l'information réside dans la forme même du spectre quasiélastique. La connaissance de la fonction $S(\vec{Q},\omega)$ toute entière et non pas d'un paramètre unique comme ceux que l'on atteint par les mesures macroscopiques permet de décrire les détails du mouvement. Le temps est loin où on se contentait d'une mise en évidence qualitative du mouvement et où on déduisait un temps de corrélation phénoménologique à partir des largeurs à mi-hauteur des spectres que l'on observait. La méthode actuelle consiste à bâtir un modèle dans lequel on imagine des mouvements divers pour chaque molécule ou chacun de ses groupements chimiques, puis à calculer le spectre de diffusion quasiélastique des neutrons et à le comparer, en ajustant des paramètres, au spectre expérimental obtenu.

- 249 -

Plus le modèle est sophistiqué, plus les paramètres à mesurer sont nombreux et plus le nombre d'informations à recueillir augmente. Malheureusement, contrairement à la diffusion cohérente, la diffusion incohérente ne fait pas intervenir de règles de sélection. Les paramètres expérimentaux que l'on soit susceptible de faire varier sont très peu nombreux et se limitent souvent au vecteur de diffusion \vec{Q} (ou même à son module si l'échantillon est polycristallin). On cherchera donc à déterminer les valeurs des paramètres du modèle par un accord avec le plus grand nombre de spectres possible, ce qui augmente considérablement la quantité des données numériques à traiter.

Dans le même temps se pose la problème de la précision des données recueillies expérimentalement. On cherchera à améliorer la statistique en multipliant le nombre de détecteurs et en allongeant la durée des expériences. On apportera beaucoup de soin aux corrections du signal (efficacité des détecteurs, diffusion par le boitier contenant l'échantillon) mais surtout on ne pourra pas ignorer le problème posé par la diffusion multiple. Différentes précautions au cours des expériences visent à la réduire le plus possible, mais, même faible, elle reste cependant toujours présente.

Jusqu'à présent les corrections étaient surtout faites en utilisant des techniques de simulation du type Monte-Carlo. Appliquées convenablement de façon à éviter certaines erreurs systématiques dont l'origine se situe dans la suite des nombres aléatoires qui interviennent dans le programme, ces méthodes sont très fiables. Elles peuvent être utilisées pour plusieurs sortes de géométrie expérimentale. Leur inconvénient principal, mise à part la durée importante des calculs numériques est qu'elles necessitent de connaître la fonction de diffusion d'ordre un. L'affinement des paramètres est conduit de manière itérative, la diffusion multiple étant recalculée chaque fois que les paramètres sont modifiés.

Nous avons montré que la théorie générale développée par SEARS, appliquée au cas particulier de la diffusion quasiélastique par les cristaux plastiques était en parfait accord avec les résultats issus
d'une méthode de simulation. Dans le cas d'un échantillon plat infini latéralement, nous avons démontré qu'on pouvait effectuer analytiquement le calcul des produits de convolution multiples, moyennant quelques approximations. Nous avons ainsi exprimé la fonction de diffusion totale à partir des mêmes paramètres et des mêmes fonctions lorentziennes que celles qui interviennent dans la diffusion du premier ordre. C'est cette fonction qui, convoluée avec la fonction d'appareil, est comparée aux spectres expérimentaux.

On peut maintenant analyser l'effet des corrections de diffusion multiple sur les valeurs des temps de corrélation obtenues. La décomposition que nous avons effectuée montre que la part de l'intensité diffusée due aux neutrons qui ont subi plusieurs collisions fait intervenir des composantes larges dont l'effet est un élargissement artificiel supplémentaire des spectres expérimentaux. Aussi, dans une étude précise des temps de corrélation, on doit tenir compte de cette contribution. Nous avons vu que le cas se présentait avec le succinonitrile où les largeurs de certaines lorentziennes étaient de l'ordre de grandeur de la résolution. Des calculs identiques étaient aussi nécessaires pour l'adamantane monocristallin où nous avions affaire à plusieurs temps de corrélation indépendants. En fait, l'étude que nous avons menée dans le cas du cyanoadamantane nous a permis de montrer que pour un modèle avec seulement un temps de corrélation, un affinement prenant en compte la diffusion multiple conduit à une valeur légèrement différente de celle que l'on obtient sans faire de corrections (en général, l'écart est inférieur à 10%). Mais, quand plusieurs temps de corrélation interviennent, les valeurs finales peuvent différer de façon considérable suivant que des corrections ont été effectuées ou non. Ceci est dû principalement au fait que certaines fonctions de Lorentz (généralement celles dont les facteurs de structure sont les plus faibles) tendent à devenir très larges, de façon à rendre compte de la diffusion multiple.

C'est justement dans ce cas que les modèles théoriques sont les plus sophistiqués et que les corrections de diffusion multiple sont les plus ardues. L'approximation que nous avons introduite dans les calculs de SEARS simplifie beaucoup ces corrections et, même si elle n'était pas tout à fait valable dans un cas particulier, elle pourrait constituer une première approche du problème et fournir des valeurs approchées des temps de corrélation pour une analyse ultérieure plus précise.

La dépendance en $\vec{0}$ de la diffusion des neutrons a été mise à profit pour décrire géométriquement le mouvement de la molécule d'adamantane. Le spectromètre IN5 se prête mal à des études de monocristaux et en particulier il est impossible dans une même expérience de faire une analyse de la diffusion le long d'une direction du réseau réciproque. Cependant, en choisissant de façon précise, non seulement le plan cristallographique à faire coïncider avec le plan de diffusion mais aussi l'orientation de la lame par rapport au faisceau incident et le module de \overline{Q}_{2} , nous avons pu distinguer entre plusieurs modèles de mouvements moléculaires. L'étude détaillée des variations des facteurs de structure élastiques et quasiélastiques nous a indiqué la façon dont l'affinement devait être conduit. Outre la confirmation des mouvements de réorientation de $\frac{\pi}{2}$ autour des axes d'ordre quatre du réseau cristallin, les valeurs obtenues pour les temps de corrélation aux deux températures étudiées, ainsi que celle de l'énergie d'activation que l'on en déduit coîncident avec celles obtenues par LECHNER sur un échantillon polycristallin. Ce genre d'expérience est certes séduisant mais présente néanmoins bon nombre de difficultés techniques (croissance de gros monocristaux, taille et polissage de lames orientées, ...).

Le succinonitrile présentait un cas intéressant de cristal plastique dans lequel intervient une réaction d'isomérisation. Si l'existence même de deux types de mouvements (rotation d'ensemble de la molécule sous forme trans et rotation d'un groupement nitrile correspondant à la réaction d'isomérisation $g \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} t \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \overline{g}$) n'a jamais été mise en doute, la question était de savoir si l'élargissement quasiélastique que l'on observait pouvait être attribué aux deux mouvements simultanés ou à un seul d'entre eux (et dans ce cas auguel des deux).

Une étude approfondie du facteur de structure élastique a montré que les fréquences des deux mouvements étaient situées dans la gamme de mesure de l'appareil. Elle a montré l'existence d'une diffusion multiple non négligeable due à l'épaisseur de l'échantillon. La contribution quasiélastique correspondant à la réorientation des molécules trans a un poids peu important en raison de la faible concentration des molécules trans. Aussi la différence avec le modèle où seule la réaction d'isomérisation intervient est faible et il est difficile d'obtenir une valeur du temps de relaxation correspondant à la rotation des molécules trans si on ne corrige pas les spectres expérimentaux de cette diffusion multiple.

Le résultat le plus nouveau a été la très faible différence à la température ambiante entre les deux temps de corrélation τ_{tt} et τ_{tg} correspondants aux deux mouvements possibles pour une molécule trans, de sorte que ces molécules ont pratiquement la même probabilité de se transformer en l'une des deux formes gauches que d'effectuer un saut de réorientation vers une diagonale voisine. Quant à la probabilité pour une molécule gauche de passer sous forme trans, elle n'est plus faible que d'un facteur deux.

Finalement une étude réalisée de 226 K à 302 K à l'aide du spectromètre IN10 a donné une évolution des temps de corrélation avec la température qui confirme les valeurs obtenues sur IN5 à température ambiante et qui a permis de déduire les énergies d'activation correspondant à chacun des deux mouvements. Celles-ci coïncident avec celles obtenues par d'autres techniques.

L'étude de la diffusion quasiélastique des dérivés substitués de l'adamantane n'est très avancée que pour le cyanoadamantane. Les spectres enregistrés aux températures les plus élevées montrent clairement la séparation entre les parties élastique et quasiélastique et conduisent à un facteur de structure élastique qui prouve sans ambiguité que dans la gamme de température allant de 256 K à 423 K le seul mouvement visible dans la gamme de IN5 correspond à la rotation uniaxiale de la molécule. L'écart entre les valeurs de l'énergie d'activation obtenues en diffusion quasiélastique et en RMN peut s'expliquer par le fait que le modèle utilisé en RMN est un simple modèle du type BPP différent de celui utilisé pour les neutrons. En outre, ce modèle incorpore l'effet des librations dans le temps de corrélation et en plus les contributions intermoléculaires et intramoléculaires au temps de relaxation spin réseau T_1 n'ont pas été séparées.

Il est possible de continuer l'étude de ce mouvement jusqu'à la température la plus basse possible, en utilisant le spectromètre en rétrodiffusion IN10. En supposant la même énergie d'activation dans les deux phases, nous obtenons à T = 150 K un temps de corrélation $\tau \simeq 3.3 \ 10^{-10} s \ (\frac{1}{\tau} \simeq 2 \ \mu eV)$. Si on se souvient que le modèle de sauts fait aussi intervenir des temps de corrélation plus petits, on peut espérer étudier ce mouvement jusqu'à cette température et peut-être au dessous, domaine qui correspond à la disparition de la rotation uniaxiale. En outre la loi d'Arrhénius prévoit à T = 200 K une valeur $\tau \simeq 6,2 \ 10^{-11} s$ ($\frac{1}{2} \simeq 10 \ \mu eV$). Les expériences sur le succinonitrile ont montré qu'un tel élargissement était encore exploitable. Il serait donc possible d'étudier tout le domaine de la phase basse température, en utilisant des valeurs de Q plus faibles (~ 1 \AA^{-1}) au voisinage de la transition et plus grandes ($Q \approx 1, 8 \text{ Å}^{-1}$) à basse température de façon à avantager les lorentziennes étroites ou larges comme on peut le voir à partir des variations des facteurs de structure. De plus, on pourrait examiner si à température élevée, la fréquence du mouvement de basculement des dipôles devient suffisamment grande pour être visible dans la gamme de IN10.

En ce qui concerne les autres dérivés de l'adamantane, dans le cas du fluoroadamantane et de l'adamantanone, l'étude du facteur de structure élastique a mis en évidence l'existence dans la phase plastique, en plus des rotations de la molécule autour de son axe, de réorientations de cet axe moléculaire entre différentes directions cristallographiques. L'examen des spectres des autres dérivés halogénés montre aussi, à température élevée, l'existence des deux mouvements précédents, excepté pour l'iodoadamantane qui semble conserver un mouvement de rotation uniaxiale sur toute la gamme de température. Bien que nous ayons divers affinements sur la base de modèles différents, nous ne donnons pas les temps de corrélation obtenus d'abord parce qu'il faut se garder de conclusions hâtives sur ces mesures préliminaires et aussi parce que la structure de la phase plastique de certains de ces composés n'est pas encore résolue. L'existence des deux types de mouvements de réorientation, la haute symétrie cristalline et la fréquence élevée de la réorientation autour de l'axe moléculaire nous incitent à poursuivre l'étude de la diffusion quasiélastique des neutrons par ces composés non plus utilisant des modèles de Frenkel mais en développant la probabilité conditionnelle d'orientation d'une molécule sur une base de fonctions adaptées à la symétrie (harmoniques de surface). La méthode a été indiquée par MICHEL. Elle permet d'exprimer les fonctions de corrélation dynamiques en fonction des caractéristiques du potentiel intermoléculaire. Les calculs sont cependant fort compliqués et l'utilisation de monocristaux, par un choix judic: eux du vecteur \vec{Q} permettrait peut être certaines simplifications.

Nous terminerons cet ouvrage en signalant que la partie purement inélastique des spectres de diffusion incohérente mériterait aussi quelque attention. Bien que beaucoup moins précise que la diffusion cohérente à cause de l'absence de règles de sélection, elle peut cependant, surtout dans le cas de monocristaux, fournir des informations sur les branches optiques des courbes de dispersion de fréquences que l'on peut comparer à celles obtenues en diffusion Raman.

