

N° d'ordre 529

50376

1981

148

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Ghislaine COULON



ORDRE LOCAL

DANS LES PHASES CRISTALLINES

A DESORDRE ORIENTATIONNEL

*

Soutenue le 27 Novembre 1981 devant la Commission d'examen

Membres du Jury :	M. CONSTANT, Professeur à l'Université de Lille I	Président
	M. FOURET, Professeur à l'Université de Lille I	Rapporteur
	Mme LEVELUT, Maître de Recherche CNRS au laboratoire de Physique des Solides, Orsay	Rapporteur
	M. HÜLLER, Professeur à l'Université d'Erlangen, R.F.A.	Rapporteur
	M. VILLAIN, C.E.N.G.	Examineur
	M. PROST, Maître de Recherche CNRS au centre de recherche Paul Pascal, Talence	Examineur

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCOUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mme PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PEPROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIMA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mme SPIX Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mon père,

A Pierrot,

Remerciements



Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, dans l'équipe de "Dynamique des Cristaux Moléculaires", associée au C.N.R.S. (ERA 465), que dirige Monsieur le Professeur R. Fourret.

Monsieur le Professeur R. Fourret m'a accueillie dans son laboratoire et je lui suis profondément reconnaissante de l'intérêt qu'il a porté à cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur E. Constant de me faire l'honneur de présider le Jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Madame A.M. Levelut et à Monsieur le Professeur A. Hüller d'avoir bien voulu être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame A.M. Levelut pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble et pour son aimable collaboration : les diagrammes de rayons X de monodomaines de TBBA, reproduits dans ce texte, ont été obtenus par elle. L'accueil chaleureux que B. Deloche, F. Moussa et elle-même m'ont toujours réservé a été pour moi très stimulant.

Je remercie également Monsieur J. Villain et Monsieur J. Prost d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi ceux des collègues du laboratoire qui, à un moment ou à un autre, ont participé à l'élaboration de ce travail.

Je mentionnerai tout spécialement M. Descamps avec qui j'ai travaillé en collaboration depuis mon entrée au laboratoire en 1974. Pour moi, qui appartenait au laboratoire de Monsieur le Professeur Escaig et qui m'était consacrée jusqu'alors à des travaux expérimentaux dans le domaine de la plasticité des matériaux, les conseils et l'aide de M. Descamps ont grandement facilité ma "reconversion" ; ce travail lui doit beaucoup.

Je suis très redevable également à M. More qui m'a communiqué ses résultats expérimentaux de diffusion neutronique élastique cohérente sur le tétrabromure de carbone et avec qui j'ai eu de nombreuses discussions fructueuses.

Je voudrais dire aussi combien je regrette l'absence, en ce jour, de Monsieur le Professeur Escaig qui est actuellement aux Etats-Unis et dans le laboratoire duquel j'ai préparé ma thèse de 3ème Cycle ; je ne saurais oublier l'esprit d'équipe et l'amitié de mes collègues d'alors.

Je tiens à remercier vivement V. Tinel qui m'a aidée dans la mise au point des algorithmes ; j'ai pu apprécier sa compétence et sa grande serviabilité.

Je remercie également J.M. Carpentier pour le travail de reproduction photographique et l'équipe de Monsieur Botella pour le tirage des planches tramées.

J'adresse mes vifs remerciements au personnel de l'U.E.R. de Physique dont l'aide active a permis l'élaboration de ce mémoire : à M. Raffaud pour la conscience avec laquelle il a fait les nombreux dessins de cette thèse, à C. Ghestem pour la réalisation des diapositives et à l'atelier de polycopie qui a assuré l'impression de ce texte.

Enfin, je voudrais dire à C. Parsy, qui a eu la tâche ingrate de la frappe de ce mémoire, combien j'ai apprécié sa compétence et sa bonne humeur inébranlable malgré les nombreuses formules que comportait ce texte.

*Si seulement on pouvait être
tout à fait pour, ou tout à fait contre.*

Simone de Beauvoir (La force de l'âge).

Chapitre 1

INTRODUCTION

Certains cristaux moléculaires, pour passer de la phase solide à la phase liquide, ne présentent pas une seule transition de phase, mais passent au contraire par une succession de phases intermédiaires. Celles-ci, appelées "mésophases", ont des propriétés qui peuvent avoir simultanément les caractères d'un liquide et d'un solide ordonné. Ces cristaux se répartissent en deux grandes catégories : les cristaux "plastiques" et les cristaux "liquides".

Les cristaux "plastiques" sont des cristaux dont les molécules sont le plus souvent "*globulaires*". Ils sont toujours de symétrie élevée cubique, parfois hexagonale. Leur température de fusion est généralement plus élevée que celle des autres cristaux moléculaires alors que leur entropie de fusion est faible.

Ces cristaux possèdent tous entre l'état liquide et l'état solide ordonné une phase "plastique" où les molécules, bien que situées aux noeuds d'un réseau cristallin, présentent un certain *désordre d'orientation*.

Dans certains de ces cristaux, en particulier ceux qui sont constitués de petites molécules (H_2 , CD_4) [1,2], le champ cristallin est faible et la rotation des molécules se fait *presque librement*, c'est à dire sans puits de potentiel très prononcés.

Au cours de leur réorientation les molécules sont soumises de la part de leurs voisins à des forces d'interaction ; dans le méthane par exemple, les corrélations orientationnelles entre molécules voisines résultent essentiellement d'interactions *octopole-octopole*.

Une théorie de transition de phase fondée sur l'approximation de champ moyen [3] a montré, dans ce cas, que la transition plastique - cristal ordonné était gouvernée principalement par ces interactions électrostatiques.

De plus, à partir des mêmes hypothèses d'interaction, un calcul des fonctions de corrélation dans l'approximation d'Ornstein-Zernicke a permis une interprétation correcte de la diffusion critique élastique observée expérimentalement en diffusion neutronique cohérente [4].

Par contre, dans les cristaux formés de grosses molécules, qui existent en phase plastique au voisinage de la température ambiante (tels que le succinonitrile [5], le cyclohexane [6], ou CBr_4 [7]) le champ cristallin est dû essentiellement aux interactions de corps durs entre les enveloppes de Van der Waals des molécules. En effet les études de structure ont montré que, dans ces cristaux, la distance entre les centres de gravité des molécules proches voisines est plus petite que le rayon des enveloppes de Van der Waals moléculaires. La rotation des molécules est ainsi plus *gênée* et les puits de potentiel plus profonds que dans le cas précédent. Et on peut dire que, dans ces cristaux, le désordre moléculaire se rapproche plutôt d'un modèle à orientations d'équilibre *discrètes* (modèle de Frenkel).

De plus, quand les molécules sont dans ces orientations d'équilibre, il est très fréquent que certaines configurations relatives de molécules voisines soient interdites à cause des *répulsions stériques*.

Ces répulsions correspondent à des énergies de plusieurs kcal/mole et ne peuvent en aucun cas avoir un effet moteur sur la transition plastique - non plastique.

Par contre elles peuvent, en phase désordonnée, donner naissance à des corrélations intermoléculaires plus ou moins prononcées. Ce type de corrélations n'est d'ailleurs pas propre aux seuls cristaux plastiques mais apparaît fréquemment dans certaines mésophases des cristaux liquides.

Les cristaux "liquides" sont eux constitués de molécules *allongées* possédant un "coeur" aromatique relativement rigide et des chaînes terminales flexibles alkyl ou alkoxy. Ces cristaux présentent, en général entre la phase liquide et la phase cristal ordonné, plusieurs mésophases; pour un composé ayant un riche polymorphisme elles apparaissent dans l'ordre suivant lorsque la température décroît [8] :

. La phase *nématique* : elle se caractérise par un *désordre de position* des molécules : leurs centres de gravité sont répartis au hasard dans tout le cristal ; mais, comme on le voit sur la figure 1, il existe un *ordre orientationnel* des molécules à longue distance dans une

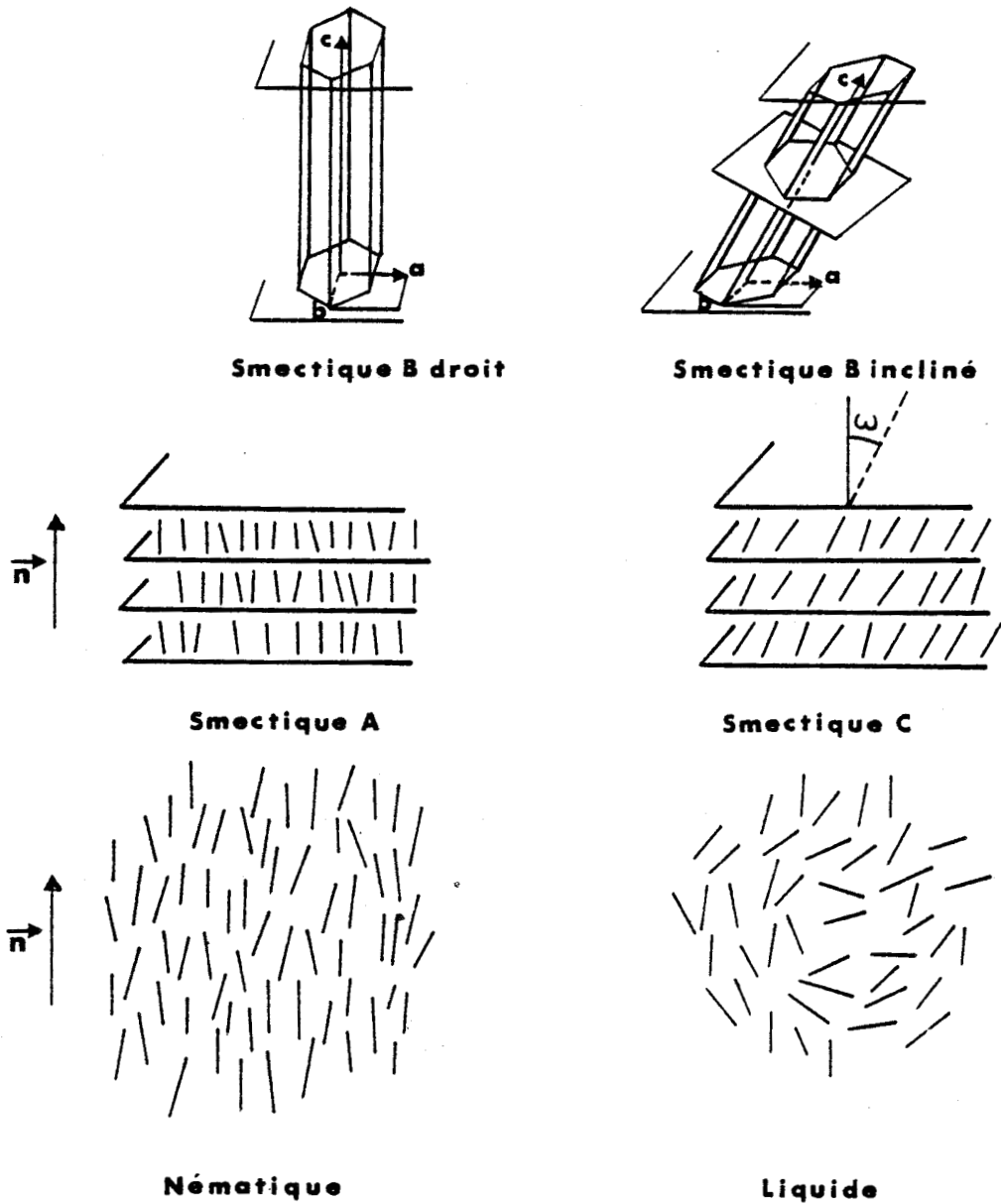


FIGURE 1 : Arrangement des molécules dans certaines phases liquides cristallines et en phase liquide isotrope. Les molécules sont schématisées par des bâtonnets.

direction privilégiée \vec{n} .

Dans un nématique usuel la direction d'alignement \vec{n} est uniforme dans tout l'espace alors qu'elle tourne autour d'un axe en formant une hélice dans un *cholestérique*.

. Les phases *smectiques* où les centres de gravité des molécules sont répartis en *couches* parallèles et où les grands axes moléculaires sont parallèles entre eux :

* Dans les smectiques A et C cette répartition est *aléatoire* dans chaque couche, comme le montre la figure 1 les axes moléculaires sont soit perpendiculaires aux couches smectiques (smectique A), soit inclinés (smectique C).

* Par contre, dans les smectiques B et E les centres de gravité des molécules sont situés aux noeuds d'un *réseau périodique, hexagonal ou monoclinique* (suivant l'inclinaison des molécules par rapport aux couches smectiques) (fig. 1). Dans la phase smectique B les molécules effectuent des mouvements de *rotation* autour de leur grand axe [9,10] ; les expériences de diffraction X ont montré que, bien souvent, le paramètre de réseau est plus petit que l'encombrement latéral des "coeurs" aromatiques des molécules [11]. Dans la phase smectique E le mouvement rotationnel des molécules est bloqué.

L'analogie entre les mésophases smectiques B et les phases plastiques des cristaux à grosses molécules apparait ici clairement : ce sont des phases cristallines (bi et tridimensionnelles) qui présentent un certain *désordre orientationnel* moléculaire et qui laissent présager l'existence de *répulsions stériques* importantes.

Ce désordre est dans tous les cas de nature *dynamique* . Mais, la connaissance des paramètres *statiques*, c'est à dire moyennés sur le temps, est essentielle pour la résolution du problème dynamique [12, 13].

Ainsi, lors d'une étude configurationnelle, on cherche d'abord à obtenir la densité de probabilité orientationnelle moyennée sur le temps, $P_1(\Omega)$: c'est l'étude de la structure de la mésophase, la va-

leur de $P_1(\Omega)$ est alors déterminée par diffraction X ou neutronique à partir des quelques taches de Bragg. On cherche ensuite à évaluer les densités de probabilité d'ordre supérieur, plus particulièrement la densité double de probabilité d'orientation, moyennée sur le temps $P_2(\Omega_i, \Omega_j)$ qui caractérise les corrélations *statiques* entre deux molécules voisines i et j .

C'est à ces dernières que nous nous intéressons ici et l'un des objectifs de ce travail a été de chercher, d'un point de vue théorique, quelle pouvait être l'influence des *corrélations statiques* d'origine *stérique* sur l'ordre local des molécules dans les phases présentant un désordre orientationnel.

L'existence ou non de ces corrélations peut être révélée, par exemple, par la mesure de l'incrément d'entropie à la transition plastique - cristal ordonné [14, 15]. Dans le cas d'un composé polaire, la connaissance du facteur de corrélation diélectrique g peut indiquer en plus si l'ordre local des dipôles induit par ces corrélations est parallèle ($g > 1$) ou antiparallèle ($g < 1$) [16].

Mais une analyse complète et précise des corrélations statiques nécessite l'étude de la *diffusion diffuse élastique cohérente* neutronique (ou X) : c'est en effet le seul moyen d'obtenir une image *tridimensionnelle* de l'ordre local induit par ces corrélations.

Nous avons entrepris cette étude sur deux exemples types ; un cristal "plastique" constitué de grosses molécules *tétraédriques* : le tétrabromure de carbone (CBr_4) et la mésophase smectique B du téréphtal-bis-anyline (TBBA). Ces deux composés ont déjà fait l'objet de nombreuses expériences de diffusion élastique cohérente : neutronique dans le cas de CBr_4 [17], X dans le cas de TBBA [18] : dans les deux cas elles révèlent la présence d'une diffusion diffuse très intense et *structurée*.

L'interprétation directe de ces expériences peut rarement donner des renseignements *précis* sur l'origine des corrélations qui structurent la diffusion : un calcul théorique de la diffusion diffuse à partir d'un modèle d'interaction est nécessaire.

Puisque les corrélations d'origine stérique, qui nous intéressent

ici, correspondent à des énergies d'interaction de plusieurs kcal.mole⁻¹, elles peuvent être raisonnablement décrites par un modèle d'interaction "par tout ou rien".

Aussi avons-nous calculé la diffusion diffuse élastique, dans un premier temps, à l'aide d'une méthode, inspirée de la méthode des graphes faibles [19], particulièrement bien adaptée aux interactions "par tout ou rien". Cette méthode a été mise au point pour le calcul de l'intensité diffusée élastique neutronique par la glace Ih [20] ; elle a été ensuite utilisée dans le cas de cristaux plastiques tels que le succinonitrile et le cyanure de sodium [21].

Cette technique consiste à exprimer, pour chaque vecteur de diffusion \vec{q} , la diffusion diffuse sous forme d'un développement en série *direct* de graphes faibles *connectés*. Tant que les corrélations envisagées sont de courte portée, on obtient ainsi une expression *très convergente* de l'intensité diffusée et *exacte* à chaque ordre du développement.

Cependant cette méthode se révèle inefficace pour l'étude de la diffusion diffuse lorsque la portée des corrélations devient plus longue : le développement en série converge alors beaucoup trop lentement pour permettre une interprétation.

De plus, les méthodes de développement en série ne peuvent pas traiter simultanément, au même degré d'approximation, tous les types d'interactions.

Le second objectif de ce travail a donc été de mettre au point une technique de calcul de la diffusion diffuse qui pallie à ces inconvénients [22].

Pour évaluer l'intensité diffusée élastique, il suffit de connaître la *susceptibilité statique* $\bar{\chi}(\vec{q})$, celle-ci étant, par définition, la grandeur qui permet d'obtenir la réponse du cristal à des perturbations locales statiques.

Nous présentons, ici, une méthode de calcul de $\bar{\chi}(\vec{q})$ qui, d'une part, exprime celle-ci sous une forme *analytique* "fermée" à un degré d'approximation meilleur que celui de Bethe et qui, d'autre part, peut prendre en compte en même temps et au même niveau d'approximation

tous les types d'interactions qu'elles conduisent ou non à des fluctuations critiques.

Le principe est de traiter le problème ordre-désordre sur un "cluster"* de molécules, dont la taille est choisie en fonction de la portée des interactions que l'on veut prendre en compte. L'influence du reste du cristal est supposée prendre la forme d'un champ "fictif"; la force de celui-ci étant déterminée de façon *auto-cohérente* en imposant l'invariance par translation de la densité de probabilité d'orientation moléculaire. La *perturbation* de ce cluster conduit alors directement à la susceptibilité statique.

Dans le chapitre II nous donnons une description détaillée de cette méthode de perturbation. Nous l'exposons, par souci de clarté, sur un modèle *simple* d'interaction stérique.

Le chapitre III est consacré à l'étude des corrélations spatiales statiques dans la phase plastique de CBr_4 . Pour ce faire, sur la base d'un modèle d'interaction suggéré par les affinements de structure, nous avons calculé et interprété la diffusion diffuse élastique, tout d'abord, à l'aide de la méthode des graphes faibles, puis à l'aide de la méthode de perturbation.

L'étude de l'ordre local des molécules dans la phase smectique B du TBBA fait l'objet du chapitre IV. Nous avons, tout d'abord, cherché à interpréter la structuration des clichés de diffusion X expérimentaux. Pour cela, nous avons évalué l'intensité, à l'aide des deux techniques déjà citées. De plus, puisque la molécule de TBBA possède un moment dipolaire permanent et bien qu'aucune mesure n'ait été faite jusqu'à maintenant, nous avons calculé le facteur de corrélation diélectrique par la méthode des graphes faibles. Nous montrons ainsi vers quel type d'ordre local des dipôles devraient conduire des corrélations d'origine stérique.

Enfin nous concluons dans le chapitre V.

* N'ayant pas trouvé de traduction satisfaisante du mot "cluster", nous avons préféré garder l'expression anglaise.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- [1] SILVERA I.F., 1975,
Low Temperature Physics, LT 14, 5, 123.
- [2] PRESS W., 1972,
J. Chem. Phys., 56, 2597.
- [3] JAMES H.M. et KEENAN T.A., 1959,
J. Chem. Phys. 31, 12.
- [4] HÜLLER A. et PRESS W., 1972,
Phys. Rev. Letters, 29, 266.
- [5] FONTAINE H. et BEE M., 1972,
Bull. Soc. Fr Miner. Cristallogr. 95, 441.
- [6] KAHN R., FOURME R., ANDRE D. et RENAUD M., 1973,
Acta. Cryst. B29, 13.
- [7] MORE M., LEFEBVRE J. et FOURET R., 1977,
Acta Cryst. B33, 3862.
- [8] DE GENNES P.G., 1974,
The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press.
- [9] DIANOUX A.J., HERVET H. et VOLINO F., 1977,
J. de Physique 38, 809.
- [10] LEADBETTER A.J., RICHARDSON R.M. et FROST J.C., 1979,
J. Phys. Coll. 40, C3-129.
- [11] DOUCET J., 1978,
Thèse d'Etat, Université de Paris Sud
- [12] KROLL D.M. et MICHEL K.H., 1977,
Phys. Rev. B 15, 1136.
- [13] KUBO R., 1957,
J. Phys. Soc. Japan, 12, 570.

- [14] BROT C., 1971,
J. Phys. Coll. C5 suppl. n° 10, 32, 223.
- [15] DESCAMPS M., 1978,
Thèse d'Etat, Université de Lille I.
- [16] DESCAMPS M. et COULON G., 1977,
Chem. Phys. 19, 347.
- [17] MORE M., LEFEBVRE J., HENNION B., POWELL B.M. et ZEYEN C., 1980,
J. Phys. C : Solid Stat. Phys. 13, 2833.
- [18] DOUCET J., LEVELUT A.M., ET LAMBERT M., 1973,
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 24, 317.
- [19] NAGLE J.F., 1968,
J. Math. Phys., 9, 1007.
- [20] DESCAMPS M. et COULON G., 1977,
Chem. Phys., 25, 117.
- [21] COULON G. et DESCAMPS M., 1980,
J. Phys. C : Solid St Phys. 13, 945.
- [22] DESCAMPS M. et COULON G., 1981,
J. Phys. C : Solid St Phys., 14, 2297

Chapitre II

*FORMULATION DE LA DIFFUSION
DIFFUSE ELASTIQUE SOUS
UNE FORME ANALYTIQUE À L'AIDE
D'UNE METHODE DE PERTURBATION
PRENANT EN COMPTE LES
CORRELATIONS D'ORIGINE STERIQUE*

A) EXPRESSION GÉNÉRALE DE LA SUSCEPTIBILITÉ STATIQUE $\bar{\chi}(\vec{q})$

Nous nous intéressons ici aux phases désordonnées dans lesquelles le mouvement de réorientation des molécules se fait par *sauts discrets* entre chacune de leurs orientations d'équilibre.

Nous caractérisons ces orientations moléculaires de la manière suivante : si la molécule au site j peut prendre D orientations, on représente l'orientation *effectivement* occupée par la molécule par un vecteur $\vec{\mu}^j$ de D composantes tel que :

$$\begin{aligned} \mu_{\ell}^j &= 1 \text{ si l'orientation moléculaire au site } j \text{ est } \textit{effectivement } \ell \\ &= 0 \text{ sinon} \end{aligned} \quad (1)$$

Afin d'exprimer *le taux d'occupation moyen* de l'orientation m au site j (ou densité de probabilité d'orientation moyenne) nous utiliserons la notion d'*activité* b_{ℓ}^i de l'orientation ℓ au site i telle que :

$$\langle \mu_m^j \rangle = \frac{1}{z^N} \sum_{\{\mu\}_N} \mu_m^j e^{-\beta E_o(\{\mu\}_N)} \prod_{i=1}^N \prod_{\ell=1}^D (b_{\ell}^i)^{\mu_{\ell}^i} = b_m^j \frac{\partial \text{Log } z^N}{\partial b_m^j} \quad (2)$$

La sommation porte sur toutes les configurations orientationnelles possibles du cristal et $E_o(\{\mu\}_N)$ est l'énergie de configuration du cristal de N molécules dans la configuration orientationnelle correspondante $\{\mu\}_N$.

z^N est la fonction de partition configurationnelle du cristal :

$$z^N = \sum_{\{\mu\}_N} e^{-\beta E_o(\{\mu\}_N)} \prod_{i=1}^N \prod_{\ell=1}^D (b_{\ell}^i)^{\mu_{\ell}^i} \quad (3)$$

On peut noter que, si le cristal n'est pas perturbé et si les molécules ne peuvent exister sous diverses conformations d'énergie différente, les activités orientationnelles b_{ℓ}^i sont toutes égales à 1 et les taux d'occupation moyens $\langle \mu_m^j \rangle$ sont tous égaux à $1/D$.

Si on applique une *perturbation extérieure faible*, variant d'un point à l'autre du cristal, alors d'après les relations (2) et (3),

toute variation δb_ℓ^i des activités orientationnelles entraîne une variation $\delta \langle \mu_m^j \rangle$ des taux d'occupation moyens égale à :

$$\delta \langle \mu_m^j \rangle = (Z^N)^{-1} \sum_{i=1}^N \sum_{\ell=1}^D \sum_{\{\mu\}_N} \mu_m^j e^{-\beta E_0(\{\mu\}_N)} \mu_\ell^i \frac{\delta b_\ell^i}{b_\ell^i} \prod_{i=1}^N \prod_{\ell=1}^D (b_\ell^i)^{\mu_\ell^i}$$

$$-(Z^N)^{-2} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{\ell=1}^D \sum_{\{\mu\}_N} \mu_\ell^i \frac{\delta b_\ell^i}{b_\ell^i} e^{-\beta E_0(\{\mu\}_N)} \prod_{i=1}^N \prod_{\ell=1}^D (b_\ell^i)^{\mu_\ell^i} \right\} \times \left\{ \sum_{\{\mu\}_N} \mu_m^j e^{-\beta E_0(\{\mu\}_N)} \prod_{i=1}^N \prod_{\ell=1}^D (b_\ell^i)^{\mu_\ell^i} \right\}$$

(4)

ce qui s'écrit, après recombinaison des termes :

$$\delta \langle \mu_m^j \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\ell=1}^D \left[\langle \mu_m^j \mu_\ell^i \rangle - \langle \mu_m^j \rangle \langle \mu_\ell^i \rangle \right] \frac{\delta b_\ell^i}{b_\ell^i}$$

(5)

$$\text{Soient } \delta \langle \mu_m^j(\vec{q}) \rangle = \sum_{R_j} \delta \langle \mu_m^j \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad \text{et} \quad \delta g_\ell(\vec{q}) = \sum_{R_i} \frac{\delta b_\ell^i}{b_\ell^i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}$$

les transformées de Fourier respectives de $\delta \langle \mu_m^j \rangle$ et de

$\frac{\delta b_\ell^i}{b_\ell^i}$ (\vec{R}_i et \vec{R}_j sont les vecteurs repérant respectivement les molécules

i et j par rapport à une origine quelconque) ; les éléments de la matrice susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ sont définis par :

$$\delta \langle \mu_m^j(\vec{q}) \rangle = \sum_{\ell=1}^D \chi_{m\ell}(\vec{q}) \delta g_\ell(\vec{q})$$

(6)

avec :

$$\chi_{m\ell}(\vec{q}) = \sum_{p=1}^N \left[\langle \mu_m^p \mu_\ell^1 \rangle - \langle \mu_m^p \rangle \langle \mu_\ell^1 \rangle \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} = \chi_{\ell m}(\vec{q})$$

(7)

Le vecteur \vec{R}_{1p} est le vecteur joignant le site 1, choisi comme référence, à un site quelconque p .

La relation (7) est l'expression statique du théorème de "fluctuation-dissipation" [7]

B) FORMULATION GÉNÉRALE DE LA DIFFUSION DIFFUSE COHÉRENTE

ÉLASTIQUE NEUTRONIQUE $S_{\text{DIFF}}(\vec{q})$ EN FONCTION DE $\bar{\chi}(\vec{q})$

Pour un cristal ne contenant qu'une molécule par maille, la section de diffusion cohérente intégrée sur l'énergie (diffusion élastique) est donnée par :

$$S(\vec{q}) = \langle \left| \sum_{j=1}^N F_j(s_j) \exp - i\vec{q} \cdot \vec{R}_j \right|^2 \rangle_{\{s\}} \quad (8)$$

La moyenne est prise sur l'ensemble des configurations orientationnelles $\{s\}$ possibles. La molécule j est repérée par le vecteur \vec{R}_j . \vec{q} est le vecteur de diffusion et $F_j(s_j)$ est le facteur de forme de la molécule j dans l'état s_j , défini par :

$$F_j(s_j) = \sum_{\vec{a}_k(s_j)} b_k e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_k(s_j)} \quad (8')$$

b_k représente la longueur de diffusion cohérente de l'atome k , la sommation est étendue à tous les atomes k de la molécule j (dans l'état s_j) repérés par les vecteurs $\vec{a}_k(s_j)$.

Dans la suite de cet exposé, nous désignerons, généralement, l'état de la molécule j par le nombre s_j (avec $s_j = 1, \dots, D$) ; le vecteur $\vec{\mu}^j$ de composantes μ_ℓ^j (avec $\ell = 1, \dots, D$) sera uniquement utilisé lors de l'évaluation de $\bar{\chi}(\vec{q})$ par la méthode de perturbation.

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

$$S(\vec{q}) = N \langle \sum_{p=1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \rangle \quad (9)$$

où \vec{R}_{1p} représente le vecteur joignant le site origine 1 à un site quelconque p .

La relation (9) peut être réécrite sous une autre forme de façon à séparer la diffraction de Bragg de la diffusion diffuse :

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= S_{\text{Bragg}}(\vec{q}) + S_{\text{diff}}(\vec{q}) \\
 &= N^2 |\langle F \rangle|^2 \Delta(\vec{q}) + N \sum_{p=1}^N \left[\langle F_1(s_1) F_p^*(s_p) \rangle - \langle F_1(s_1) \rangle \langle F_p^*(s_p) \rangle \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (10)
 \end{aligned}$$

$S_{\text{Bragg}}(\vec{q})$ représente la diffraction par le cristal désordonné, centrée sur les taches de Bragg.

C'est le second terme $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ qui nous intéresse ici, car il représente la diffusion diffuse élastique résultant du désordre orientationnel et des corrélations spatiales.

$S_{\text{diff}}(\vec{q})$ peut être facilement formulée en fonction de $\bar{\chi}(\vec{q})$ si on définit, en chaque site j , un vecteur \vec{f}^j dont les D composantes f_{ℓ}^j sont les différents facteurs de forme de la molécule j suivant l'orientation ℓ occupée.

Dans cette notation, le facteur de forme de la molécule j dans l'état s_j *effectivement* occupé par la molécule j s'écrit :

$$F_j(s_j) = \sum_{\ell=1}^D \mu_{\ell}^j f_{\ell}^j \quad (11)$$

de sorte que $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ prend la forme :

$$S_{\text{diff}}(\vec{q}) = N \sum_{p=1}^N \sum_{m=1}^D \sum_{\ell=1}^D f_{\ell}^1 f_m^p \left[\langle \mu_{\ell}^1 \mu_m^p \rangle - \langle \mu_{\ell}^1 \rangle \langle \mu_m^p \rangle \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (12)$$

Si tous les sites sont cristallographiquement équivalents, on peut poser alors $\vec{f}^j = \vec{f}$ quelle que soit la molécule j envisagée et la diffusion diffuse élastique s'écrit :

$$S_{\text{diff}}(\vec{q}) = N \text{Tr}(\bar{F} \cdot \bar{\chi}) \quad (13)$$

La matrice de diffusion \bar{F} est définie par :

$$\bar{F} = \vec{f} \otimes \vec{f}^{\dagger} \quad (14)$$

où \vec{f}^+ représente le vecteur (ligne) adjoint de \vec{f} .

C) EVALUATION DE $\bar{\chi}(\vec{q})$ À L'AIDE D'UNE MÉTHODE DE PERTURBATION [9]

La méthode de perturbation que nous proposons pour étudier l'influence des corrélations statiques d'origine stérique sur la diffusion diffuse dans les phases désordonnées est une généralisation de la méthode de Bethe.

Cette dernière a été développée, à l'origine, pour interpréter la variation en température du paramètre d'ordre lors de la transition ordre-désordre dans les alliages binaires [1], puis appliquée au modèle de Ising de spin 1/2 du ferromagnétisme [2].

Son principe est de traiter *exactement* les interactions entre une molécule et ses γ premières voisines *en faisant l'hypothèse* que celles-ci ne sont pas premières voisines entre elles. L'effet du reste du cristal est supposé prendre la forme d'un champ *fictif* agissant sur les γ molécules.

Cette méthode est en elle-même un progrès par rapport à la théorie classique du champ moyen (MFA) ou par rapport à la théorie d'Ornstein-Zernicke [3] qui supposent que *chaque* molécule du cristal est soumise à un champ moléculaire *fictif moyen* qui traduit l'effet du reste du cristal (y compris les γ premières voisines de la molécule) ; cette méthode se révèle donc mieux adaptée pour tenir compte de *l'ordre à courte distance*.

Dans la réalité, ceci se traduit, en particulier, par une meilleure estimation de la température critique T_c , surtout, lorsque le nombre de coordination γ est petit.

L'utilisation de cette méthode a été étendue par Elliott et Marshall [4] au calcul de la *diffusion critique* qui apparaît près de la transition dans les alliages binaires et les substances magnétiques. Mais le calcul a été mené uniquement sur quelques cas simples de modèles d'interaction, tels que les modèles de Ising à spin 1/2 et 1 ou le modèle de Heisenberg à spin 1/2.

Plus récemment, Ypma et Vertogen [5] ont étudié dans le cadre de l'approximation de Bethe les transitions rotationnelles isotrope-

nématique dans les cristaux liquides. Ils ont pu ainsi rendre compte des phénomènes prétransitionnels observés dans la phase isotrope en biréfringence magnétique et en diffusion de la lumière [6]. Ils ont trouvé, en particulier, dans la phase isotrope de MBBA, des valeurs du coefficient Cotton-Mouton, en accord avec les valeurs expérimentales, ce qui n'est pas le cas lors d'un traitement des corrélations dans l'approximation de champ moyen. Cependant un écart entre théorie et expérience apparaît malgré tout dès que le nombre de coordination γ augmente ; ce désaccord s'explique par la non-prise en compte, dans l'approximation de Bethe, des interactions entre molécules premières voisines d'une même molécule.

A notre connaissance, la méthode de Bethe n'a jamais été utilisée pour traiter les corrélations induites par des interactions "*par tout ou rien*" ; de plus son champ d'application reste limité à l'étude des réseaux non compacts.

Dans un premier temps, nous présentons ici pour la clarté de l'exposé, une méthode de perturbation tenant compte des corrélations "*par tout ou rien*", au niveau d'approximation de Bethe, c'est à dire applicable uniquement aux réseaux *non compacts* : nous nous plaçons dans le cas d'un réseau cubique simple. Nous montrerons, dans ce paragraphe, comment il est alors possible d'obtenir la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ et donc la diffusion diffuse sous une forme *analytique* "*fermée*".

Nous proposerons, lors de l'étude des corrélations dans la phase plastique de CBr_4 et de la phase smectique B de TBBA, une généralisation de cette méthode de perturbation à l'étude des réseaux *compacts* ; c'est à dire d'un niveau d'approximation *supérieur* à celui de Bethe.

D'après la relation (6) la connaissance de $\bar{\chi}(\vec{q})$ nécessite le calcul des variations $\delta\langle\mu_m(\vec{q})\rangle$ et $\delta g_\ell(\vec{q})$. L'évaluation de ces grandeurs, au niveau d'approximation de Bethe, comporte deux étapes principales :

- ramener l'étude des corrélations présentes dans tout le cristal à

l'étude des corrélations à l'intérieur d'un "cluster" de molécules et déterminer les propriétés d'équilibre de ce "cluster" de façon *autocoherente*.

- Perturber légèrement le "cluster" et calculer les variations résultantes $\delta \langle \mu_m(\vec{q}) \rangle$ et $\delta g_\ell(\vec{q})$.

1) Modèle de structure et hypothèses d'interaction

On considère un réseau cubique *simple* de molécules linéaires, rigides, symétriques et centrées sur chaque site du réseau. Ces molécules peuvent prendre, sur chaque site, trois orientations d'équilibre, *discrètes* et équiprobables le long des côtés du cube de sorte que la symétrie du site est respectée.

On suppose que la longueur des molécules est plus grande que le paramètre du réseau de sorte qu'il y a *gêne stérique* entre certaines orientations de molécules premières voisines (figure 1)

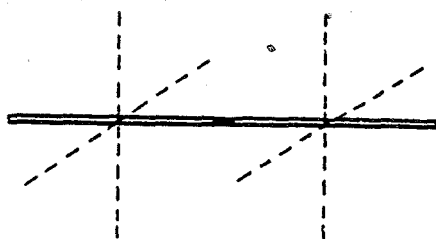


Fig. 1 : Mise en évidence de l'encombrement stérique

Pour un tel réseau il n'y a pas d'interaction stérique directe entre une molécule et ses voisines autres que premières voisines. De plus les molécules premières voisines d'une même molécule n'interagissent pas entre elles.

2) Principe de la méthode

a - Détermination des propriétés d'équilibre du "cluster"

Le principe de la méthode est le suivant : on envisage un "cluster" de sept molécules, une molécule entourée de ses six plus proches voi-

sines qui constituent le *pourtour* du "cluster" dans la structure cubique simple (figure 2)

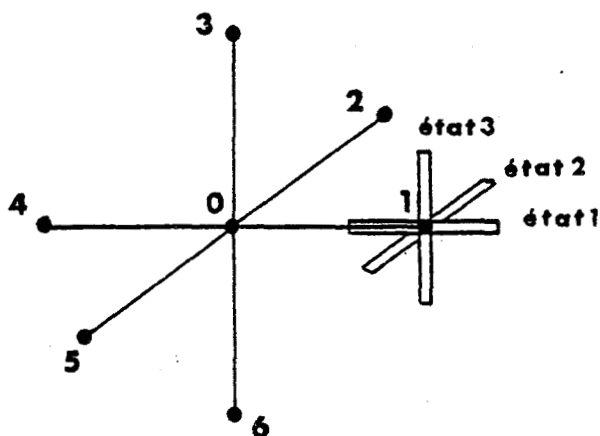


Fig. 2 : "Cluster" de sept molécules, chaque molécule, sur son site, peut prendre 3 orientations d'équilibre.

Les interactions intermoléculaires agissant dans le "cluster" sont celles qui existent effectivement dans le cristal, c'est à dire, ici, les interactions stériques.

Dans le cristal les trois orientations prises par les molécules en chaque site sont équiprobables.

Si on isole le "cluster" du reste du cristal et si les trois orientations de la molécule centrale sont maintenues équiprobables, on voit que les répulsions stériques à l'intérieur du cluster favorisent les orientations des molécules du *pourtour* qui ne pointent pas vers le centre.

Aussi, si on veut travailler sur le "cluster" comme on le ferait sur le cristal entier, il est nécessaire de tenir compte du cristal qui entoure le "cluster": son effet sera de rétablir la symétrie cubique en chaque site du *pourtour*.

Son influence sur le "cluster" est prise en compte, lors de l'écriture de la fonction de partition du "cluster", par l'introduction d'une activité orientationnelle *fictive* b_{ℓ}^i pour chaque orientation ℓ des molécules i du *pourtour* :

$$z_0^c = \sum_{\{\mu^0\}=1}^3 \dots \sum_{\{\mu^6\}=1}^3 \prod_{\langle oi \rangle} A(\mu_{\ell}^0, \mu_k^i) \prod_{i=1}^6 \prod_{\ell=1}^3 (b_{\ell}^i)^{\mu_{\ell}^i} \quad (15)$$

Les sommations sont prises sur les 3 états de chacune des sept molécules du "cluster". Le premier produit est étendu aux six paires $\langle oi \rangle$ joignant la molécule centrale o à chaque molécule i du pourtour. Les deux derniers produits portent sur les six molécules du pourtour et sur les trois orientations d'équilibre prises par chacune d'elles.

La prise en compte des *effets stériques* se fait par l'intermédiaire de $A(\mu_\ell^o, \mu_k^i)$ fonction de compatibilité entre l'orientation ℓ de la molécule centrale et l'orientation k de la molécule i du pourtour telle que :

$$A(\mu_\ell^o, \mu_k^i) = 1 \text{ si l'état } \ell \text{ de la molécule centrale et l'état } k \text{ de la} \\ \text{molécule } i \text{ sont stériquement compatibles} \\ = 0 \text{ sinon}$$

Par symétrie, en chaque site i , b_ℓ^i prend seulement deux valeurs suivant que la molécule i pointe ou non vers le centre du "cluster":

$$b_\ell^i = b \text{ si la molécule } i, \text{ dans l'orientation } \ell, \text{ pointe vers la mo-} \\ \text{lécule centrale.} \\ = t \text{ sinon}$$

La fonction de partition du "cluster" à l'équilibre s'écrit alors :

$$z_o^c = 3 \times (2t)^2 \times (2t + b)^4 \quad (16)$$

La valeur des activités b et t s'obtient en écrivant l'*invariance par translation* de la symétrie cubique en chaque site : pour chacune des trois orientations le taux d'occupation moyen doit être le même qu'il soit calculé au site central ou bien en un site du pourtour. Nous imposons donc :

$$\langle \mu_\ell^i \rangle = \langle \mu_\ell^o \rangle \quad \forall i = 1,6 \quad (17) \\ \forall \ell = 1,3$$

Au site central on a : $\langle \mu_{\ell}^0 \rangle = \frac{1}{3} \quad \forall \ell$ (18)

Le taux d'occupation moyen d'une orientation qui pointe vers le centre est par définition :

$$\langle \mu_{\ell}^{\ell} \rangle = \langle \mu_{\ell}^{\ell+3} \rangle = \frac{b}{6} \frac{\partial \text{Log } z_o^c}{\partial b} \quad \text{pour } \ell = 1, 2, 3 \quad (19')$$

Pour les autres orientations, il est donné par :

$$\langle \mu_{\ell}^i \rangle = \frac{t}{6} \frac{\partial \text{Log } z_o^c}{\partial t} \quad \begin{array}{l} \text{pour } \ell = 1, 2, 3 \\ i \neq \ell \\ \neq \ell + 3 \end{array} \quad (19'')$$

Compte tenu des relations (16), (17) et (18), ces deux dernières équations s'écrivent :

$$\langle \mu_{\ell}^{\ell} \rangle = \langle \mu_{\ell}^{\ell+3} \rangle = \frac{2}{3} \frac{b}{2t + b} = \frac{1}{3} \quad (20')$$

$$\langle \mu_{\ell}^i \rangle = \frac{2}{3} \frac{6t + b}{2t + b} = \frac{1}{3} \quad (20'')$$

Ces deux équations sont vérifiées si : $b = 2t$ (21)

On voit ici que ce sont les activités *fictives relatives* b/t qui sont déterminées ; ceci est normal, puisque chaque site du cristal est occupé par une molécule et que celle-ci prend, sur son site, une des trois orientations possibles et n'en prend qu'une seule. Le fait d'avoir un *cristal* implique que les activités *fictives absolues* ne sont pas indépendantes : on a ici, pour les orientations, l'analogie d'un ensemble grand canonique restreint [8].

Les valeurs relatives des activités *fictives* b_{ℓ}^i étant maintenant connues, toutes les propriétés d'équilibre du "cluster" le sont aussi et il est dès lors possible d'effectuer le calcul de $\bar{\chi}(\vec{q})$ dans le "cluster" comme on le ferait dans le cristal réel.

Dans la suite on peut soit travailler avec des activités *fictives absolues*, en sachant bien que seules importent leurs valeurs relatives, ou

bien on pourra prendre arbitrairement une orientation de référence en chaque site, c'est à dire prendre l'activité fictive correspondante égale à 1.

b - Perturbation du "cluster" et calcul de $\bar{\chi}(\vec{q})$

On applique maintenant un *champ extérieur faible* variant de point en point qui a pour effet de perturber les activités orientationnelles en chaque site du "cluster".

Le site central est perturbé de la même façon que dans le cristal réel ; pour chaque orientation ℓ , on écrit l'activité perturbée sous la forme :

$$a'_\ell = a_\ell + \varepsilon_\ell^0 = 1 + \varepsilon_\ell^0 \quad (22)$$

$a_\ell = 1$ représente l'activité non perturbée de l'orientation ℓ . ε_ℓ^0 est la variation de cette activité sous l'effet du champ appliqué, cette variation est suffisamment faible pour limiter le développement de a'_ℓ au premier ordre en ε_ℓ^0 .

Sur le pourtour les activités *fictives* perturbées sont écrites en fonction des activités fictives d'équilibre b_ℓ^i :

$$b'^i_\ell = b_\ell^i + \varepsilon_\ell^i \quad (23)$$

ε_ℓ^i représente la variation de b_ℓ^i sous l'effet du champ extérieur faible ; elle est suffisamment petite pour arrêter le développement de b'^i_ℓ au premier ordre en ε_ℓ^i .

La fonction de partition perturbée du "cluster" est définie par :

$$Z^c = \sum_{\{\mu^0\}=1}^3 \dots \sum_{\{\mu^6\}=1}^3 \prod_{\langle oi \rangle} A(\mu_\ell^0, \mu_k^i) \prod_{i=1}^6 \prod_{\ell=1}^3 (b'^i_\ell)^{\mu_\ell^i} \prod_{m=1}^3 (a'_m)^{\mu_m^0} \quad (24)$$

La prise en compte des effets stériques dans $A(\mu_\ell^0, \mu_k^i)$ dans le calcul de Z^c conduit au résultat suivant :

$$z^c = \sum_{\ell=1}^3 a'_\ell (B'^{\ell} - b'^{\ell}) (B'^{\ell+3} - b'^{\ell+3}) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell \\ \neq \ell+3}}^6 B'^i \quad (25)$$

$$\text{où l'on a posé : } B'^i = \sum_{m=1}^3 b'^i_m \quad (26)$$

On peut dès lors calculer la réponse du système à la perturbation extérieure ; les variations des taux d'occupation moyens sont définies par :

. au site central ; pour $\ell = 1, 2, 3$:

$$\delta \langle \mu_\ell^0 \rangle = a'_\ell \frac{\partial \text{Log } z^c}{\partial a'_\ell} - \langle \mu_\ell^0 \rangle = \frac{a'_\ell}{z^c} \frac{\partial z^c}{\partial a'_\ell} - \langle \mu_\ell^0 \rangle \quad (27)$$

. au site i du pourtour, pour $\ell = 1, 2, 3$:

$$\delta \langle \mu_\ell^i \rangle = b'^i_\ell \frac{\partial \text{Log } z^c}{\partial b'^i_\ell} - \langle \mu_\ell^i \rangle = \frac{b'^i_\ell}{z^c} \frac{\partial z^c}{\partial b'^i_\ell} - \langle \mu_\ell^i \rangle \quad (28)$$

En utilisant les relations (22) et (23) et en développant z^c et ses dérivées au premier ordre en ε_ℓ^0 et ε_k^i il est désormais possible d'obtenir les variations $\delta \langle \mu_\ell^0 \rangle$ et $\delta \langle \mu_\ell^i \rangle$ sous une forme linéaire en fonction des ε_ℓ^0 et ε_k^i .

Compte tenu de la relation (21) le développement de z^c s'écrit :

$$z^c = z^c_0 \left[1 + \frac{1}{3} \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon_\ell^0 + \frac{2}{3b} \sum_{i=1}^6 \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon_\ell^i - \frac{1}{3b} \sum_{\ell=1}^3 (\varepsilon_\ell^\ell + \varepsilon_\ell^{\ell+3}) \right] \quad (29)$$

où $z^c_0 = 48 b^2$ est la fonction de partition du "cluster" à l'équilibre.

Les équations exprimant les variations des taux d'occupation moyens en fonction des variations des activités orientationnelles sont alors :

. au site central, pour $\ell = 1, 2, 3$:

$$\delta\langle\mu_\ell^0\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{3}(3\varepsilon_\ell^0 - \sum_{k=1}^3 \varepsilon_k^0) + \frac{1}{3b} \left[\sum_{k=1}^3 (\varepsilon_k^k + \varepsilon_k^{k+3}) - 3(\varepsilon_\ell^\ell + \varepsilon_\ell^{\ell+3}) \right] + \frac{1}{6b} \left[3 \sum_{k=1}^3 (\varepsilon_k^\ell + \varepsilon_k^{\ell+3}) - \sum_{i=1}^6 \sum_{k=1}^3 \varepsilon_k^i \right] \right\} \quad (30)$$

Sur le pourtour, il n'est pas nécessaire de calculer les $\delta\langle\mu_\ell^i\rangle$ sur tous les sites, il suffit de connaître les $\delta\langle\mu_\ell^i\rangle$ en un site, ceux des autres sites s'en déduisent par symétrie.

Le calcul de la relation (28), appliquée au site 1 par exemple, conduit à :

$$\begin{aligned} \delta\langle\mu_1^1\rangle &= \frac{1}{3} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0 - 3\varepsilon_1^0}{6} + \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{12b} - \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^1 + \varepsilon_i^{i+3})}{6b} - \frac{E^4 + 3E^1}{4b} + \frac{\varepsilon^4 + 3\varepsilon^1}{2b} \right\} \\ \delta\langle\mu_2^1\rangle &= \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_1^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24b} + \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^1 + \varepsilon_i^{i+3})}{12b} - \frac{5E^1 - E^4}{8b} + \frac{\varepsilon_1^1 - \varepsilon_1^4}{4b} + \frac{2\varepsilon_2^1}{b} \right\} \\ \delta\langle\mu_3^1\rangle &= \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_1^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24b} + \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^1 + \varepsilon_i^{i+3})}{12b} - \frac{5E^1 - E^4}{8b} + \frac{\varepsilon_1^1 - \varepsilon_1^4}{4b} + \frac{2\varepsilon_3^1}{b} \right\} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\text{où l'on a posé : } E^j = \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon_\ell^j \quad (32)$$

L'application des opérations de la symétrie cubique permettent alors d'obtenir le résultat général suivant :

pour $k = 1, 2, 3$:

$$\delta\langle\mu_k^k\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0 - 3\varepsilon_k^0}{6} + \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{12b} - \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^k + \varepsilon_i^{i+3})}{6b} - \frac{E^{k+3} + 3E^k}{4b} + \frac{\varepsilon_k^{k+3} + 3\varepsilon_k^k}{2b} \right\} \quad (33a)$$

$$\delta\langle\mu_k^{k+3}\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0 - 3\varepsilon_k^0}{6} + \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{12b} - \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^k + \varepsilon_i^{i+3})}{6b} - \frac{E^k + 3E^{k+3}}{4b} + \frac{\varepsilon_k^k + 3\varepsilon_k^{k+3}}{2b} \right\} \quad (33b)$$

$$\delta\langle\mu_m^k\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_k^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24b} + \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^k + \varepsilon_i^{i+3})}{12b} - \frac{5E^k - E^{k+3}}{8b} + \frac{\varepsilon_k^k - \varepsilon_k^{k+3}}{4b} + \frac{2\varepsilon_m^k}{b} \right\} \quad (33c)$$

$$\delta\langle\mu_m^{k+3}\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_k^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24b} + \frac{\sum_{i=1}^3 (\varepsilon_i^k + \varepsilon_i^{i+3})}{12b} - \frac{5E^{k+3} - E^k}{8b} + \frac{\varepsilon_k^{k+3} - \varepsilon_k^k}{4b} + \frac{2\varepsilon_m^{k+3}}{b} \right\} \quad (33d)$$

On obtient ainsi, sur le pourtour, un système de 18 équations donnant les $\delta\langle\mu_\ell^i\rangle$ en fonction des 3 variations d'activité du centre ε_ℓ^0 et des 18 variations d'activité sur le pourtour ε_ℓ^i . Contrairement aux ε_ℓ^0 qui sont des variations d'activités identiques à celles existant dans le cristal réel, les ε_ℓ^i sont des quantités *fictives*, n'ayant pas de réalité physique : il convient donc de les éliminer.

La suite du calcul consisterait donc à extraire les ε_j^i de ces 18 équations du pourtour et de les substituer dans les 3 équations du centre (30). On obtiendrait alors un système de 3 équations reliant les variations des taux d'occupation moyens au centre et sur le pourtour aux variations d'activité au centre. En prenant la transformée de Fourier de ce système on atteindrait alors directement $\bar{\chi}(\vec{q})$.

Mais, comme on l'a fait remarquer dans le paragraphe a , en chaque site du cluster, les $\delta\langle\mu_\ell^i\rangle$ ne sont pas indépendants et vérifient en chaque site la relation suivante :

$$\sum_{\ell=1}^3 \delta\langle\mu_\ell^i\rangle = 0 \quad \text{pour } i = 0, 1, \dots, 6 \quad (34)$$

Ceci réduit respectivement à 12 et 2 le nombre d'équations indépendantes sur le pourtour et au centre. On ne pourra résoudre ce système que si on introduit des activités *fictives relatives* pour les orientations des molécules du pourtour.

Prenons, par exemple, comme orientation de référence en chaque site i l'orientation qui pointe vers le centre du cluster : les activités fictives relatives g_ℓ^i s'écrivent alors, pour $i = 1, 2, 3$:

$$g_\ell^i = \frac{b_\ell^i}{b_i^i} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_\ell^i - \varepsilon_i^i/2}{b} = \frac{1}{2} + \varepsilon_\ell^i \quad \forall \ell = 1, 2, 3$$

$$g_\ell^{i+3} = \frac{b_\ell^{i+3}}{b_i^{i+3}} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_\ell^{i+3} - \varepsilon_i^{i+3}/2}{b} = \frac{1}{2} + \varepsilon_\ell^{i+3} \quad \forall \ell = 1, 2, 3$$

$$g_\ell^i = g_\ell^{i+3} \quad \forall \ell = 1, 2, 3 \quad (35)$$

$$g_i^i = g_i^{i+3} = 1 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_i^i = \varepsilon_i^{i+3} = 0$$

Les 12 quantités ε_{ℓ}^i représentent les variations des activités fictives relatives ; si on remplace les ε_{ℓ}^i en fonction des ε_{ℓ}^i dans les équations (33-c) et (33-d) on obtient alors un système de 12 équations à 12 inconnues du type :

$$\delta\langle\mu_m^k\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_k^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24} - \frac{5E^k - E^{k+3}}{8} + 2\varepsilon_m^k \right\}$$

$$\delta\langle\mu_m^{k+3}\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_k^0 - \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^0}{12} - \frac{\sum_{j=1}^6 E^j}{24} - \frac{5E^{k+3} - E^k}{8} + 2\varepsilon_m^{k+3} \right\} \quad (36)$$

avec : $k = 1, 2, 3$

$m = 1, 2, 3 \quad m \neq k$

$$E^j = \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon_{\ell}^j$$

L'équation (30) donnant les $\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$ au site central peut aussi s'exprimer en fonction des ε_{ℓ}^i :

$$\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle = \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{3} \left[3\varepsilon_{\ell}^0 - \sum_{k=1}^3 \varepsilon_k^0 \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 (\varepsilon_k^{\ell} + \varepsilon_k^{\ell+3}) - \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 E^j \right\} \quad (37)$$

avec $\ell = 1, 2, 3$.

L'élimination des ε_{ℓ}^i est maintenant rendue possible : extraits des équations (36) en fonction des $\delta\langle\mu_m^k\rangle$ et des ε_{ℓ}^0 on les remplace dans les 3 équations (37) par leurs valeurs.

A cause de la relation (34) seules deux de ces trois équations sont indépendantes et on obtient finalement un système de 2 équations aux différences reliant les variations des taux d'occupation orientationnels moyens des molécules du centre et du pourtour aux variations des activités orientationnelles de la molécule centrale :

$$\begin{cases} 2\delta\langle\mu_1^0\rangle - \frac{2}{3} \sum_{i=2,3} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) + \frac{1}{3} \sum_{i=1,3} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) + \frac{1}{3} \sum_{i=1,2} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) = \frac{1}{9} (2\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 - \varepsilon_3^0) \\ 2\delta\langle\mu_2^0\rangle + \frac{1}{3} \sum_{i=2,3} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) - \frac{2}{3} \sum_{i=1,3} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) + \frac{1}{3} \sum_{i=1,2} (\delta\langle\mu_1^i\rangle + \delta\langle\mu_1^{i+3}\rangle) = \frac{1}{9} (-\varepsilon_1^0 + 2\varepsilon_2^0 - \varepsilon_3^0) \end{cases} \quad (38)$$

Les transformées de Fourier de ces équations s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} 2 \left[1 + \frac{1}{3}(\cos 2\pi k + \cos 2\pi \ell) \right] \delta\langle \mu_1(\vec{q}) \rangle + \frac{2}{3}(-2 \cos 2\pi h + \cos 2\pi \ell) \delta\langle \mu_2(\vec{q}) \rangle + \frac{2}{3}(-2 \cos 2\pi h + \cos 2\pi k) \delta\langle \mu_3(\vec{q}) \rangle \\ = \frac{1}{9} (2\varepsilon_1^0(\vec{q}) - \varepsilon_2^0(\vec{q}) - \varepsilon_3^0(\vec{q})) \\ \frac{2}{3}(-2 \cos 2\pi k + \cos 2\pi \ell) \delta\langle \mu_1(\vec{q}) \rangle + 2 \left[1 + \frac{1}{3}(\cos 2\pi h + \cos 2\pi \ell) \right] \delta\langle \mu_2(\vec{q}) \rangle + \frac{2}{3}(-2 \cos 2\pi k + \cos 2\pi h) \delta\langle \mu_3(\vec{q}) \rangle \\ = \frac{1}{9} (-\varepsilon_1^0(\vec{q}) + 2\varepsilon_2^0(\vec{q}) - \varepsilon_3^0(\vec{q})) \end{aligned} \right. \quad (39)$$

où $\varepsilon_\ell^0(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de ε_ℓ^0 et $2\pi h$, $2\pi k$, $2\pi \ell$ sont les composantes du vecteur de diffusion \vec{q} .

Sachant que : $\sum_{\ell=1}^3 \delta\langle \mu_\ell(\vec{q}) \rangle = 0$, le système (39) peut être résolu :

$$\left\{ \begin{aligned} \delta\langle \mu_1(\vec{q}) \rangle &= \frac{4}{9\Delta} \left\{ \varepsilon_1^0(\vec{q}) (\cos^2 2\pi k + \cos^2 2\pi \ell) - \varepsilon_2^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi \ell - \varepsilon_3^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi k \right\} \\ \delta\langle \mu_2(\vec{q}) \rangle &= \frac{4}{9\Delta} \left\{ -\varepsilon_1^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi \ell + \varepsilon_2^0(\vec{q}) (\cos^2 2\pi h + \cos^2 2\pi \ell) - \varepsilon_3^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi h \right\} \\ \delta\langle \mu_3(\vec{q}) \rangle &= \frac{4}{9\Delta} \left\{ -\varepsilon_1^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi k - \varepsilon_2^0(\vec{q}) \cos^2 2\pi h + \varepsilon_3^0(\vec{q}) (\cos^2 2\pi h + \cos^2 2\pi k) \right\} \end{aligned} \right. \quad (40)$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{16}{3} (\cos^2 2\pi h \cos^2 2\pi k + \cos^2 2\pi k \cos^2 2\pi \ell + \cos^2 2\pi \ell \cos^2 2\pi h)$$

On en déduit immédiatement la matrice susceptibilité statique (3 x 3) définie par (6) :

$$\bar{\chi}(\vec{q}) = \frac{4}{9\Delta} \begin{bmatrix} \cos^2 2\pi k + \cos^2 2\pi \ell & -\cos^2 2\pi \ell & -\cos^2 2\pi k \\ -\cos^2 2\pi \ell & \cos^2 2\pi h + \cos^2 2\pi \ell & -\cos^2 2\pi h \\ -\cos^2 2\pi k & -\cos^2 2\pi h & \cos^2 2\pi h + \cos^2 2\pi k \end{bmatrix} \quad (41)$$

D) EXPRESSION DE LA DIFFUSION DIFFUSE ÉLASTIQUE $S_{\text{DIFF}}(\vec{q})$

Le modèle d'interaction que nous avons choisi et décrit dans le paragraphe C-1 peut s'appliquer par exemple au cas d'un cristal désordonné de molécules diatomiques.

Si la longueur de la molécule est $2d$ et si f est la longueur de diffusion atomique, les composantes du vecteur \vec{F} défini dans le paragraphe B s'écrivent :

$$\begin{aligned} f_1 &= 2f \cos 2\pi h d \\ f_2 &= 2f \cos 2\pi k d \\ f_3 &= 2f \cos 2\pi \ell d \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{où } d \text{ est exprimée en fraction} \\ \text{de maille.} \end{array} \quad (42)$$

La matrice diffusion $\overline{\overline{F}}$ définie en (14) est égale à :

$$\overline{\overline{F}} = \begin{bmatrix} f_1^2 & f_1 f_2 & f_1 f_3 \\ f_2 f_1 & f_2^2 & f_2 f_3 \\ f_3 f_1 & f_3 f_2 & f_3^2 \end{bmatrix} = \overline{\overline{F}} \quad (43)$$

Compte-tenu des relations (13) et (43) la diffusion diffuse élastique est de la forme :

$$S_{\text{diff}}^* = N \left[f_1^2 \chi_{11} + f_2^2 \chi_{22} + f_3^2 \chi_{33} + 2 f_1 f_2 \chi_{12} + 2 f_1 f_3 \chi_{13} + 2 f_2 f_3 \chi_{23} \right] \quad (44)$$

c'est à dire :

$$\frac{S_{\text{diff}}^*(\vec{q})}{N} = \frac{1}{3} \frac{\cos^2 \pi \ell (\cos 2\pi h d - \cos 2\pi k d)^2 + \cos^2 \pi k (\cos 2\pi h d - \cos 2\pi \ell d)^2 + \cos^2 \pi h (\cos 2\pi k d - \cos 2\pi \ell d)^2}{\cos^2 \pi h \cos^2 \pi k + \cos^2 \pi k \cos^2 \pi \ell + \cos^2 \pi \ell \cos^2 \pi h} \quad (45)$$

Cette expression est nulle le long des axes d'ordre 3 et devient infinie sur les points :

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \frac{2n+1}{2} \\ k = \frac{2p+1}{2} \neq h \\ \ell \text{ quelconque} \end{array} \right. \quad n \text{ et } p \text{ entiers}$$

et sur tous les points équivalents dans la symétrie cubique.

Ce modèle de structure et ces hypothèses d'interaction pourraient très bien s'appliquer aux phases désordonnées de certains bifluorures (C_sHF_2) et de certains azides (C_sN_3 , RbN_3). En effet ces phases, de structure cubique simple de type C_sCl , se caractérisent par un désordre orientationnel des ions linéaires HF_2^- ou N_3^- . Des expériences de diffraction X [10,11] ont montré que ces ions pouvaient prendre trois positions d'équilibre le long des axes cubiques et que d'autre part la longueur des ions HF_2^- (4.52 Å) et N_3^- (5.09 Å) était plus grande que le paramètre de la maille cubique (C_sHF_2 : 4.21 Å ; C_sN_3 : 4.53 Å).

On peut donc s'attendre à l'existence d'effets stériques importants entre ions premiers voisins. Si tel est le cas, les clichés de diffusion diffuse de ces phases désordonnées devraient présenter un aspect très structuré, sous forme de lignes de diffusion intenses.

E) DISCUSSION ET CONCLUSION

Le principe de calcul de la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ et donc de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$ sous une forme *analytique* "fermée" a été exposé dans le cas d'un cristal désordonné de structure cubique simple. La méthode de perturbation que nous venons de décrire est donc du même niveau d'approximation que celui de la méthode de Bethe.

La plupart des cristaux désordonnés sont, en fait, de structure compacte : cubique à faces centrées pour les cristaux plastiques, hexagonale pour les phases smectiques B. Dans un tel réseau les molécules premières voisines d'une même molécule sont premières voisines entre elles : toute méthode du niveau d'approximation de Bethe est alors insuffisante. L'obtention d'un meilleur niveau d'approximation nécessite la prise en compte de toutes les interactions entre molécules premières voisines du "cluster" lors du calcul de la fonction de partition de celui-ci. Le nombre de ces interactions augmente considérablement avec le nombre de coordination.

L'évaluation de la fonction de partition du "cluster" et des principales grandeurs qui s'en déduisent par dérivation nécessite alors l'écriture d'un algorithme et ne peut être faite que par ordinateur.

Ceci fera l'objet du calcul de la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ lors de l'étude des corrélations d'origine stérique dans la phase plastique de CBr_4 et dans la phase smectique B de TBBA.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

=====

- [1] BETHE H.A., 1935,
 Proc. R. Soc, 149, 1.
- [2] WEISS P.R., 1948,
 Phys. Rev., 74, 1493.
- [3] ORNSTEIN L.S. et ZERNIKE F., 1914
 Proc. Amsterdam Acad. Sci., 17, 793.
- [4] ELLIOTT RJ et MARSHALL W., 1958,
 Rev. Modern Physics, 30, 75.
- [5] YPMA JGJ et VERTOGEN G., 1976,
 J. Physique, 37, 557.
- [6] STINSON TW et LITSTER JD, 1973,
 Phys. Rev. Lett., 30, 688.
- [7] KUBO R., 1957,
 J. Phys. Soc. Jap., 12, 580.
- [8] DESCAMPS M., 1978,
 Thèse d'Etat, Université de Lille I.
- [9] DESCAMPS M. et COULON G., 1981,
 J. Phys. C : Sol. State. Phys., 14, 2297.
- [10] MUELLER HJ et JOEBSTL J.A., 1965,
 Zeitschrift für Krist., 121, 385.
- [11] KRUH R., FUWA K. et Mc EVER T.E, 1967,
 J. Am. Chem. Soc., 78, 4256.

Chapitre III

*ETUDE DES
CORRELATIONS STATIQUES DANS
LA PHASE PLASTIQUE DE CBr₄*

A) STRUCTURE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL OBSERVÉS EXPÉRIMENTALEMENT

Le tétrabromure de carbone CBr_4 est un cristal moléculaire formé de molécules *tétraédriques* de symétrie $\bar{4}3m$. Au-dessous de 320 K le cristal est ordonné, de structure monoclinique, de groupe d'espace C2/c avec 32 molécules par maille élémentaire [1]. Sa phase haute-température qui s'étend de 320 K à 365 K (fusion) est *plastique*. La transition non plastique-plastique est du premier ordre et s'accompagne d'une variation d'entropie importante $\Delta S_t = 4.98 \text{ cal/deg. mole}$ [2,6].

La structure de la phase plastique est cubique à faces centrées. La maille élémentaire, de paramètre $a = 8.82 \text{ \AA}$, contient 4 molécules [3].

Les études de structure ont montré qu'il y a un *désordre orientationnel* des molécules. Cependant, la rotation des molécules n'est pas libre : en effet, la probabilité orientationnelle des molécules est maximum quand une liaison C-Br est parallèle à un des six axes d'ordre 2 (fig. 1) [3], ce qui indique la présence d'un ordre rotationnel partiel.

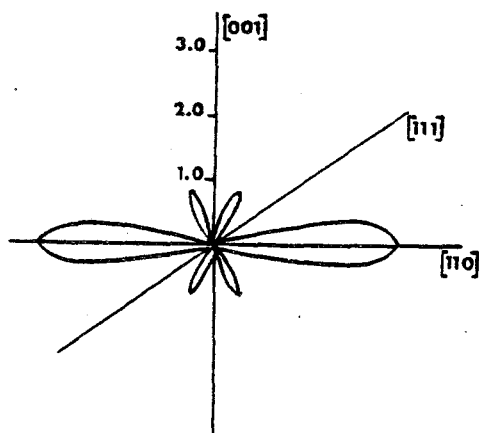


Figure 1 : Dépendance angulaire, dans le plan $(1\bar{1}0)$, de la probabilité de trouver un atome Br sur la sphère de rayon $\rho = \text{C} - \text{Br}$ (More, [2])

Deux types d'expériences de *diffusion diffuse élastique neutronique* ont été faites dans la phase plastique de CBr_4 :

-i- sur échantillon de poudre par Dolling et col. [4] ; on voit sur la figure 2 que :

. La diffusion diffuse mesurée est très *intense*, comparable à celle observée dans la phase liquide (fig. 2-a), ce qui rend bien compte du désordre moléculaire.

. Elle se caractérise par la présence d'un *pic de diffusion* Debye-Scherrer important en $|\vec{q}| = 2.11 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta = 30,6^\circ$) (fig. 2-b) ; son intensité intégrée est du même ordre de grandeur que celle des pics de diffraction (111) et (200).

Dolling et col. ont essayé d'interpréter leurs résultats par un calcul d'intensité diffusée fondé sur un modèle de rotation libre des molécules et sur la non-prise en compte des corrélations intermoléculaires.

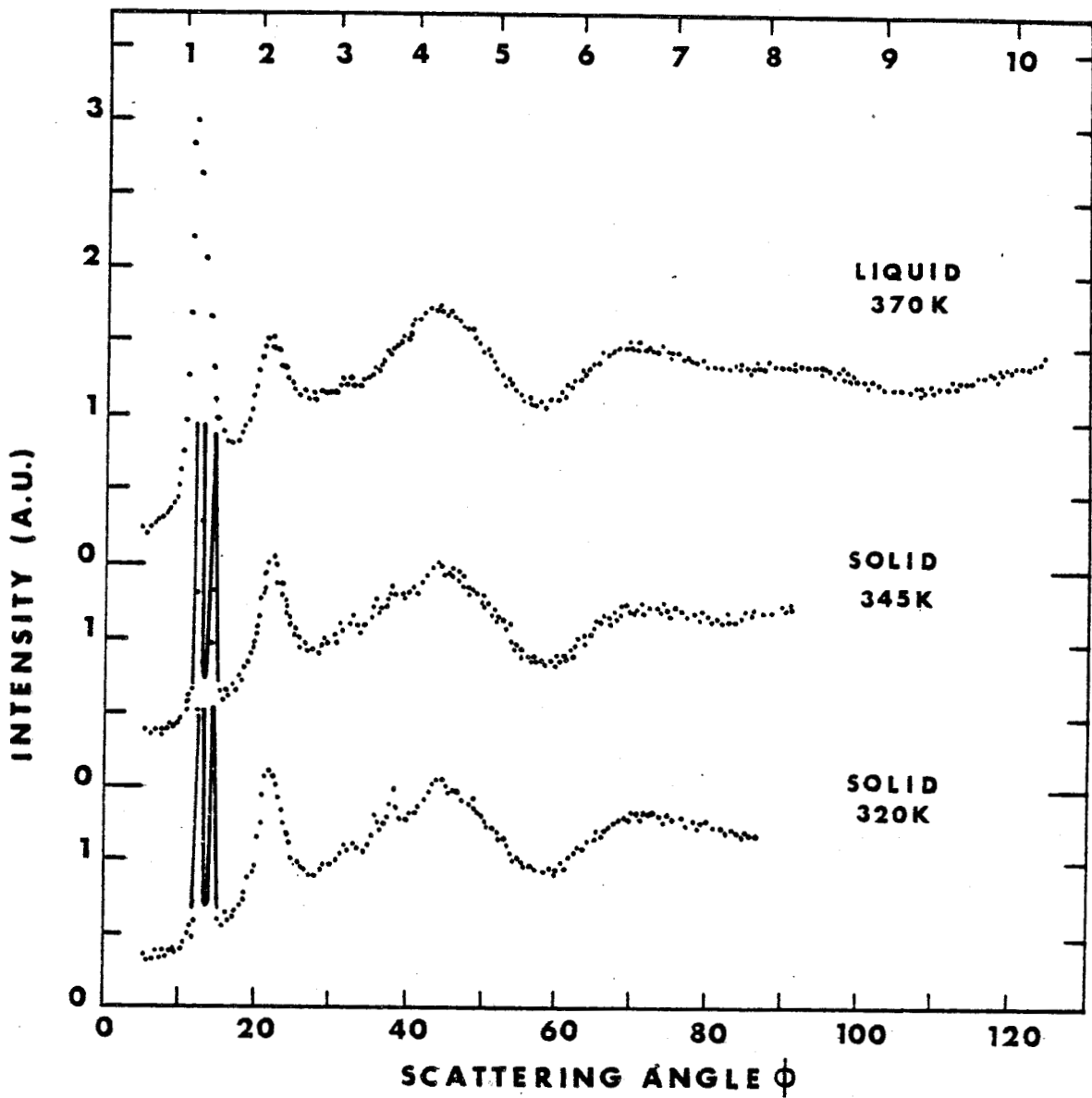
La figure 3 représente les spectres Debye-Scherrer mesuré et calculé. On voit qu'il y a un assez bon accord d'ensemble et que la diffusion aux grands angles est essentiellement d'origine thermique.

Par contre, la théorie ne prédit pas la présence du pic expérimental en $|\vec{q}| = 2.11 \text{ \AA}^{-1}$. L'origine de ce pic ne peut donc s'expliquer par l'hypothèse du *seul* désordre orientationnel.

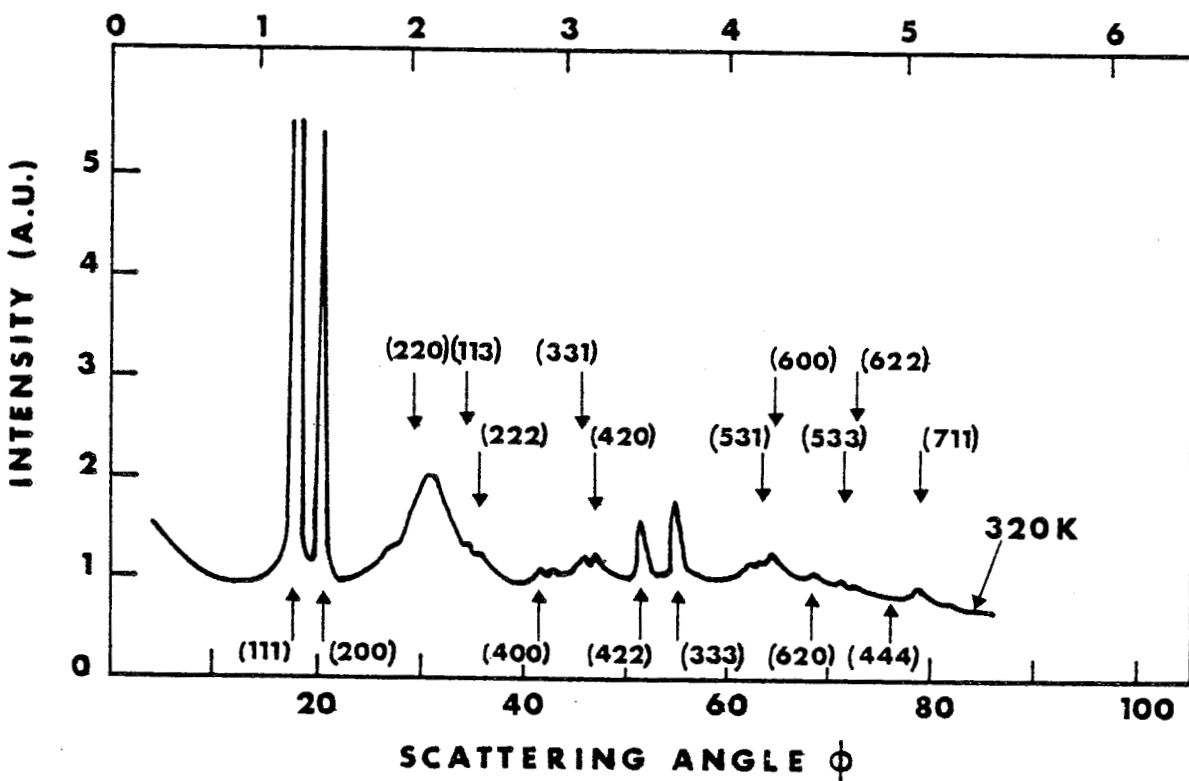
-ii- sur monocristal par More et col. [5] :

. Les différentes cartes d'isodiffusion obtenues expérimentalement (figures 4, 5 et 6) montrent que le pic Debye-Scherrer mesuré par Dolling et col. ne résulte pas d'une diffusion isotrope analogue à celle d'un liquide mais d'un maximum de diffusion *localisé* au voisinage du point (2.1, -2.1, 0) et des points équivalents, *anisotrope* et *allongé*, en forme de *cigare*, le long de la direction [111]*.

. De plus cette diffusion diffuse ne montre *pas de fluctuations critiques* près de la transition plastique-cristal ordonné.



a)



b)



Figure 2 : Spectres Debye-Scherrer mesurés par G. Dolling et col. [4]

a) $\lambda = 1.09 \text{ \AA}$
 b) $\lambda = 1.57 \text{ \AA}$

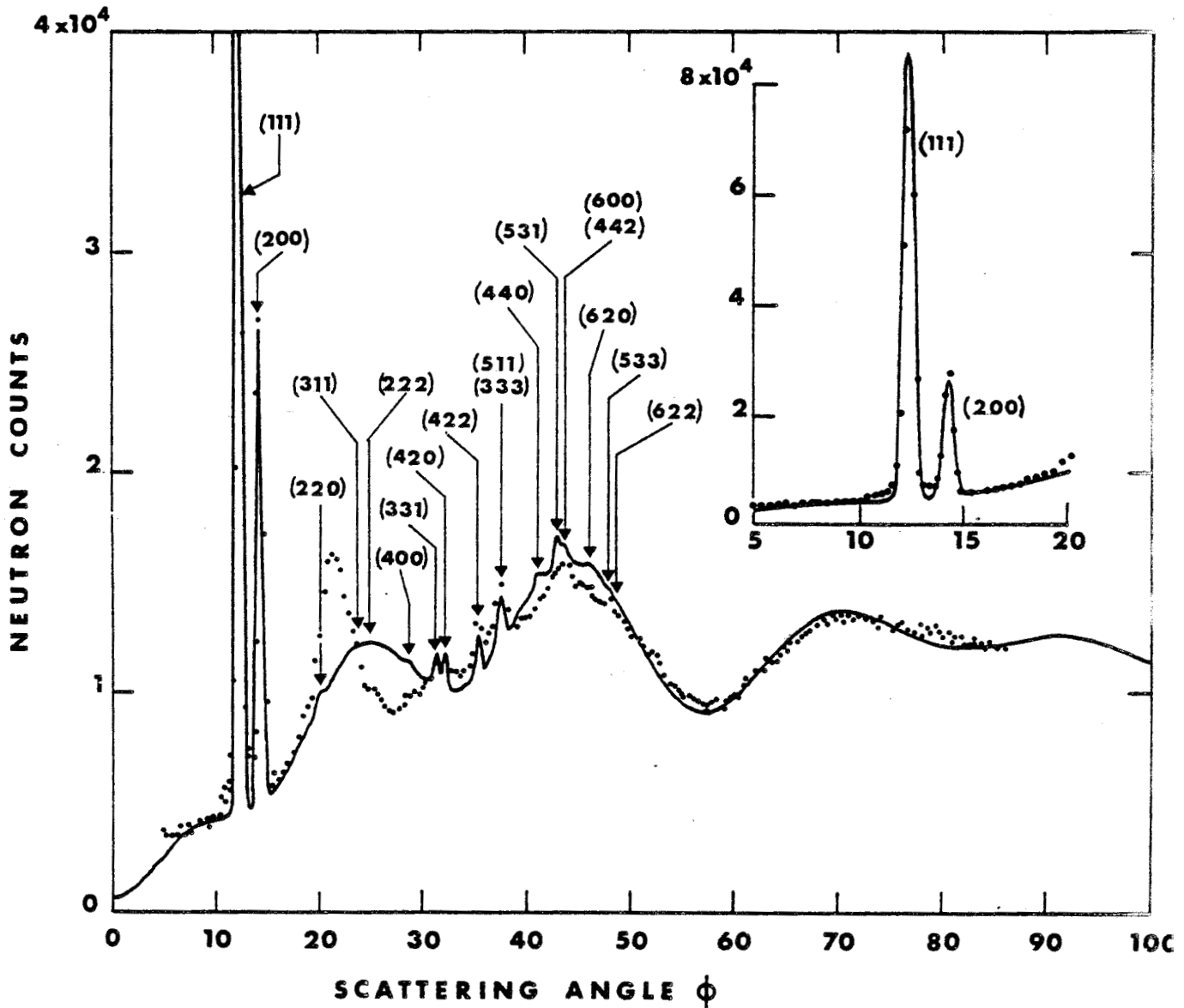


Figure 3 : Comparaison entre les spectres Debye-Scherrer mesuré ($\lambda = 1.09 \text{ \AA}$) et calculé par G. Dolling et col. [4] dans la phase I, de CBr_4 polycristallin.



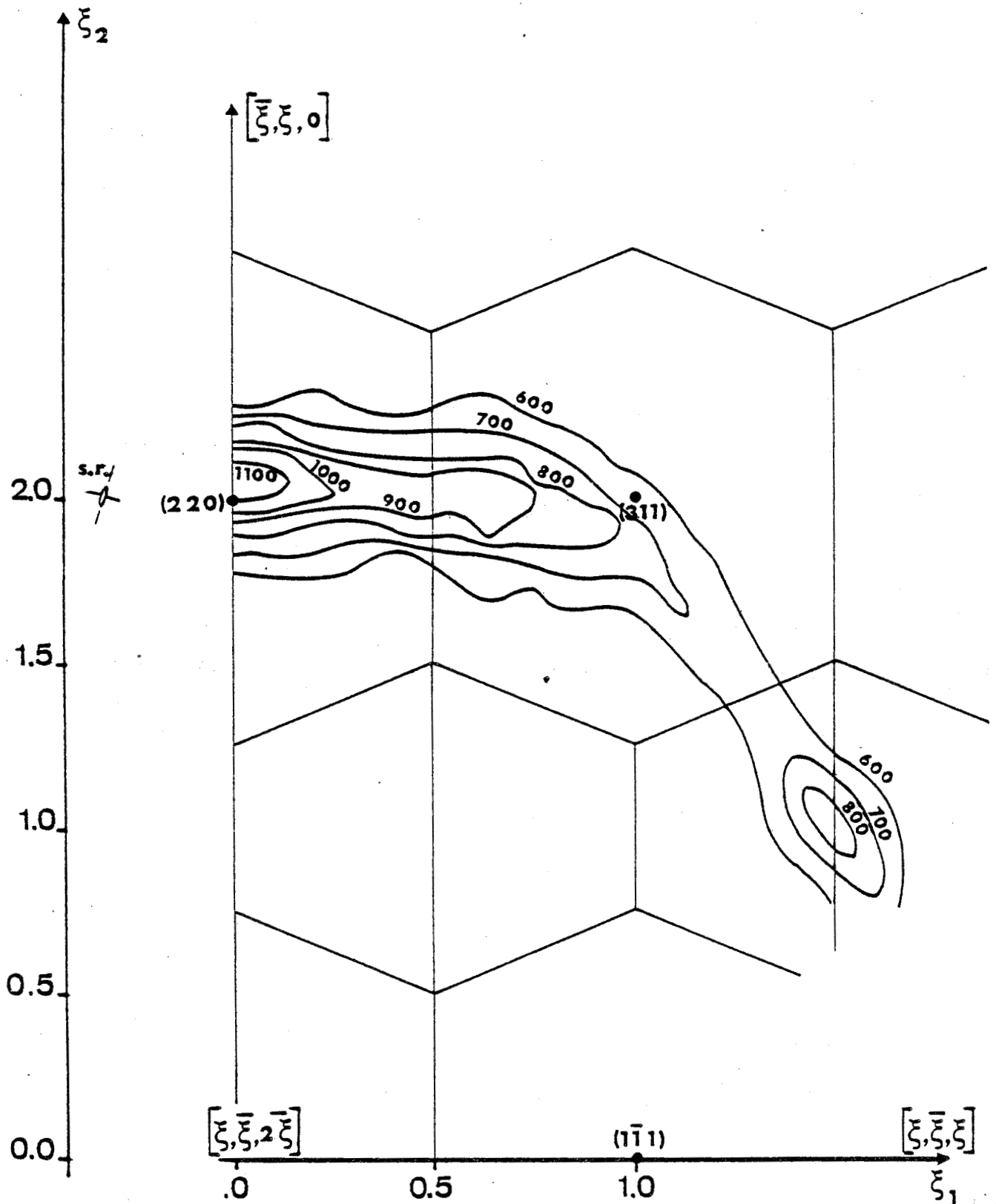


Figure 4 : Diffusion diffuse dans le plan $(1\bar{1}\bar{2})^*$ mesurée par More et col.[5]

Le vecteur de diffusion est $\vec{q} = (0,0,0) + \xi_1(1,\bar{1},1) + \xi_2(1,1,0)$
 (bruit de fond = 500 coups).



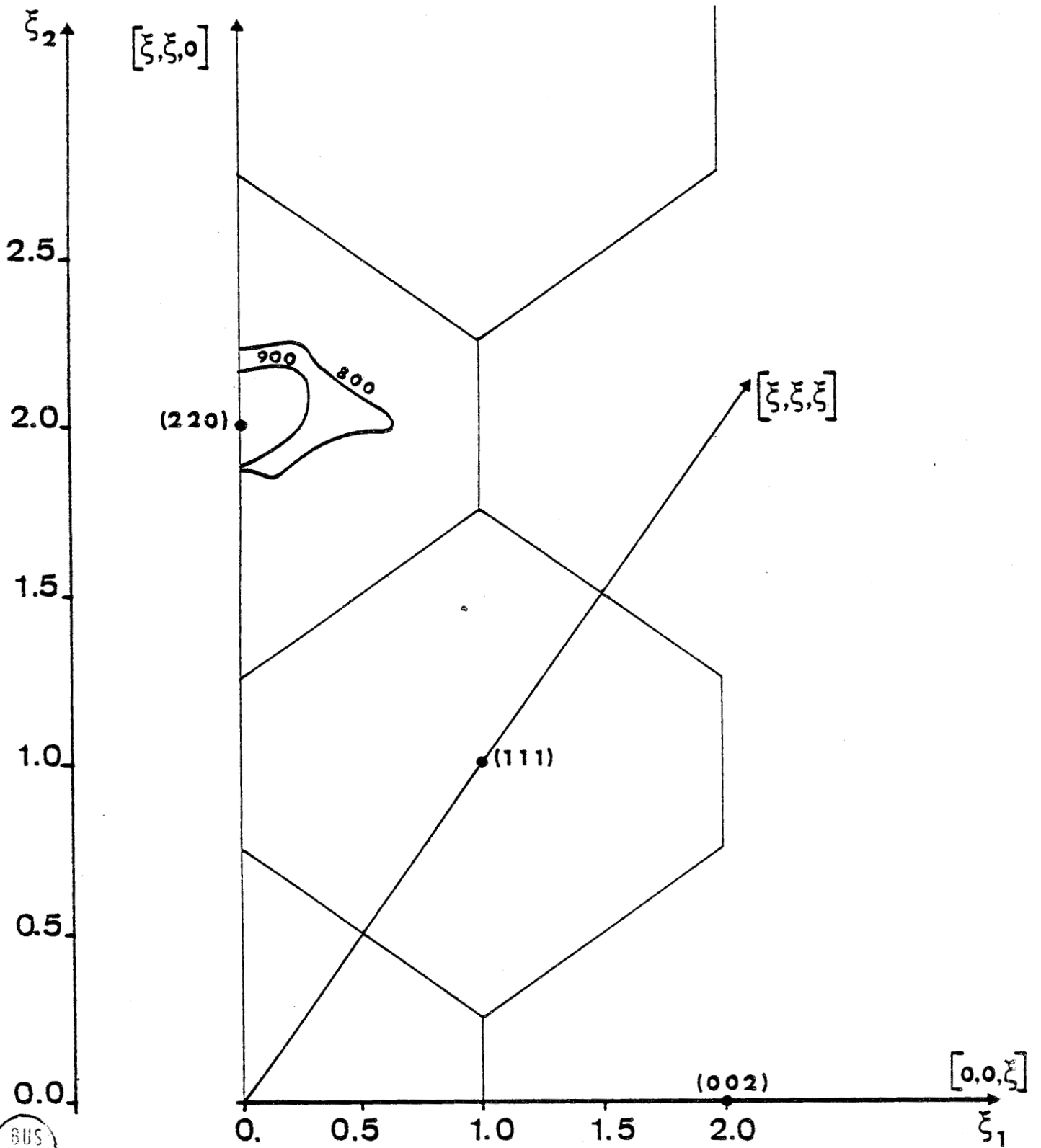


Figure 5 : Diffusion diffuse dans le plan $(1\bar{1}0)$ mesurée par More et col. [5].

Le vecteur de diffusion est $\vec{q} = (0,0,0) + \xi_1(0,0,1) + \xi_2(1,1,0)$
(bruit de fond = 500 coups).

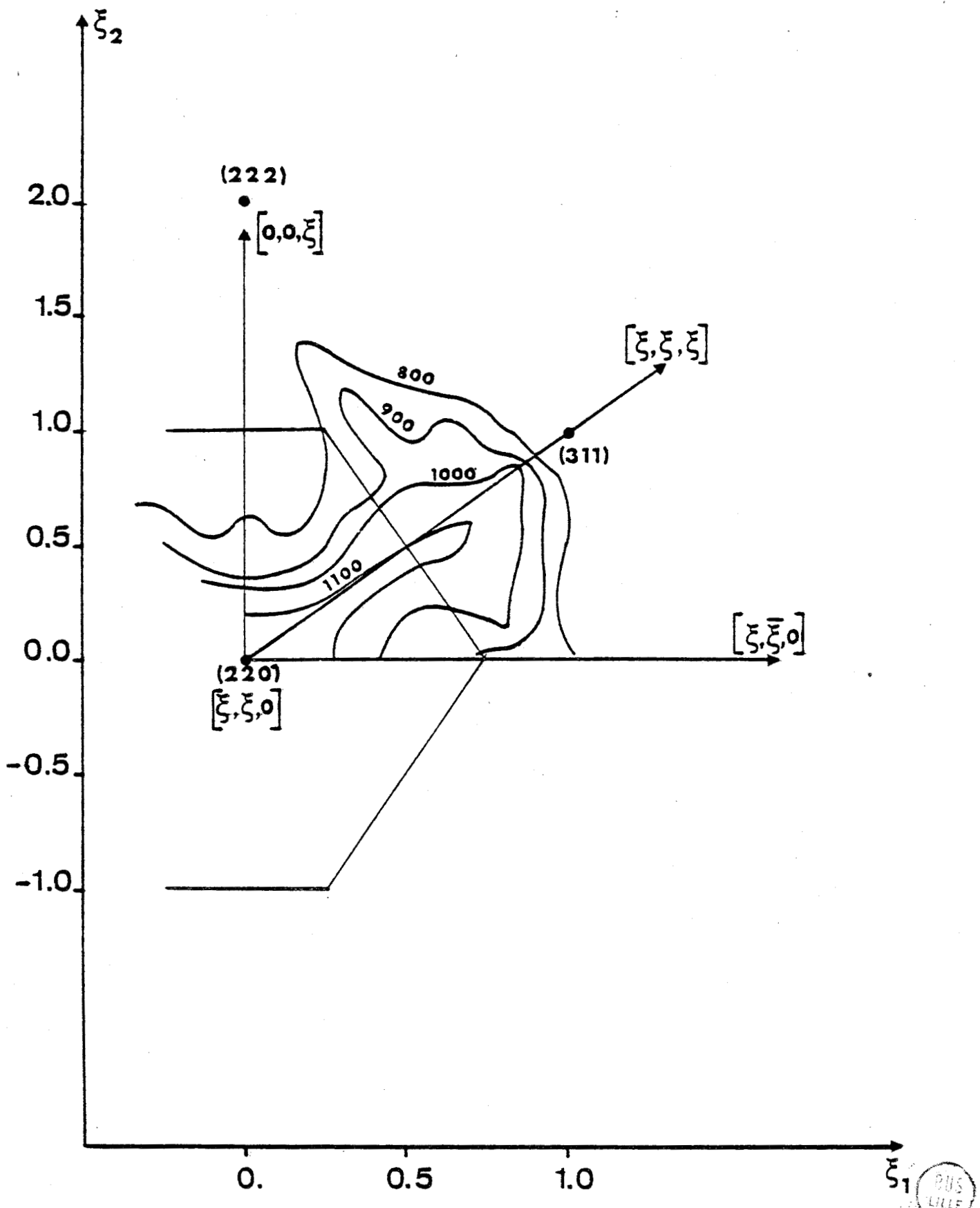


Figure 6 : Diffusion diffuse dans le plan (110) passant par le point (220). Le vecteur de diffusion est $q = (2,2,0) + \xi_1(1,1,0) + \xi_2(0,0,1)$. [5] (bruit de fond = 550 coups).

Avant d'analyser ces résultats en termes de corrélations, il est intéressant de les comparer avec ceux obtenus dans le cas du méthane deutéré.

Tout comme CBr_4 , CD_4 est un cristal formé de molécules *tétraédriques* (de symétrie $\bar{4}3m$). Il possède aussi une phase plastique (CD_4I) qui s'étend de 89.7 K à 27 K et qui est également de structure cubique à faces centrées, de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}m$ avec 4 molécules par maille [7].

Cependant le comportement en température de CD_4 est fort différent de celui de CBr_4 .

A 27 K, CD_4 passe de la phase plastique I où la rotation des molécules est *quasiment libre* à la phase II antiferrrotationnelle ; la transition est ici du *second ordre*.

De plus, de la diffusion *critique*, ayant pour origine les fluctuations orientationnelles, a été observée expérimentalement dans la phase plastique en diffusion élastique neutronique. Les pics de diffusion critique apparaissent en des points du réseau réciproque qui deviennent les réflexions de surstructure de la phase II. Cette diffusion est fortement anisotrope, dirigée le long des axes d'ordre 3.

L'apparition de cette diffusion critique a pu être interprétée, dans le cadre de l'approximation d'Ornstein-Zernike, en termes d'interactions octopole - octopole [8].

Il est clair que ce type d'interactions ne peut expliquer la diffusion diffuse *athermique* observée dans la phase plastique de CBr_4 . Il faut donc chercher ailleurs l'origine de cette diffusion.

D'un point de vue géométrique CBr_4 et CD_4 présentent une différence essentielle : comparativement aux dimensions de la maille cubique la molécule de CBr_4 est plus encombrante que celle de CD_4 et on peut donc s'attendre dans le premier cas à une *gêne stérique très importante* (fig. 7).

La question se posait donc de savoir si ces *répulsions stériques* pouvaient être à l'origine de la diffusion diffuse mesurée expérimentalement.

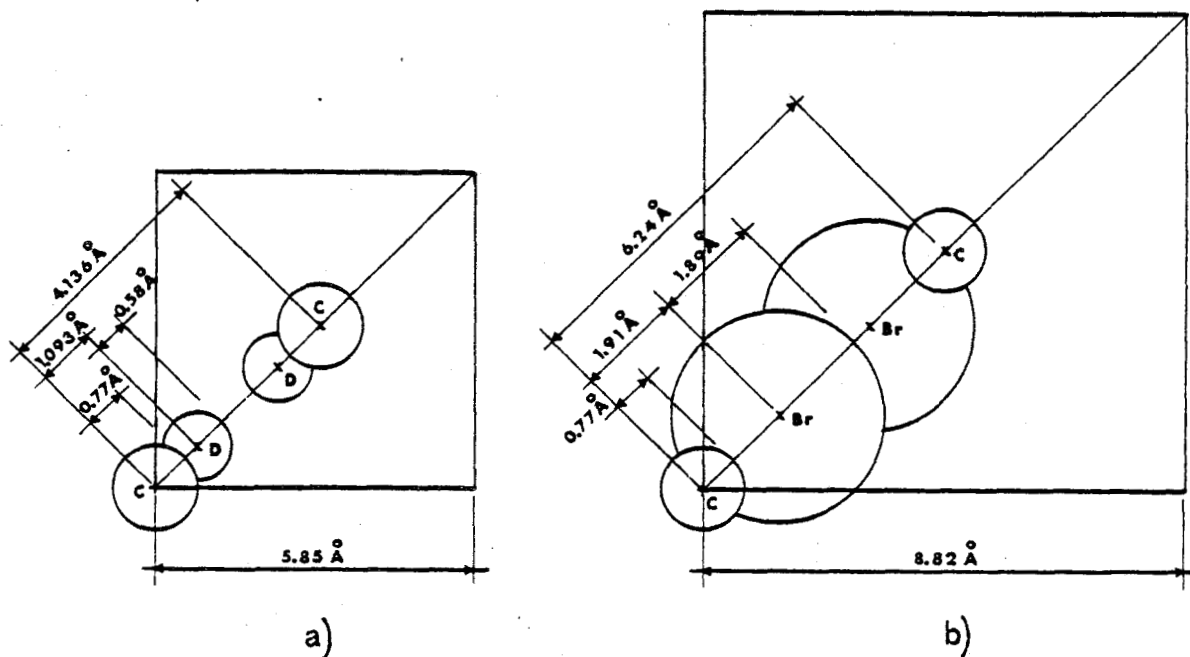


Figure 7 : Distances inter et intra-moléculaires (en Å) dans CD₄ I (a) et CBr₄ I (b),

Pour ce faire, nous avons donc calculé, à partir d'un modèle de structure et d'hypothèses d'interaction suggérés par l'expérience, la diffusion diffuse neutronique dans un premier temps par la méthode de développement en série de graphes, puis par la méthode de perturbation.

B) CALCUL DE LA DIFFUSION DIFFUSE ÉLASTIQUE NEUTRONIQUE PAR LA METHODE DES GRAPHES FAIBLES.

1) Modèle de structure et hypothèses d'interaction

L'affinement de la structure de la phase plastique de CBr₄ (I) a d'abord été fait sur la base d'un modèle de Frenkel à 6 orientations discrètes ; il a conduit à un facteur de reliabilité R = 16 % et à des facteurs Debye-Waller isotropes de translation et de rotation respectivement égaux à $\langle u_x^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$ et $\langle \omega_x^2 \rangle = 0.05 \text{ rad}^2$ [9].

Un autre affinement a été fait en développant la densité de longueur de diffusion cohérente en fonctions adaptées à la symétrie [3]. Les résultats de l'affinement montrent que le mouvement de réorientation des molécules ne peut pas être décrit par un modèle de rotation libre (R = 40 %). Un meilleur affinement (R = 7 %) est

obtenu pour un modèle où les atomes de Brome d'une molécule, au cours de la rotation de celle-ci, sont situés préférentiellement au voisinage des axes d'ordre 2 (figure 1).

Nous schématiserons donc dans la suite ce désordre des atomes de Brome par un modèle de structure à 6 orientations moléculaires discrètes respectant la symétrie locale $\bar{4}2m$ (figure 8).

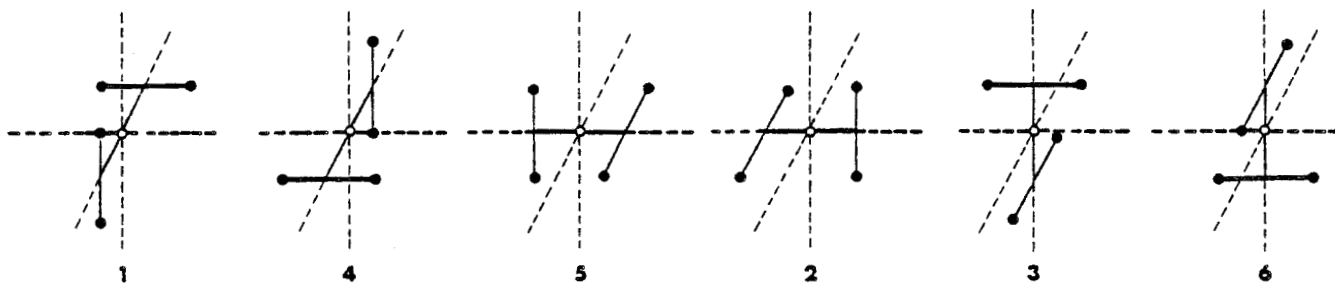


Figure 8 : Les six orientations discrètes de la molécule CBr_4 sur son site.
Les droites en pointillés représentant les axes d'ordre 4 et les sphères noires les atomes de Brome.

Si nous considérons, maintenant, deux molécules premières voisines pouvant prendre chacune six orientations d'équilibre ; parmi les 36 configurations possibles il y a trois types de configurations différentes du point de vue stérique (figure 9).

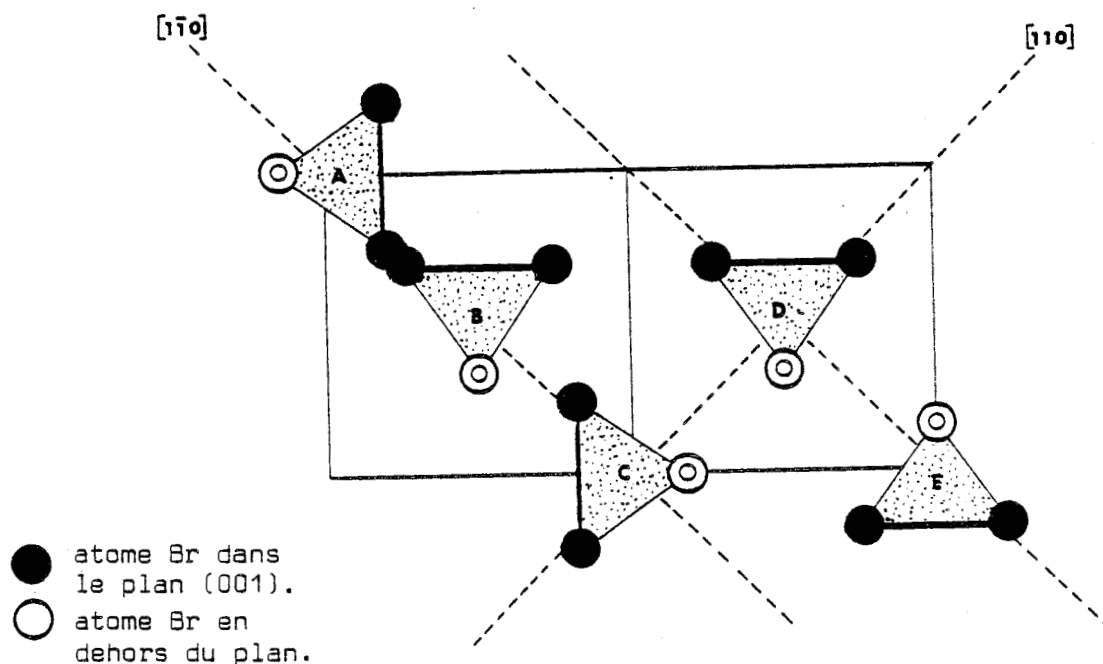


Figure 9 : Mise en évidence des effets stériques entre les molécules de CBr_4 . Les triangles sont les projections des tétraèdres CBr_4 dans le plan (001).

- i- configuration de type (I) : entre les molécules A et B par exemple. Chacune des deux molécules apporte un atome de Brome sur la liaison AB : c'est là que se manifeste principalement l'effet stérique.
- ii- configuration de type (C1) : entre les molécules D et C (ou D et E) par exemple. Aucune des deux molécules n'apporte d'atome de Brome sur la liaison DC (ou DE) : c'est une configuration *compatible stériquement*.
- iii- configuration de type (C2) : entre les molécules B et C par exemple. Une des deux molécules apporte un atome de Brome sur la liaison BC : cette configuration est elle aussi *compatible*.

Une évaluation des énergies d'interaction entre molécules premières voisines, faite dans le cadre d'un modèle à six orientations moléculaires discrètes, a montré [5] que les configurations de type (I) correspondent à des énergies de *répulsion* de l'ordre de $10 \text{ kcal mole}^{-1}$. Les configurations (C1) et (C2) ont des énergies d'*attraction* quasiment égales de l'ordre de $-2.4 \text{ kcal mole}^{-1}$ et qui diffèrent au plus de $300 \text{ cal mole}^{-1}$.

Nous supposerons donc dans la suite que cette différence d'énergie est suffisamment faible devant l'énergie de la configuration (I) pour admettre que les *énergies des configurations (C1) et (C2) sont égales*.

De plus, les configurations (I) seront supposées *stériquement incompatibles* c'est à dire d'énergie répulsive infinie.

Nous nous ramenons ainsi à un problème d'interaction "par tout ou rien" que nous savons traiter par la méthode des graphes faibles.

2) Calcul de $S_{diff}(\vec{q})$ par la méthode des graphes faibles

a - Expression générale de $S_{diff}(\vec{q})$

Pour un cristal ne contenant qu'une molécule par maille primitive la section de diffusion élastique cohérente observée est donnée par (II-9) :

$$S(\vec{q}) = N \left\langle \sum_{p=1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right\rangle \quad (1)$$

où $F_i(s_i)$ est le facteur de forme de la molécule i dans l'état s_i défini en (II-8') et \vec{R}_{1p} est le vecteur joignant le site origine 1 à un site quelconque p .

De façon à séparer la diffraction de Bragg de la diffusion diffuse la relation (1) peut être réécrite sous la forme suivante [10] :

$$S(\vec{q}) = S_{Bragg}(\vec{q}) + S_{diff}(\vec{q}) \\ = N^2 |\langle F \rangle|^2 \Delta(\vec{q}) + N \sum_{p=1}^N \sum_{s_1=1}^D \sum_{s_p=1}^D F_1(s_1) F_p^*(s_p) C(s_1, s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (2)$$

La première sommation porte sur les N molécules du cristal ; les deux autres sur les D états orientationnels possibles des molécules 1 et p .

La fonction de corrélation des orientations moléculaires $C(s_1, s_p)$ peut être exprimée en fonction des probabilités simples et doubles :

$$C(s_1, s_p) = P(s_1, s_p) - P(s_1) P(s_p) \quad (3)$$

D'autre part si on utilise $P(s_1, \dots, s_N)$ la probabilité normalisée de la réalisation d'une configuration de l'ensemble du cristal telle que :

$$P(s_1, s_p) = \sum_{\substack{\{s\} \\ \neq s_1 \\ \neq s_p}} P(s_1, \dots, s_N) \quad (4)$$

où la sommation porte sur tous les états orientationnels des N molécules du cristal sauf ceux des molécules l et p, la diffusion diffuse élastique $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ peut s'écrire :

$$\frac{1}{N} S_{\text{diff}}(\vec{q}) = C(\vec{q}) + D(\vec{q}) \quad (5)$$

avec :

$$C(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \quad (6)$$

Ce terme donne l'expression de la diffusion diffuse qui serait induite par le *seul* désordre orientationnel des molécules sans corrélations

$$D(\vec{q}) = - |\langle F \rangle|^2 \sum_{p>1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} + \sum_{\{s\}} P(s_1, \dots, s_N) \sum_{p>1}^N F_l(s_l) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (7)$$

Ce terme représente la modulation de la diffusion induite par les *corrélations*. C'est ce terme que nous allons développer en série de graphes faibles.

b - Développement en série directe de $D(\vec{q})$

Fonction de partition du cristal

La description globale des corrélations nécessite la connaissance de la fonction de partition du cristal :

$$Z^N = \sum_{s_1=1}^6 \dots \sum_{s_N=1}^6 \prod_{\langle ij \rangle} A(s_i, s_j) \quad (8)$$

Les sommations portent sur les six états moléculaires en chaque site. Le produit est limité aux paires $\langle ij \rangle$ de molécules proches voisines. La définition de la fonction de compatibilité $A(s_i, s_j)$ est la suivante :

$$\begin{aligned} A(s_i, s_j) &= 1 \quad \text{si les états } s_i \text{ et } s_j \text{ des molécules } i \text{ et } j \\ &\quad \text{sont compatibles} \\ &= 0 \quad \text{sinon} \end{aligned} \quad (9)$$

La méthode des graphes faibles [11] consiste à écrire $A(s_i, s_j)$ sous la forme suivante :

$$A(s_i, s_j) = \frac{a - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{\emptyset(s_i, s_j)} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{où : } C_{ij}(s_i) &= +x && \text{si la molécule } i \text{ dans l'état } s_i \text{ apporte un atome} \\ & && \text{Br sur la liaison } \langle ij \rangle \\ &= -y && \text{sinon} \end{aligned} \quad (10')$$

* Il est clair que l'incompatibilité (I) implique que $a = x^2$.

* $\emptyset(s_i, s_j)$ est un facteur de normalisation rendant les équations (9) et (10) compatibles de sorte que :


$$\emptyset(C1) = x^2 - y^2 \quad \text{et} \quad \emptyset(C2) = x^2 + xy \quad (10'')$$

(les configurations C1 et C2 ont été définies précédemment dans le paragraphe 1)).

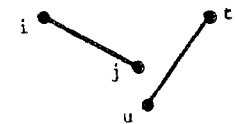
Puisqu'une molécule i apporte simultanément un atome Br vers 4 de ses 12 premières voisines j , il y a $4N$ facteurs $\emptyset(C2)$. Le nombre total de liaisons $\langle ij \rangle$ étant égal à $6N$, il y a $6N - 4N = 2N$ facteurs $\emptyset(C1)$.

Grâce à la formulation particulière de $A(s_i, s_j)$ donnée en (10), Z^N peut être écrite sous forme d'un développement en série en puissance croissante de termes $(C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j))$. Chaque produit de p termes $(C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j))$ correspond à un graphe de p côtés tracés sur le réseau sans *retour en arrière*.

$$Z^N = \frac{(x^2)^{6N} x (6)^N}{[\emptyset(C1)]^{2N} [\emptyset(C2)]^{4N}} \left\{ \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \left(\frac{1}{6} \right)^N \left[1 - \frac{1}{x^2} \sum_{\langle ij \rangle} C_{ij} C_{ji} + \frac{1}{(x^2)^2} \sum_{\langle ij \rangle \neq \langle ut \rangle} C_{ij} C_{ji} C_{ut} C_{tu} + \dots \right] \right\}$$



$i \text{ --- } j$



$i \text{ --- } j \text{ --- } u \text{ --- } t$

(11)

La définition des $C_{ij}(s_i)$ a été prise suffisamment large afin de pouvoir imposer la condition des graphes *faibles* [11] :

$$\sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) = 2x - 4y = 0 \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} x = 2 \\ y = 1 \end{cases} \quad (12)$$

Alors, seuls les graphes faibles *fermés*, n'ayant aucun côté de degré 1, sont à compter dans z^N .

Ainsi, la série converge beaucoup plus vite et le terme d'ordre 0, z_0^N , est le terme prédominant :

$$z_0^N = \frac{(x^2)^{6N}}{(x^2-y^2)^{2N} \cdot (x^2+xy)^{4N}} \times 6^N = (0.3512 \times 6)^N \quad (13)$$

z_0 (qui correspond à ne compter aucun graphe fermé) représente le nombre d'orientations que prend *effectivement* une molécule sur son site en raison de l'encombrement stérique dans l'approximation de Bethe.

A ce niveau d'approximation l'entropie de configuration est donc :

$$\Delta S_{\text{Conf}} = Nk \text{Log } Z_0 = 1.4808 \text{ cal/deg. mole}$$

On peut remarquer que les corrélations dues aux effets stériques réduisent fortement l'entropie de configuration : $Nk \text{Log } 6 - Nk \text{Log } Z_0 \approx 2 \text{ cal/deg. mole}$, de sorte que celle-ci ne représente environ que le tiers de la variation d'entropie à la transition ($\Delta S_t = 4.98 \text{ cal/deg. mole}$).

La fonction de partition s'écrit donc :

$$z^N = z_0^N \left(1 + \sum_e \sum_{G_e} n_{G_e} W_{G_e} \right) \quad (14)$$

G_e caractérise la famille de n_{G_e} graphes *fermés* de e côtés et de même poids W_{G_e} donné par :

$$W_{G_e} = (-x^2)^{-e} \prod_{i \in G_e} \prod_{j=1}^6 \frac{1}{6} \prod_j C_{ij}(s_i) \quad (15)$$

où le produit sur j porte sur toutes les molécules premières voisines de la molécule i dans le graphe G_e .

Développement de $D(\vec{q})$

De l'expression (10), on en déduit la probabilité normalisée :

$$P(s_1, \dots, s_N) = \left(\frac{1}{z^N} \right) \prod'_{\langle ij \rangle} A(s_i, s_j) = \left(\frac{z_0}{z} \right)^N \prod'_{\langle ij \rangle} \left[1 - \frac{C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{x^2} \right] \quad (16)$$

Cette forme particulière de $P(s_1, \dots, s_N)$ permet, en chaque vecteur \vec{q} , de développer $D(\vec{q})$ en série *directe* de graphes sans utiliser explicitement les fonctions de corrélation individuelles [12].

$$D(\vec{q}) = -|\langle F \rangle|^2 \sum_{p>1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} + \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \sum_{s_1=1}^6 \dots \sum_{s_N=1}^6 \left(\frac{1}{z}\right)^N \left\{ \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] - \frac{1}{z^2} \sum_{\langle ij \rangle}^{6N} C_{ij} C_{ji} \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] + \frac{1}{(z^2)^2} \sum_{\langle ij \rangle \neq \langle ut \rangle}^{6N} C_{ij} C_{ji} C_{ut} C_{tu} \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] + \dots \right\} \quad (17)$$

La présence des facteurs de forme dans (17) implique que, les graphes *ouverts* qui n'intervenaient pas dans Z^N , doivent être comptés dans $D(\vec{q})$.

Le calcul des premiers termes de la série nécessite la connaissance des identités suivantes :

$$\sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) C_{ik}(s_i) = 6 B_{jk}^i = \begin{cases} -6 & \left[\begin{array}{l} \text{quand les sites } i, j, k \text{ sont} \\ \text{alignés ou quand } i, j, k \text{ sont} \\ \text{non alignés et premiers voi-} \\ \text{sins entre eux.} \end{array} \right. \\ +3 & \left[\begin{array}{l} i, j, k \text{ non alignés ; } j \text{ et } k \\ \text{quelconques.} \end{array} \right. \end{cases}$$

$$\sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) F_r(s_r) = A_{ij} \delta_{ir} = \{ 3 [F_{ij}(a) + F_{ij}(b)] - F_T \} \delta_{ir} \quad (18)$$

où $F_{ij}(a)$ et $F_{ij}(b)$ sont les valeurs du facteur de forme de la molécule i correspondant respectivement aux états a et b qui apportent un atome de Brome sur la liaison $\langle ij \rangle$ et où F_T est défini par :

$$F_T = \sum_{s_i=1}^6 F_i(s_i) \quad (19)$$


Le principe de décompte des graphes a déjà été décrit de façon détaillée dans des travaux antérieurs [12,10,13] ; pour ne pas alourdir notre exposé, nous nous contentons de rappeler que, grâce à une technique de renormalisation des graphes, le terme $\left(\frac{z_0}{z}\right)^N$ est éliminé et seuls les graphes *connectés* allant du site origine 1 à n'importe quel site p *sans retour en arrière* contribuent à $D(\vec{q})$.

Des corrections sont cependant nécessaires dès qu'il est possible de fermer des graphes sur le réseau [12,10].


Compte-tenu de la convergence rapide de $D(\vec{q})$ (sauf en quelques points particuliers du réseau réciproque) nous avons limité le développement de $D(\vec{q})$ au troisième ordre :

$$D(\vec{q}) = \frac{1}{36} \sum_{n=1}^3 \left(-\frac{1}{4}\right)^n d_n(\vec{q}) \quad (20)$$

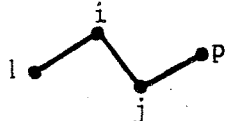
avec :



$$d_1(\vec{q}) = \sum_p \text{PV}(l) A_{lp} A_{pl}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (21-a)$$



$$d_2(\vec{q}) = \sum_i \text{PV}(l) \sum_{p \neq l} \text{PV}(i) A_{li} B_{lp}^i A_{pi}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (21-b)$$



$$d_3(\vec{q}) = \sum_i \text{PV}(l) \sum_{j \neq l} \text{PV}(i) \sum_{\substack{p \neq i \\ p \neq l}} \text{PV}(j) A_{li} B_{lj}^i B_{jp}^* A_{pj} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} + a_3(\vec{q}) \quad (21-c)$$

où une sommation donnée porte sur tous les premiers voisins PV(i) d'un site donné i par exemple.

Donc, pour un ordre donné n, on doit compter tous les chemins *connectés* capables de relier le site l à tous les autres sites p par n pas *sans retour en arrière*.

Pour chaque valeur de \vec{q} le calcul de $D(\vec{q})$ se fait par ordinateur. Pour un ordre donné n, l'algorithme est écrit de façon à rechercher tous les chemins possibles partant de l'origine et ayant le même poids.

Dans un réseau c.f.c., les premiers graphes fermés sont les triangles, nous donnons dans l'annexe 1 le détail du calcul de la correction $a_3(\vec{q})$ qui intervient à l'ordre 3.

3) Résultats, comparaison avec l'expérience et discussion

Le calcul de la diffusion diffuse $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ a été fait en affectant au facteur de forme moléculaire les facteurs Debye-Waller de translation et de libration isotropes déterminés lors de l'affinement de structure (celui fondé sur l'hypothèse d'un modèle de Frenkel) [9] : $\langle u_x^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$ et $\langle \omega_x^2 \rangle = 0.05 \text{ rad}^2$.

* Les cartes d'isodiffusion théoriques calculées dans les plans $(11\bar{2})^*$, $(110)^*$ et dans le plan contenant le point $(2, \bar{2}, 0)$ et les axes $[2\bar{2}1]^*$ et $[h, h-4, 0]^*$ sont représentées sur les figures 10, 11 et 12.

Les traits caractéristiques sont les suivants : une zone très intense de diffusion diffuse ayant la forme d'un *ellipsoïde*, de grand axe parallèle à la direction $[111]^*$ (figure 10) et de section circulaire (figure 11). Le centre de l'ellipsoïde est situé sur un axe d'ordre 2 près du point $(2.1, -2.1, 0)$ (et près de tous les points équivalents par translation d'une zone de Brillouin à une autre) ; il correspond à un maximum d'intensité. Dans le plan $(11\bar{2})^*$ (figure 10), en plus de l'ellipsoïde que nous venons de décrire, on peut voir la section circulaire d'un autre ellipsoïde équivalent.

La figure 13 représente les contours d'isointensité de $C(\vec{q})$ calculés dans le plan $(11\bar{2})^*$: la distribution spatiale de la diffusion induite par le *seul* désordre orientationnel sans corrélation est fort différente de celle de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$.

La comparaison avec la figure 10 montre que l'effet des corrélations est de *renforcer* fortement l'intensité autour du point $(2.1, -2.1, 0)$. De plus, les corrélations sont à l'origine de *l'allongement* de l'ellipsoïde le long de la direction $[111]^*$.

La figure 14 montre l'effet relatif du désordre orientationnel et des corrélations le long de l'axe parallèle à $[h\bar{h}0]^*$ et coupant l'axe $[hhh]^*$ au point $(0.5, 0.5, 0.5)$: alors que le désordre orientationnel seul est à l'origine d'une "*bosse*" de diffusion large et peu intense en $h = 2.1$, on constate que les corrélations sont elles à l'origine d'un *pic* de diffusion, centré lui aussi en $h = 2.1$, mais étroit et beaucoup plus intense.

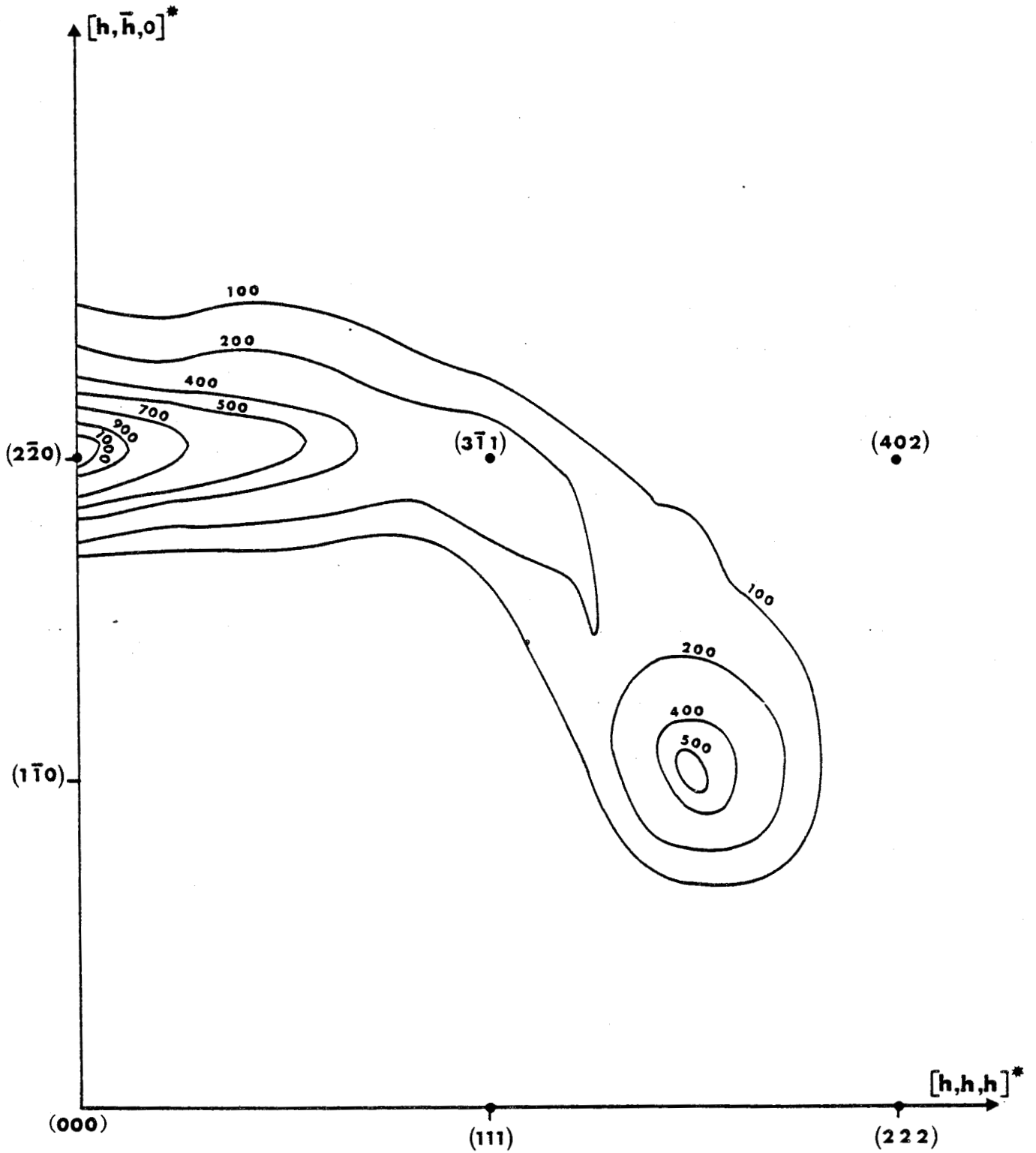
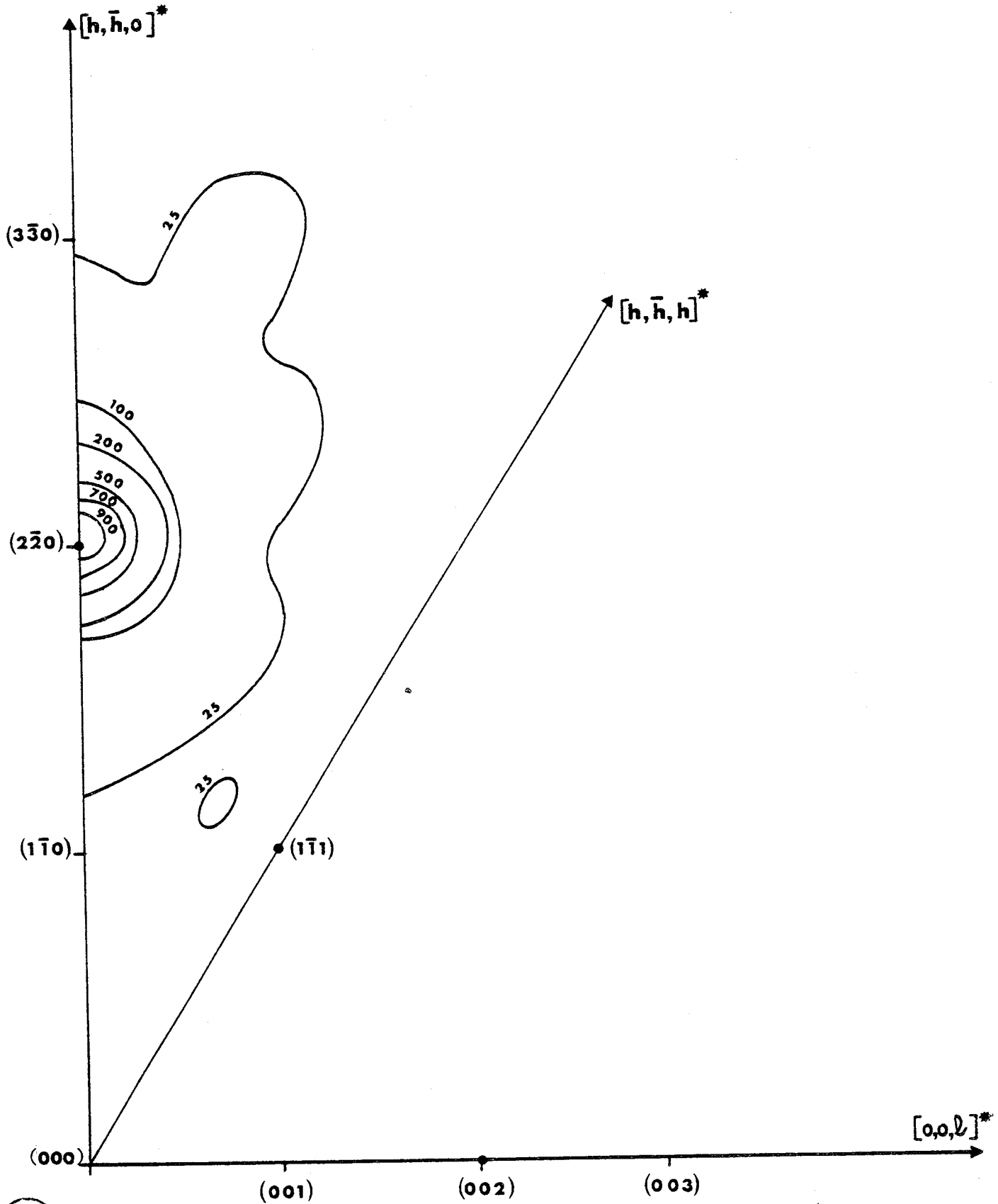


Figure 10 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(11\bar{2})^*$ par la méthode de développement en série directe.





UNIVERSITÉ
LILLE

Figure 11 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(110)^*$ par la méthode de développement en série directe.

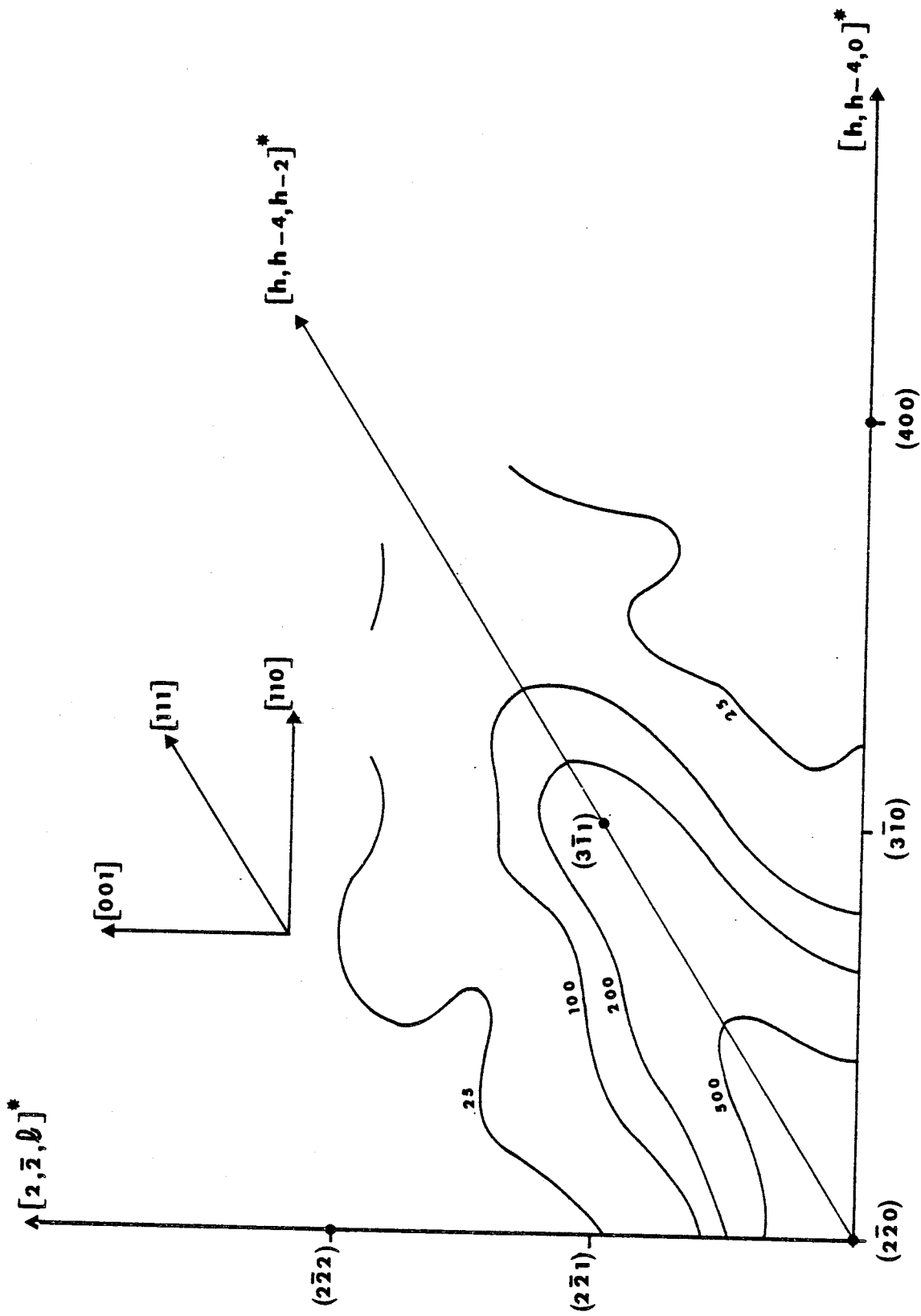


Figure 12 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan contenant le point $(2, \bar{2}, 0)$ et les axes $[2 \bar{2} 0]^*$ et $[h, h-4, 0]^*$ par la méthode de développement en série directe.



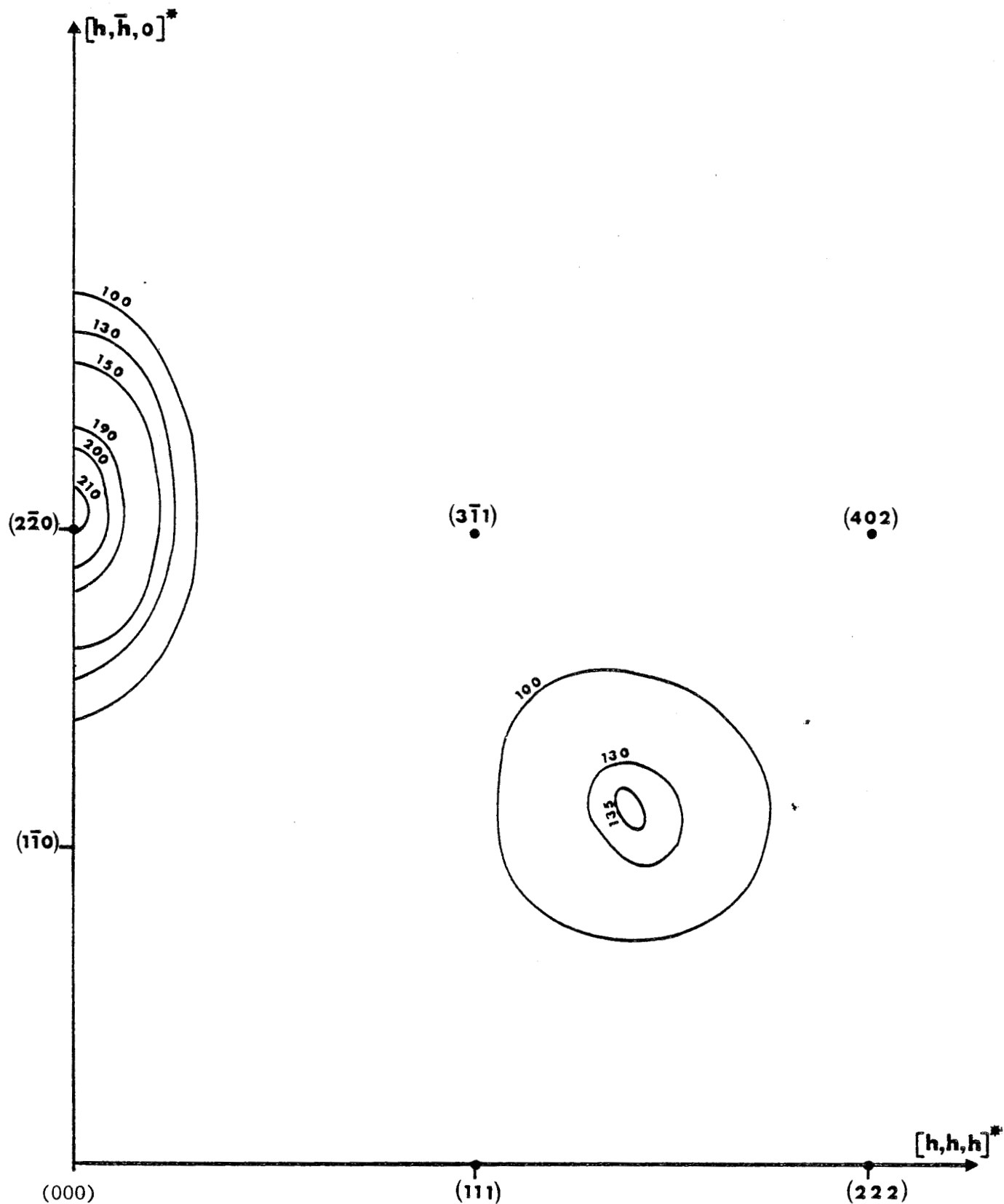


Figure 13 : Diffusion diffuse calculée dans le plan $(11\bar{2})^*$ dans l'hypothèse du seul désordre orientationnel $(C(\vec{q}))$.

BUS
LILLE

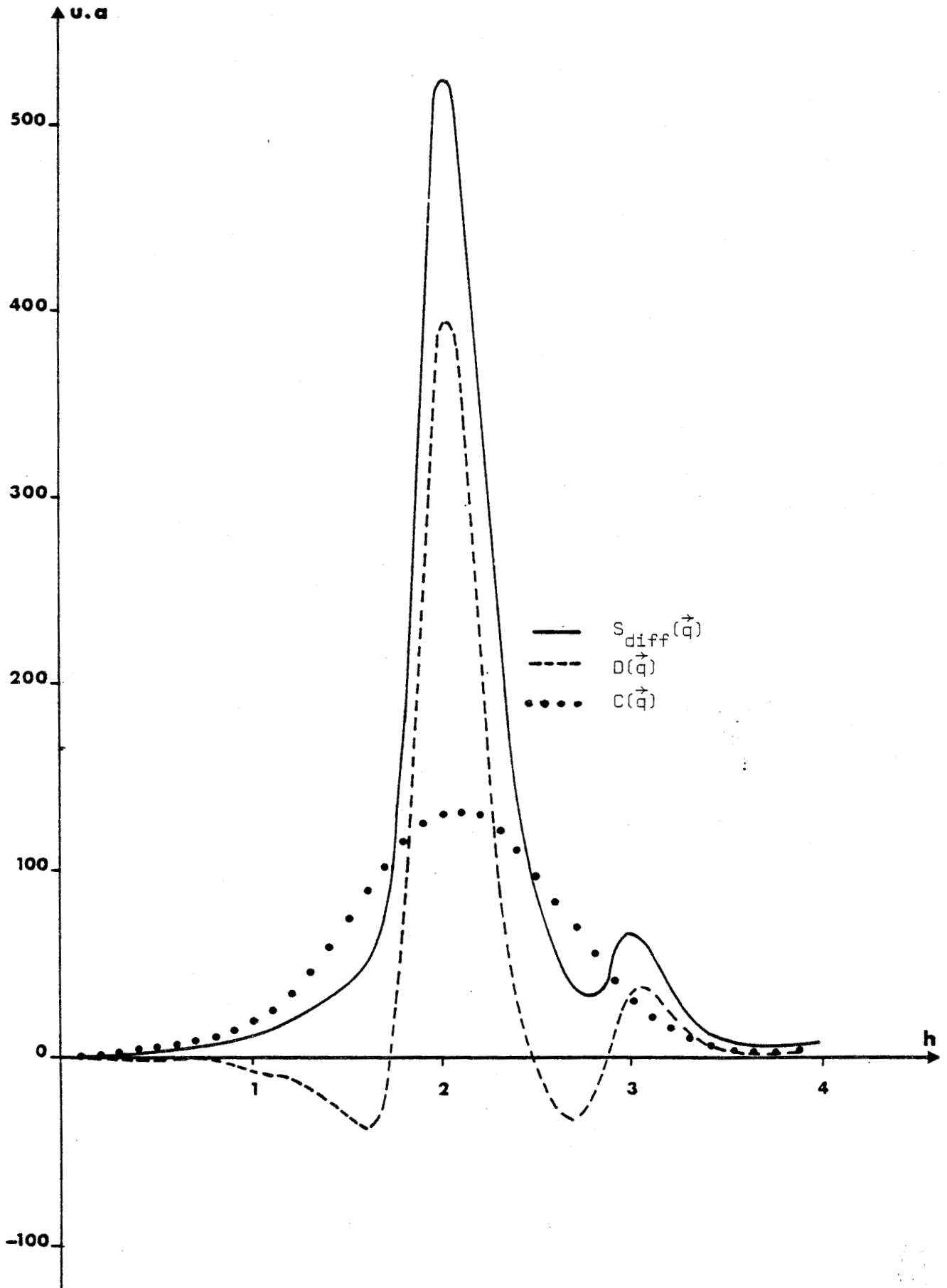


Figure 14 : Effet relatif du désordre orientationnel et des corrélations le long de l'axe parallèle à $[h\bar{h}0]^*$ et coupant $[hhh]^*$ en $(0.5, 0.5, 0.5)$.



Que ce soit en localisation, forme ou distribution spatiale d'intensité, on voit que les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur monocristal (figures 4, 5 et 6).

Cependant près du point d'intensité maximum (2.1,-2.1,0) la comparaison entre théorie et expérience est quantitativement impossible : en ce point le développement en série de $D(\vec{q})$ ne converge pas. Aussi, la valeur calculée de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$, égale à 1022, ne peut pas être considérée comme valeur théorique de l'intensité.

De ce fait, il n'est pas possible ici de mesurer la largeur à mi-hauteur du pic de diffusion et donc d'en déduire la portée des corrélations.

Par contre, une comparaison des contrastes d'intensité théorique et expérimental peut être faite à condition de se placer dans une zone de diffusion d'intensité moyenne, en excluant ainsi la zone de diffusion maximum qui est inexploitable du point de vue théorique et d'autre part la zone de diffusion d'intensité voisine du bruit de fond expérimental (=500). Pour les contours d'isodiffusion expérimentaux 1000 et 800, par exemple, (figure 4), le rapport d'intensité est égal à 1.7 environ ; les contours théoriques correspondants 800 et 500 (figure 10) conduisent à un contraste de l'ordre de 1.6, ce qui est en bon accord avec l'expérience.

Quoiqu'il en soit, il faut remarquer que nos modèles de structure et d'interaction s'appuient sur des hypothèses restrictives : nature *discrète* des orientations moléculaires et encombrement stérique *strict* entre ces orientations.

Dans la réalité, ces effets sont certainement relâchés. Il suffit de rappeler que le meilleur affinement de structure est obtenu pour un modèle de puits *marqués* mais de largeur non négligeable [3] et que d'autre part la configuration (I), supposée ici *incompatible*, correspond en fait à une énergie de répulsion non infinie de l'ordre de 10 kcal mole⁻¹.

Cependant, le bon accord d'ensemble entre théorie et expérience montre que notre modèle est certainement proche de la réalité.

De plus, si la diffusion diffuse mesurée expérimentalement résulte effectivement des corrélations d'origine stérique, on comprend aisément, compte-tenu du caractère *athermique* de ces corrélations, que la diffusion ne présente pas d'aspect critique au voisinage de la transition plastique - non plastique.

* Il était d'autre part intéressant de confronter notre modèle de structure et nos hypothèses d'interaction aux expériences de diffusion réalisées sur poudre [4]. Nous avons, pour ce faire, calculé le spectre Debye-Scherrer en utilisant une technique de tirage au hasard des vecteurs de diffusion. Nous avons représenté sur la figure 15 les courbes d'intensité diffusée calculées d'une part dans l'hypothèse du seul désordre orientationnel, d'autre part dans l'hypothèse du désordre avec corrélations.

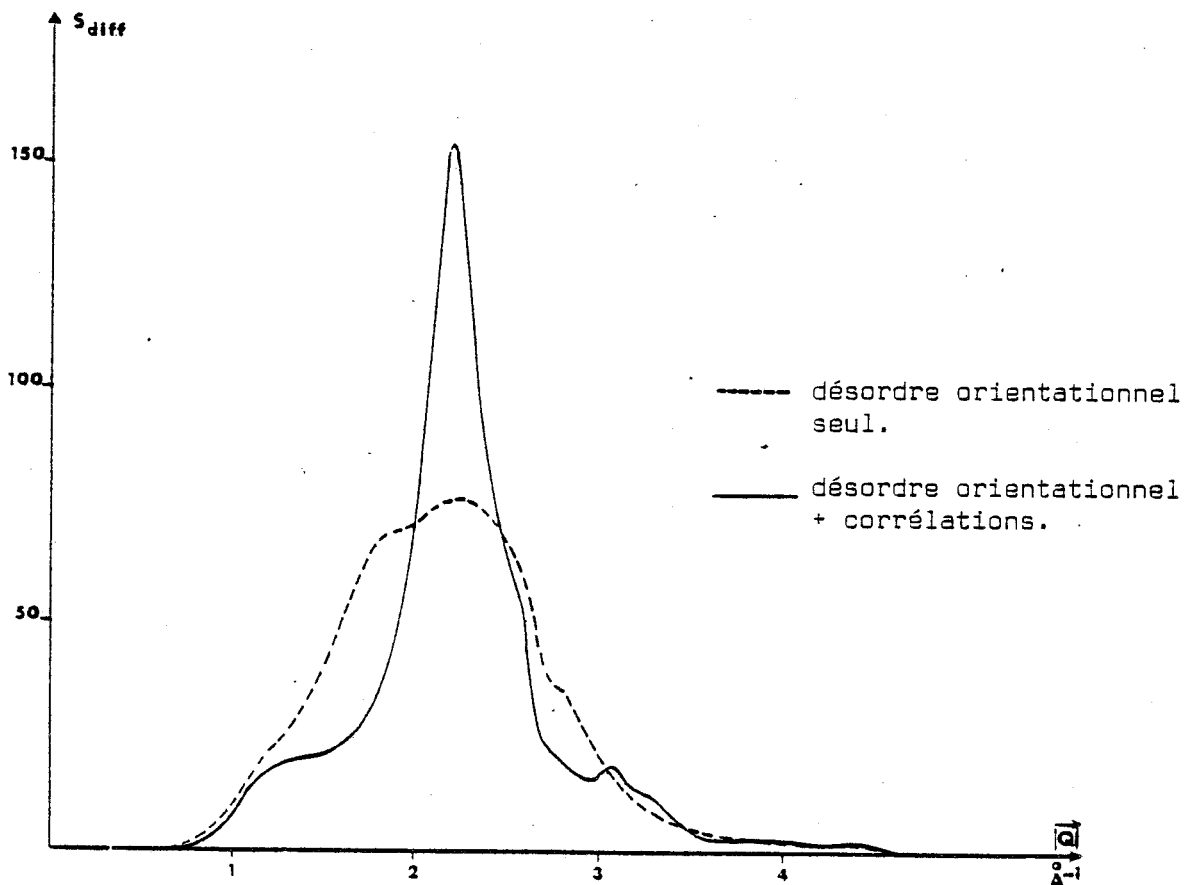


Figure 15 : Spectre Debye-Scherrer théorique.

Il est clair que les corrélations d'origine stérique sont à l'origine d'un pic de diffusion en $|\vec{q}| = 2.14 \text{ \AA}^{-1}$, deux fois plus intense que la "bosse" créée par le désordre orientationnel seul.

La comparaison avec le spectre Debye - Scherrer expérimental (figure 2-b) montre que le pic théorique et le pic expérimental coïncident. L'augmentation de la diffusion expérimentale observée aux grands angles s'explique par la présence de diffusion inélastique due aux modes de réseau, diffusion dont on ne tient pas compte dans notre calcul.

C) CALCUL DE $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ PAR LA METHODE DE PERTURBATION [18]

Le principe de la méthode de perturbation que nous avons *décrite* dans le chapitre II est de traiter *exactement* les interactions entre molécules premières voisines : pour ce faire, on isole un "cluster" constitué d'une molécule et de ses γ premières voisines, l'influence du cristal environnant se manifestant sous forme d'un champ fictif.

La structure de CBr_4 étant cubique à faces centrées, on envisage ici un "cluster" de treize molécules : une molécule centrale entourée de ses douze plus proches voisines qui constituent le *pourtour* du "cluster" (figure 16).

Par rapport au cas simple étudié au chapitre II interviennent ici trois complications :

-i- Le réseau cubique à faces centrées est *compact* : il y a donc répulsion stérique entre molécules premières voisines d'une même molécule. Une molécule du pourtour interagit non seulement avec la molécule centrale, mais également avec ses quatre plus proches voisines sur le pourtour. Par exemple, on voit sur la figure 16 que la molécule 1 interagit avec les molécules 2,3,11 et 12 ; il faudra donc ici tenir compte de ces interactions supplémentaires.

-ii- A l'équilibre, en chaque site du pourtour, les six états orientaux moléculaires ne sont pas équivalents ; par raison de symétrie, ils se répartissent en trois groupes d'activités *fictives* différentes (on rappelle que les activités fictives d'équilibre traduisent l'action du cristal environnant sur les molécules du pourtour (§II - 2a)).

Dans le cas de la molécule 1, par exemple, on peut distinguer :

- les états 1 et 2 qui apportent un atome Br vers la molécule centrale
- les états 3 et 6 qui apportent, respectivement, un atome Br vers les molécules (3 et 11) et (2 et 12)
- les états 4 et 5 qui apportent, respectivement, un atome Br vers les molécules (2 et 11) et (3 et 12).

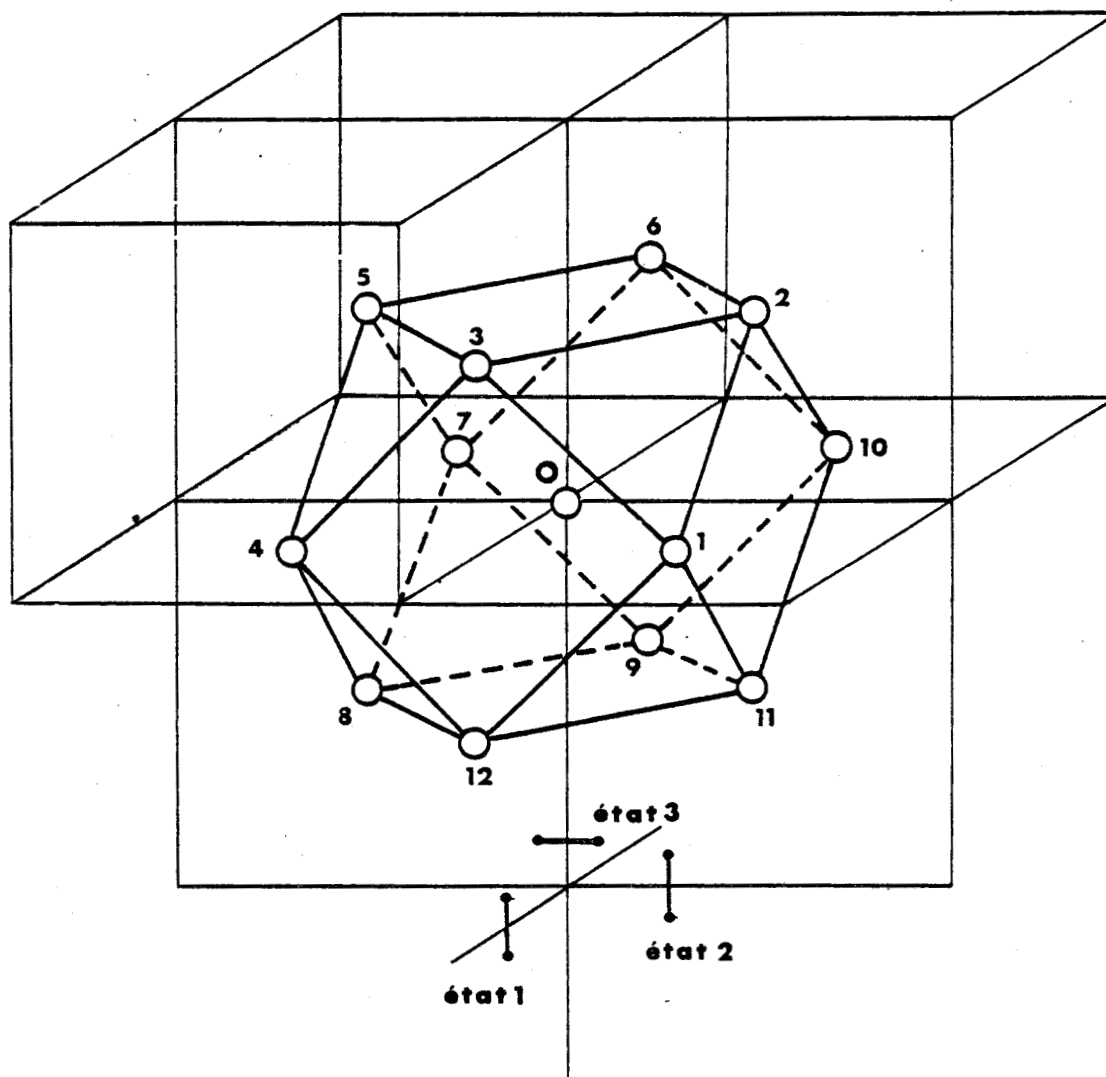


Figure 16 : "Cluster" de 13 molécules.
Chaque molécule, sur son site, peut occuper les six états représentés sur la figure 8 : les états 1,2,3 et leurs inverses 4,5,6 par rapport au site.
Les états 1,2 et 3 ont été schématisés ici uniquement par 2 des 4 atomes de Brome.



On appellera α l'activité fictive d'équilibre des états 4 et 5, β celle des états 1 et 2 et γ celle des états 3 et 6. Les activités fictives d'équilibre des états moléculaires en chacun des onze autres sites du pourtour se déduisent des précédentes par symétrie ; elles sont données dans le tableau 1.

Molécules du pourtour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Etats d'activité fictive γ	3	1	5	6	4	2	3	1	5	6	4	2
	6	4	2	3	1	5	6	4	2	3	1	5
Etats d'activité fictive β	1	6	4	5	2	3	4	3	1	2	5	6
	2	5	3	1	6	1	5	2	6	4	3	4
Etats d'activité fictive α	4	3	1	2	5	6	1	6	4	5	2	3
	5	2	6	4	3	4	2	5	3	1	6	1

TABEAU 1

Les états encadrés sont les états de référence en chaque site du pourtour.

-iii- Compte-tenu du nombre important de molécules (13) et d'orientations moléculaires prises en chaque site (6) le nombre de configurations du "cluster" est très important : $(13)^6$ sans corrélations ; ce nombre est réduit, comme on le verra par la suite, à $14 \cdot 10^6$ quand les effets stériques sont pris en compte dans le "cluster".

Il est dès lors évident que le décompte des configurations possibles du "cluster" est impossible sans l'aide de l'ordinateur. Pour la même raison, on verra dans la suite qu'on ne peut pas obtenir dans le cas de CBr_4 une expression littérale de $\bar{\chi}(\vec{q})$ analogue à celle donnée par la relation (41) dans le chapitre II. On ne pourra atteindre $\bar{\chi}(\vec{q})$ que sous forme numérique pour chaque vecteur \vec{q} .

Avant d'aborder la description de l'algorithme et afin de justifier la démarche suivie dans son écriture, nous rappelons brièvement les étapes essentielles du calcul de la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ décrit dans le chapitre II :

. On applique au "cluster" une perturbation extérieure faible variant de point en point ; celle-ci se traduit par une variation des activités orientationnelles de la molécule centrale et des molécules du pourtour : ε_{ℓ}^0 et ε_k^i , ce qui entraîne une variation des taux d'occupation moyens au centre et sur le pourtour : $\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$ et $\delta\langle\mu_m^j\rangle$. Il faut donc évaluer, en premier lieu, les $\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$ et $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ en fonction des ε_{ℓ}^0 , ε_k^i et des activités fictives d'équilibre α, β, γ .

Les valeurs de α, β, γ , sont déterminées ensuite en imposant l'invariance par translation des taux d'occupation moyens à l'équilibre.

. Par élimination des ε_k^i on obtient un système d'"équations aux différences" qui relie les variations $\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$ et $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ des taux d'occupation moyens au centre et sur le pourtour aux variations ε_{ℓ}^0 des activités orientationnelles au centre.

. Alors, par transformation de Fourier de ces équations, on fait disparaître la spécification du site et on obtient directement l'expression de $\bar{\chi}(\vec{q})$.

Bien sûr, ce calcul sous-entend l'évaluation de la fonction de partition du "cluster", c'est-à-dire le décompte de toutes les configurations possibles du "cluster" compatibles avec les effets stériques.

Nous avons donc été amenés à mettre au point un algorithme permettant :

- 1) de décompter toutes les configurations réalisables du "cluster"
- 2) d'obtenir les expressions des $\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$ et $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ en fonction des ε_{ℓ}^0 et ε_k^i
- 3) d'établir les "équations aux différences"
- 4) de calculer $\bar{\chi}(\vec{q})$

C'est ce que nous exposons ci-dessous. Nous donnons volontairement à l'exposé qui va suivre une formulation qui pourra paraître lourde, mais qui est la transcription la plus fidèle possible du programme utilisé. Notons que les calculs relatifs aux points 1) et 2), séparés ici artificiellement par souci de clarté, sont en fait effectués simultanément par l'ordinateur.

1) Décompte des configurations réalisables du "cluster"

a) On entre en données toutes les configurations de paires de molécules premières voisines qui sont *interdites par les effets stériques* agissant dans le "cluster" : c'est-à-dire tous les couples (μ_ℓ^i, μ_k^j) qui annulent la fonction de compatibilité $A(\mu_\ell^i, \mu_k^j)$ apparaissant dans l'expression de la fonction de partition du "cluster" perturbé :

$$Z^c = \sum_{\{\vec{\mu}^0\}=1}^6 \dots \sum_{\{\vec{\mu}^{12}\}=1}^6 \prod_{\langle ij \rangle} A(\mu_\ell^i, \mu_k^j) \prod_{i=1}^{12} \prod_{\ell=1}^6 (b'_\ell)^{\mu_\ell^i} \prod_{m=1}^6 (a'_m)^{\mu_m^0} \quad (22)$$

où les sommations sont prises sur les états des treize molécules du "cluster". Le premier produit est étendu à *toutes* les paires $\langle ij \rangle$ de molécules premières voisines dans le "cluster". Les deux produits suivants portent sur les douze molécules du pourtour et leurs six orientations d'équilibre, le dernier sur les six états de la molécule centrale. a'_m et b'_ℓ sont les activités orientationnelles perturbées des molécules du centre et du pourtour.

b) On fixe la molécule centrale dans l'état 1 ; en balayant les six états possibles en chaque site du pourtour, l'ordinateur *recherche, identifie et décompte* toutes les configurations d'ensemble du "cluster" *réalisables, compatibles* avec l'orientation 1 de la molécule centrale.

c) En appliquant les opérations de symétrie du "cluster", il obtient, à partir des configurations sélectionnées précédemment, les configurations *réalisables* du "cluster" compatibles avec les orientations 2,3,4,5 et 6 de la molécule centrale.

Connaissant toutes les configurations *réalisables* du "cluster", il est alors possible d'entreprendre le calcul de la fonction de partition du "cluster" perturbé Z^c et donc des taux d'occupation moyens $\delta \langle \mu_\ell^0 \rangle$ et $\delta \langle \mu_m^j \rangle$ puisque ceux-ci sont directement reliés à Z^c par :

$$\langle \mu_{\ell}^0 \rangle = a'_{\ell} \frac{\partial \text{Log } z^c}{\partial a'_{\ell}} \quad (23-a)$$

$$\langle \mu_m^j \rangle = b'_m{}^j \frac{\partial \text{Log } z^c}{\partial b'_m{}^j} \quad (23-b)$$

Les activités a'_{ℓ} et $b'_m{}^j$ sont définies de la même façon que dans le chapitre II :

$$\cdot \text{ au centre} \quad : \quad a'_{\ell} = 1 + \varepsilon_{\ell}^0 \quad \forall \ell = 1,6 \quad (24-a)$$

$$\cdot \text{ sur le pourtour} \quad : \quad b'_m{}^j = b_m^j + \varepsilon_m^j \quad \begin{matrix} \forall j = 1,12 \\ \forall m = 1,6 \end{matrix} \quad (24-b)$$

avec $b_m^j = \alpha, \beta, \gamma$, suivant l'état m occupé par la molécule j .

Comme nous l'avons fait remarquer au chapitre II (§C-2a), les activités fictives d'équilibre α, β, γ ne sont pas indépendantes, nous prendrons dans la suite $\gamma = 1$.

2) Calcul des $\delta \langle \mu_{\ell}^0 \rangle$ et des $\delta \langle \mu_m^j \rangle$

a - Formulation de $\delta \langle \mu_{\ell}^0 \rangle$

Si on écrit la fonction de partition Z^c sous la forme $Z^c = \sum_{\ell=1}^6 a'_{\ell} z^c(\ell)$ (25), la relation (23-a) devient : $\langle \mu_{\ell}^0 \rangle = a'_{\ell} \frac{z^c(\ell)}{z^c}$ (26)

où $z^c(\ell)$ représente la fonction de partition du "cluster" quand la molécule centrale est fixée dans l'état ℓ .

La connaissance de $\langle \mu_{\ell}^0 \rangle$ nécessite donc l'évaluation de $z^c(\ell)$ et de z^c .

* Evaluation de $z^c(\ell)$

"Le poids" de chacune des configurations des 12 molécules du pourtour est du type $b'_k{}^1 b'_m{}^2 \dots b'_r{}^{12}$; son développement limité au premier ordre en ε_k^i s'écrit compte tenu de la relation (24-b) :

$$b_k^1 b_m^2 \dots b_r^{12} + \varepsilon_k^1 b_m^2 \dots b_r^{12} + b_k^1 \varepsilon_m^2 \dots b_r^{12} + b_k^1 b_m^2 \dots \varepsilon_r^{12} \quad (27)$$

$Z^c(\ell)$ s'obtient en faisant la somme sur toutes les configurations possibles des 12 molécules du pourtour et s'écrit donc :

$$Z^c(\ell) = Z_0^c(\ell) + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Z_{\ell k}^o{}^i \varepsilon_k^i \quad (28)$$

où le terme d'ordre 0, $Z_0^c(\ell)$, se présente sous la forme d'un polynôme de degré ≤ 12 en $\alpha \beta$, qu'on notera :

$$Z_0^c(\ell) = \sum_{x=0}^{12} \sum_{y=0}^{12} N(x,y) \beta^x \alpha^y \quad (29)$$

les coefficients $Z_{\ell k}^o{}^i$ sont des polynômes de degré ≤ 11 en $\alpha \beta$, on les écrira :

$$Z_{\ell k}^o{}^i = \sum_{\emptyset^i=0}^{11} \sum_{\eta^i=0}^{11} R_{\ell k}^o{}^i(\emptyset^i, \eta^i) \beta^{\emptyset^i} \alpha^{\eta^i} \quad (30)$$

où \emptyset^i et η^i sont reliés à x et y de la façon suivante :

$$\text{si } \begin{matrix} b_k^i = 1 & \emptyset^i = x & \text{et } \eta^i = y \\ & = \alpha & \text{et } \eta^i = y \\ & = \beta & \text{et } \eta^i = y-1 \end{matrix} \quad (31)$$

L'évaluation de $Z_0^c(\ell)$ et des coefficients $Z_{\ell k}^o{}^i$ se fait par ordinateur ; celui-ci doit donc décompter, la molécule centrale étant fixée dans l'état ℓ :

* le nombre $N(x,y)$ de configurations possibles des 12 molécules du pourtour, de même poids $\beta^x \alpha^y$, c'est à dire le nombre de configurations telles que x molécules sont dans un état d'activité β et y dans un état d'activité α

* le nombre $R_{\ell k}^o{}^i(\emptyset^i, \eta^i)$ de configurations possibles des 12 molécules du pourtour pour lesquelles, lorsque la molécule i du pourtour est dans l'état k , il y a, parmi les 11 autres molécules du pourtour, \emptyset^i molécules dans un état β et η^i dans un état α .

Pour effectuer ce décompte, l'algorithme a été écrit de façon à ce que pour chaque configuration réalisable $(\mu_{\ell}^1, \dots, \mu_{\ell}^{12})$:

. l'ordinateur calcule les nombres $x, y, \emptyset^i, \eta^i$ à l'aide des relations suivantes :

$$x = \sum_{j=1}^{12} x^j (\mu_k^j) \quad ; \quad y = \sum_{j=1}^{12} y^j (\mu_k^j)$$

$$\text{où } x^j(\mu_k^j) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mu_k^j \text{ est un état d'activité } \beta \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$y^j(\mu_k^j) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mu_k^j \text{ est un état d'activité } \alpha \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\text{et } \phi^i = x - x^i(\mu_\ell^i) \quad ; \quad \eta^i = y - y^i(\mu_\ell^i) \quad \forall i = 1, 12$$

. l'ordinateur incrémente de 1 les "compteurs" correspondants $N(x,y)$ et $R_{\ell k}^o i(\phi^i, \eta^i)$.

-ii- évaluation de Z^C

D'après les relations (25) et (28) le développement de Z^C au premier ordre en ϵ_ℓ^o et ϵ_k^i se déduit aisément de $Z^C(\ell)$:

$$Z^C = \sum_{\ell=1}^6 Z_o^C(\ell) + \sum_{\ell=1}^6 Z_o^C(\ell) \epsilon_\ell^o + \sum_{\ell=1}^6 \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Z_{\ell k}^o i \epsilon_k^i \quad (32)$$

Par symétrie les six coefficients $Z_o^C(\ell)$ sont égaux ; l'équation (32) peut donc s'écrire :

$$Z^C = Z_o^C + \frac{Z_o^C}{6} \sum_{\ell=1}^6 \epsilon_\ell^o + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Z_k^i \epsilon_k^i \quad (33)$$

$$\text{où l'on a posé } Z_o^C = 6 Z_o^C(\ell) \quad (33')$$

$$\text{et } Z_k^i = \sum_{\ell=1}^6 Z_{\ell k}^o i = \sum_{\phi^i=0}^{11} \sum_{\eta^i=0}^{11} \left\{ \sum_{\ell=1}^6 R_{\ell k}^o i(\phi^i, \eta^i) \right\} \beta^{\phi^i} \alpha^{\eta^i} \quad (34)$$

Pour évaluer les coefficients Z_k^i , l'ordinateur additionne, pour chaque couple (ϕ^i, η^i) , les nombres de configurations $R_{\ell k}^o i(\phi^i, \eta^i)$ décomptés pour chacune des six orientations de la molécule centrale.

La formulation et l'évaluation des $\langle \mu_\ell^o \rangle$ en fonction des ϵ_ℓ^o et ϵ_k^i est alors immédiate :

$$\delta \langle \mu_\ell^o \rangle = \langle \mu_\ell^o \rangle - \frac{1}{6} = \frac{1}{6} \left[\epsilon_\ell^o - \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 \epsilon_k^o \right] + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_{\ell k}^o i \epsilon_k^i \quad (35)$$

$$\text{ou } Y_{\ell k}^{\circ i} = \frac{1}{z^c} \left[Z_{\ell k}^{\circ i} - \frac{Z_k^i}{6} \right] \quad (36)$$

b - Formulation des $\delta \langle \mu_m^j \rangle$

Comme nous l'avons fait remarquer au chapitre II, il suffit de calculer les variations $\delta \langle \mu_m^1 \rangle$ des taux d'occupation moyens de la molécule 1, les variations des taux d'occupation moyens des autres molécules s'en déduisent par symétrie.

D'après les relations (23-b) et (25), $\langle \mu_m^1 \rangle$ s'écrit :

$$\langle \mu_m^1 \rangle = \frac{b_m^1}{z^c} \sum_{\ell=1}^6 a_{\ell}^1 \left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right) \quad (37)$$

En utilisant la relation (24-a) et en développant le numérateur de $\langle \mu_m^1 \rangle$ au premier ordre en ϵ_{ℓ}^0 et ϵ_k^i , on obtient :

$$\langle \mu_m^1 \rangle = \frac{1}{z^c} \left\{ b_m^1 \sum_{\ell=1}^6 \left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_0 + b_m^1 \sum_{\ell=1}^6 \left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_0 \epsilon_{\ell}^0 + \epsilon_m^1 \sum_{\ell=1}^6 \left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_0 + b_m^1 \sum_{\ell=1}^6 \left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_1 \right\} \quad (38)$$

où $\left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_0$ et $\left(\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1} \right)_1$ désignent respectivement les termes de degré 0 et de degré 1 en ϵ_k^i de $\frac{\partial z^c(\ell)}{\partial b_m^1}$; ce sont respectivement des polynômes de degré ≤ 11 et ≤ 10 en $\alpha \beta$.

L'expression (38) peut être reformulée comme suit :

$$\langle \mu_m^1 \rangle = \frac{1}{z^c} \left\{ n_m^1 + \sum_{\ell=1}^6 G_{m \ell}^1 \epsilon_{\ell}^0 + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 P_{m k}^1 \epsilon_k^i \right\} \quad (39)$$

Les coefficients n_m^1 et $G_{m \ell}^1$ sont des polynômes de degré ≤ 12 en $\alpha \beta$, on les notera :

$$G_{m \ell}^1 = \sum_{x=0}^{12} \sum_{y=0}^{12} N_{m \ell}^1(x, y) \beta^x \alpha^y \quad (40)$$

$$\text{et } n_m^1 = \sum_{\ell=1}^6 G_m^1 \ell^0 = \sum_{x=0}^{12} \sum_{y=0}^{12} N_m^1(x,y) \beta^x \alpha^y \quad (41)$$

Leur évaluation par ordinateur nécessite de décompter :

* le nombre $N_m^1 \ell^0(x,y)$ de configurations possibles des 12 molécules du pourtour, de même poids $\beta^x \alpha^y$, telles que, la molécule 1 étant fixée dans l'état m, il y a parmi les 12 molécules du pourtour, x molécules dans un état β et y dans un état α ; la molécule centrale étant fixée dans l'état ℓ .

* le nombre $N_m^1(x,y)$ qui s'obtient en additionnant, par un couple (x,y) donné, les nombres $N_m^1 \ell^0(x,y)$ obtenus pour chacune des six orientations de la molécule centrale.

Les coefficients $P_m^1 i k$ sont des polynômes de degré ≤ 11 en $\alpha \beta$, on les écrira :

$$P_m^1 i k = \sum_{\phi^i=0}^{11} \sum_{\eta^i=0}^{11} p_m^1 i k(\phi^i, \eta^i) \beta^{\phi^i} \alpha^{\eta^i} \quad (42)$$

Leur valeur sera obtenue en décomptant :

* le nombre $p_m^1 i k(\phi^i, \eta^i)$ de configurations possibles du cluster telles que les deux molécules 1 et i du pourtour étant fixées respectivement dans les états m et k, il y a, parmi les 11 molécules du pourtour autres que la molécule i, ϕ^i molécules dans un état β et η^i dans un état α .

Le décompte par l'ordinateur se fait de la même façon que précédemment : pour chaque configuration réalisable l'ordinateur calcule les nombres x,y,ϕ^i,η^i et incrémente d'une unité les "compteurs" correspondants $N_m^1 \ell^0(x,y)$ et $p_m^1 i k(\phi^i, \eta^i)$.

En remplaçant maintenant dans la relation (39) Z^c par son expression donnée en (32), on obtient :

$$\delta \langle u_m^1 \rangle = \langle u_m^1 \rangle - \langle u_m^1 \rangle^0 = \sum_{\ell=1}^6 [G_m^1 \ell^0 - \frac{n_m^1}{6}] \frac{\epsilon_\ell^0}{Z_o^c} + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_m^1 i k \epsilon_k^i \quad (43)$$

$$\text{où } \langle \mu_m^1 \rangle^0 = \frac{n_m^1}{z_o^c} \quad (44)$$

$$\text{et } Y_{m k}^{1 i} = \frac{1}{z_o^c} \left[P_{m k}^{1 i} - \frac{n_m^1}{z_o^c} z_k^i \right] \quad (45)$$

Les variations $\delta \langle \mu_\ell^0 \rangle$ et $\delta \langle \mu_m^j \rangle$ sont dès lors connues en fonction de $\alpha, \beta, \epsilon_\ell^0$ et ϵ_k^i .

3) Obtention des "équations aux différences"

a - Détermination des propriétés d'équilibre du "cluster"

. Valeur des activités "fictives" d'équilibre α et β :

Les valeurs de α et β s'obtiennent en imposant l'invariance par translation du réseau c.f.c. des taux d'occupation moyens à l'équilibre :

$$\langle \mu_m^1 \rangle^0 = \frac{1}{6} \quad \forall m = 1, 6 \quad (46)$$

α et β sont donc solutions des équations suivantes, déduites de (44), (41), -(29) et (33') :

$$\sum_{x=0}^{12} \sum_{y=0}^{12} [N_m^1(x, y) - N(x, y)] \beta^x \alpha^y = 0 \quad \forall m = 1, 6 \quad (47)$$

Les seules solutions réelles, positives sont : $\alpha = \beta = 2$ (48)

. La valeur de la fonction de partition du "cluster" à l'équilibre, donnée par les relations (29) et (33') est alors connue :

$$z_o^c = 14 \ 200 \ 340$$

Il en est de même de tous les coefficients de ϵ_ℓ^0 et ϵ_k^i dans $\delta \langle \mu_\ell^0 \rangle$ et $\delta \langle \mu_m^1 \rangle$.

b - "Equations aux différences"

L'obtention des "équations aux différences", analogues à celles données par les relations (II-36) et (II-37), nécessite l'élimination

des activités orientationnelles "fictives" des molécules du pourtour dans (35) et (43).

Puisque les variations des taux d'occupation moyens vérifient les relations :

$$\sum_{\ell=1}^6 \delta \langle \mu_{\ell}^0 \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{m=1}^6 \delta \langle \mu_m^j \rangle = 0, \quad \forall j = 1, 12; \quad \text{il y a, au centre,}$$

cinq équations indépendantes et sur le pourtour $5 \times 12 = 60$ équations indépendantes ; la résolution de ce système par rapport aux ϵ_k^i nécessite l'introduction d'activités "fictives" relatives sur le pourtour.

Si on prend, par exemple, l'orientation 6 ($\gamma=1$) comme état de référence pour la molécule 1 et les orientations équivalentes par symétrie en chaque site (tableau 1) ; les variations des activités "fictives" relatives au site 1, par exemple, s'écrivent (cf. (II-35)) :

$$\begin{aligned} \epsilon'_{11} &= \epsilon_1^1 - \beta \epsilon_6^1 & \epsilon'_{13} &= \epsilon_3^1 - \epsilon_6^1 & \epsilon'_{14} &= \epsilon_4^1 - \alpha \epsilon_6^1 \\ \epsilon'_{12} &= \epsilon_2^1 - \beta \epsilon_6^1 & \epsilon'_{15} &= \epsilon_5^1 - \alpha \epsilon_6^1 \end{aligned} \quad (49)$$

En remplaçant dans les relations (35) et (43) les ϵ_k^i par leur valeur en fonction des ϵ'_k on obtient :

. au centre, cinq équations du type :

$$\delta \langle \mu_m^0 \rangle = \frac{1}{6} \left[\epsilon_m^0 - \frac{1}{6} \sum_{\ell=1}^6 \epsilon_{\ell}^0 \right] + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_{mk}^0 \epsilon'_k \quad (50)$$

$$= \sum_{\ell=1}^6 r_{m\ell}^0 \epsilon_{\ell}^0 + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_{mk}^0 \epsilon'_k \quad (51)$$

. sur le pourtour, 60 équations du type :

$$\delta \langle \mu_m^j \rangle = \sum_{\ell=1}^6 \left(G_{m\ell}^{j0} - \frac{n_m^j}{6} \right) \frac{\epsilon_{\ell}^0}{z_0^c} + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_{mk}^{ji} \epsilon'_k \quad (52)$$

$$= \sum_{\ell=1}^6 r_{m\ell}^{j0} \epsilon_{\ell}^0 + \sum_{i=1}^{12} \sum_{k=1}^6 Y_{mk}^{ji} \epsilon_k^i \quad (53)$$

où la sommation sur k est étendue, en chaque site, sur tous les états *sauv* l'état de référence, puisque le ϵ_k^i correspondant est nul.

Pour exposer la suite du calcul, la notation matricielle, plus compacte, est préférable :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\delta\langle\mu^0\rangle} &= \overline{r}^0 \cdot \vec{\epsilon}^0 + \overline{Y}^0 \cdot \vec{\epsilon}' \\ \overrightarrow{\delta\langle\mu\rangle} &= \overline{r} \cdot \vec{\epsilon} + \overline{Y} \cdot \vec{\epsilon}' \end{aligned} \quad (54)$$

où	$\overrightarrow{\delta\langle\mu^0\rangle}$	est le vecteur de 5 composantes	$\delta\langle\mu_{\ell}^0\rangle$
	$\overrightarrow{\delta\langle\mu\rangle}$	est le vecteur de 60 composantes	$\delta\langle\mu_m^j\rangle$
	$\vec{\epsilon}^0$	est le vecteur de 6 composantes	ϵ_{ℓ}^0
	$\vec{\epsilon}'$	est le vecteur de 60 composantes	ϵ_k^i
	\overline{r}^0	est la matrice (6x5) d'éléments	$r_{m\ell}^{00}$
	\overline{r}	est la matrice (6x60) d'éléments	$r_{m\ell}^{j0}$
	\overline{Y}^0	est la matrice (5x60) d'éléments	Y_{mk}^{0i}
	\overline{Y}	est la matrice (60x60) d'éléments	Y_{mk}^{ji}

L'élimination du vecteur $\vec{\epsilon}'$ conduit au résultat suivant :

$$\overrightarrow{\delta\langle\mu^0\rangle} = [\overline{r}^0 - \overline{Y}^{-1} \overline{r}] \vec{\epsilon}^0 + \overline{Y}^0 \overline{Y}^{-1} \overrightarrow{\delta\langle\mu\rangle} \quad (55)$$

$$= \overline{R} \vec{\epsilon}^0 + \overline{M} \overrightarrow{\delta\langle\mu\rangle} \quad (56)$$

c'est à dire un système de cinq "équations aux différences" ; les valeurs des éléments $R_{\ell k}^{00}$ et $M_{\ell m}^{0j}$ des matrices \overline{R} (5x6) et \overline{M} (5x60), calculées par ordinateur, sont données dans le tableau 2.

.54386393D-01	-.81626786D-02	-.81626650-02	-.21735794D-01	-.81626266D-02	-.81626678D-02
-.81626073D-02	.54386383D-01	-.81626753D-02	-.81626753D-02	-.816266954D-02	-.21735786D-02
-.81626680D-02	-.81626190D-02	.54386385D-01	-.81626288D-02	-.81626661D-02	-.21735783D-01
-.21735775D-01	-.81626114D-02	-.81626256D-02	.54386374D-01	-.816266804D-02	-.81626620D-02
-.81626611D-02	-.21735786D-01	-.81626744D-02	-.81626282D-02	.54386383D-01	-.81626332D-02
.716275D-01	.232280D-05	-.149636D-01	.283105D-01	.805246D-01	-.259148D-01
-.170237D+00	-.381809D-06	-.239033D-02	.469946D-02	.716262D-01	.283094D-01
.116698D+00	.361739D-01	.102602D-01	.102600D-01	.716254D-01	.283092D-01
-.170237D+00	-.425245D-06	-.238900D-02	.470001D-02	.805239D-01	-.259152D-01
.716259D-01	.327850D-06	-.149644D-01	.283110D-01	-.170238D+00	.469860D-02
.116699D+00	.361743D-01	.102592D-01	.102603D-01	-.170237D+00	.469907D-02
.716262D-01	-.200653D-06	.283100D-01	-.149635D-01	-.170237D+00	.469921D-02
.116698D+00	.361744D-01	.102607D-01	.102603D-01	-.170238D+00	-.239044D-02
.716257D-01	-.833418D-06	-.149657D-01	.283089D-01	.805241D-01	.469981D-02
-.170238D+00	-.550586D-06	.469840D-02	.239141D-02	.716260D-01	-.259150D-01
.116699D+00	.361745D-01	.102593D-01	.102608D-01	.716263D-01	.283110D-01
-.170237D+00	-.796873D-06	-.239025D-02	.469855D-02	.805243D-01	-.149643D-01
.805250D-01	-.361743D-01	-.259155D-01	-.259139D-01	-.170237D+00	-.259147D-01
.716260D-01	.176690D-06	.283090D-01	-.149642D-01	.116697D+00	.239127D-02
-.170237D+00	-.449896D-06	.469973D-02	-.238822D-02	.716264D-01	.102598D-01
.805245D-01	-.361744D-01	-.259149D-01	-.259152D-01	.716256D-01	-.149644D-01
-.170237D+00	-.289200D-06	.469953D-02	-.239020D-02	.716256D-01	-.149639D-01
.716266D-01	.207846D-05	.283110D-01	-.149648D-01	.116698D+00	.283102D-01
-.170237D+00	-.939940D-06	-.238867D-02	.469914D-02	-.170238D+00	.102607D-01
.716263D-01	-.966690D-06	-.149649D-01	.283084D-01	.116698D+00	.469899D-02
.805239D-01	-.361750D-01	-.259138D-01	-.259152D-01	-.170237D+00	.102600D-01
.716270D-01	.197229D-05	-.149649D-01	.283109D-01	-.170237D+00	-.239112D-02
-.170237D+00	.553506D-08	-.239052D-02	.469908D-02	.588169D-06	-.239110D-02
.805236D-01	-.361736D-01	-.259152D-01	-.259152D-01	.361745D-01	.102597D-01
-.170238D+00	-.106527D-05	.469845D-02	-.239200D-02	.144425D-06	-.149637D-01
.805245D-01	-.361743D-01	-.259134D-01	-.259145D-01	-.292520D-06	-.149640D-01
-.170237D+00	.382595D-06	-.239118D-02	.469909D-02	-.104278D-05	-.149654D-01
.716253D-01	-.551169D-06	.283095D-01	-.149639D-01	.284866D-05	.283111D-01
.805233D-01	-.361736D-01	-.259151D-01	-.259150D-01	.361743D-01	.102603D-01
.716261D-01	-.607039D-06	-.149643D-01	.283106D-01	-.212416D-06	-.239002D-02
				-.818613D-06	.469940D-02
				.361747D-01	.102598D-01

TABLEAU 2



4) Obtention de $\bar{\chi}(\vec{q})$

Pour calculer $\bar{\chi}(\vec{q})$, il suffit de prendre les transformées de Fourier des cinq "équations aux différences".

La transformée de Fourier de $\delta\langle u_1^0 \rangle$, par exemple, s'écrit :

$$\delta\langle u_1(\vec{q}) \rangle = \sum_{\ell=1}^6 R_{1\ell}^0 \varepsilon_{\ell}^0(\vec{q}) + \sum_{\vec{r}} \sum_{j=1}^{12} \sum_{m=1}^6 m_{1m}^0 \delta\langle u_m^j \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (57)$$

où \vec{r} est le vecteur repérant la molécule centrale du "cluster" par rapport à une origine quelconque.

Si on fait apparaître les transformées de Fourier des $\delta\langle u_m^j \rangle$ dans le second membre de (57), la relation (57) devient :

$$\begin{aligned} \delta\langle u_1(\vec{q}) \rangle &= \sum_{\ell=1}^6 R_{1\ell}^0 \varepsilon_{\ell}^0(\vec{q}) + \sum_{\substack{j=1 \\ \neq 5}}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_1(\vec{q}) \rangle \\ &+ \sum_{\substack{j=1 \\ \neq 3}}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_2(\vec{q}) \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ \neq 4}}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_3(\vec{q}) \rangle \\ &+ \sum_{\substack{j=1 \\ \neq 2}}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_4(\vec{q}) \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ \neq 6}}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_5(\vec{q}) \rangle \\ &+ \sum_{j=2}^6 [m_{1j}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} + m_{1j+6}^0 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}] \delta\langle u_6(\vec{q}) \rangle \end{aligned} \quad (58)$$

où \vec{R}_j et $-\vec{R}_j$ sont les vecteurs joignant la molécule centrale respectivement aux molécules j et j+6 du pourtour.

Si en plus de ces cinq équations, on tient compte de la relation :

$$\sum_{\ell=1}^6 \delta\langle u_{\ell}(\vec{q}) \rangle = 0, \text{ on obtient un système de six équations qui s'écrit}$$

sous la forme matricielle suivante :

$$\bar{U}(\vec{q}) \cdot \delta\langle u(\vec{q}) \rangle = \bar{R}' \cdot \varepsilon^0(\vec{q}) \quad (59)$$

où : $\bar{U}(\vec{q})$ est la matrice (6x6) dont les éléments sont les coefficients des $\delta\langle u_{\ell}(\vec{q}) \rangle$ et \bar{R}' est la matrice (6x6) dont les éléments des cinq premières lignes sont les éléments $R_{\ell k}^0$ de la matrice \bar{R} définie en (56) et dont les éléments de la sixième ligne sont nuls.

On atteint alors immédiatement la matrice susceptibilité $\overline{\chi}(\vec{q})$:

$$\overrightarrow{\delta\langle\mu(\vec{q})\rangle} = \overline{U}^{-1}(\vec{q}) \overline{R}' \overrightarrow{\epsilon^0(\vec{q})} = \overline{\chi}(\vec{q}) \overrightarrow{\epsilon^0(\vec{q})} \quad (60)$$

L'inversion de la matrice $\overline{U}(\vec{q})$ et l'évaluation numérique de $\overline{\chi}(\vec{q})$ sont faites par ordinateur pour chaque vecteur \vec{q} .

5) Calcul de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$

a - Calcul et résultats

Soient $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6$ les six composantes du vecteur de diffusion \vec{f} défini au chapitre II : ce sont, on le sait, les valeurs du facteur de structure de la molécule CBr_4 suivant l'orientation occupée par celle-ci.

On voit sur la figure 8 que : $f_4 = f_1^*$, $f_5 = f_2^*$, $f_6 = f_3^*$. La matrice de diffusion $\overline{F}(\vec{q})$ définie par la relation (14) au chapitre II, s'écrit :

$$\overline{F}(\vec{q}) = \begin{bmatrix} f_1 f_1^* & f_1 f_2^* & f_1 f_3^* & f_1 f_1 & f_1 f_2 & f_1 f_3 \\ f_2 f_1^* & f_2 f_2^* & f_2 f_3^* & f_2 f_1 & f_2 f_2 & f_2 f_3 \\ f_3 f_1^* & f_3 f_2^* & f_3 f_3^* & f_3 f_1 & f_3 f_2 & f_3 f_3 \\ f_1^* f_1^* & f_1^* f_2^* & f_1^* f_3^* & f_1^* f_1 & f_1^* f_2 & f_1^* f_3 \\ f_2^* f_1^* & f_2^* f_2^* & f_2^* f_3^* & f_2^* f_1 & f_2^* f_2 & f_2^* f_3 \\ f_3^* f_1^* & f_3^* f_2^* & f_3^* f_3^* & f_3^* f_1 & f_3^* f_2 & f_3^* f_3 \end{bmatrix} = \overline{F}(\vec{q}) \quad (61)$$

$$\text{avec } f_\ell = f_{Br} \sum_{i=1}^4 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(\ell)} e^{-\frac{1}{2} q^2 \langle u_x^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2} \langle \omega_x^2 \rangle \cdot |\vec{q} \wedge \vec{r}_i(\ell)|^2} \quad (62)$$

où $\vec{r}_i(\ell)$ repère l'atome de Brome i de la molécule lorsque celle-ci est dans l'état ℓ ; f_{Br} est la longueur de diffusion cohérente du Brome. On a négligé ici le terme relatif au carbone, puisque celui-ci ne participe pas à la diffusion créée par le désordre orientationnel.

Le facteur de forme moléculaire est affecté des facteurs Debye-Waller de translation et de libration isotropes obtenus lors de l'affinement de structure : $\langle u_x^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$ et $\langle \omega_x^2 \rangle = 0.05 \text{ rad}^2$ [9].

Une fois la matrice de diffusion $\overline{\overline{F}}(\vec{q})$ entrée en donnée, on calcule *numériquement*, pour chaque vecteur \vec{q} , l'intensité diffusée $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ dont l'expression est donnée par la relation (II-13) :

$$\frac{S_{\text{diff}}(\vec{q})}{N} = \text{Tr} [\overline{\overline{F}} \cdot \overline{\overline{X}}]$$

Les figures 17, 18 et 19 représentent les cartes d'isodiffusion théoriques, calculées sur la base du modèle d'interaction décrit au paragraphe B-1, dans les plans $(11\bar{2})^*$, $(110)^*$ et dans le plan contenant le point $(2\bar{2}0)$ et les axes $[2\bar{2}0]$ et $[h, h-4, 0]^*$.

Elles sont, comme on le voit, en bon accord avec les cartes expérimentales correspondantes (figures 4, 5, 6) que ce soit du point de vue localisation, forme ou distribution spatiale d'intensité.

Elles confirment l'existence d'un maximum de diffusion diffuse au point $(2.1, -2.1, 0)$ (et sur tous les points équivalents par symétrie) se présentant sous la forme d'un ellipsoïde allongé le long de $[111]^*$ et de section circulaire.

Par rapport au résultat obtenu par la méthode des graphes faibles, la méthode de perturbation apporte ici un renseignement supplémentaire essentiel : l'intensité diffusée ne diverge pas sur l'axe parallèle à $[111]^*$ et passant par le point $(2.1, -2.1, 0)$; elle a, en ce point, une valeur maximum, finie, égale à 800.

Le contraste des cartes d'isodiffusion théoriques est comparable au contraste expérimental : le rapport d'intensité entre le maximum expérimental 1200 et le contour d'isodiffusion expérimental 800, par exemple, est égal à 2.3 environ (compte-tenu d'un bruit de fond égal à 500) (figure 4) ; le maximum théorique 800 et le contour théorique 400 correspondants conduisent à un contraste de l'ordre de 2 (figure 17).

Les valeurs expérimentales des longueurs de corrélation $\xi_{//}$ et ξ_{\perp} [15] ont été mesurées à partir de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ en admettant que la courbe $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ a une allure lorentzienne et que les fluctuations thermiques du facteur de structure dans la zone étudiée sont faibles ; c'est à dire en supposant que :

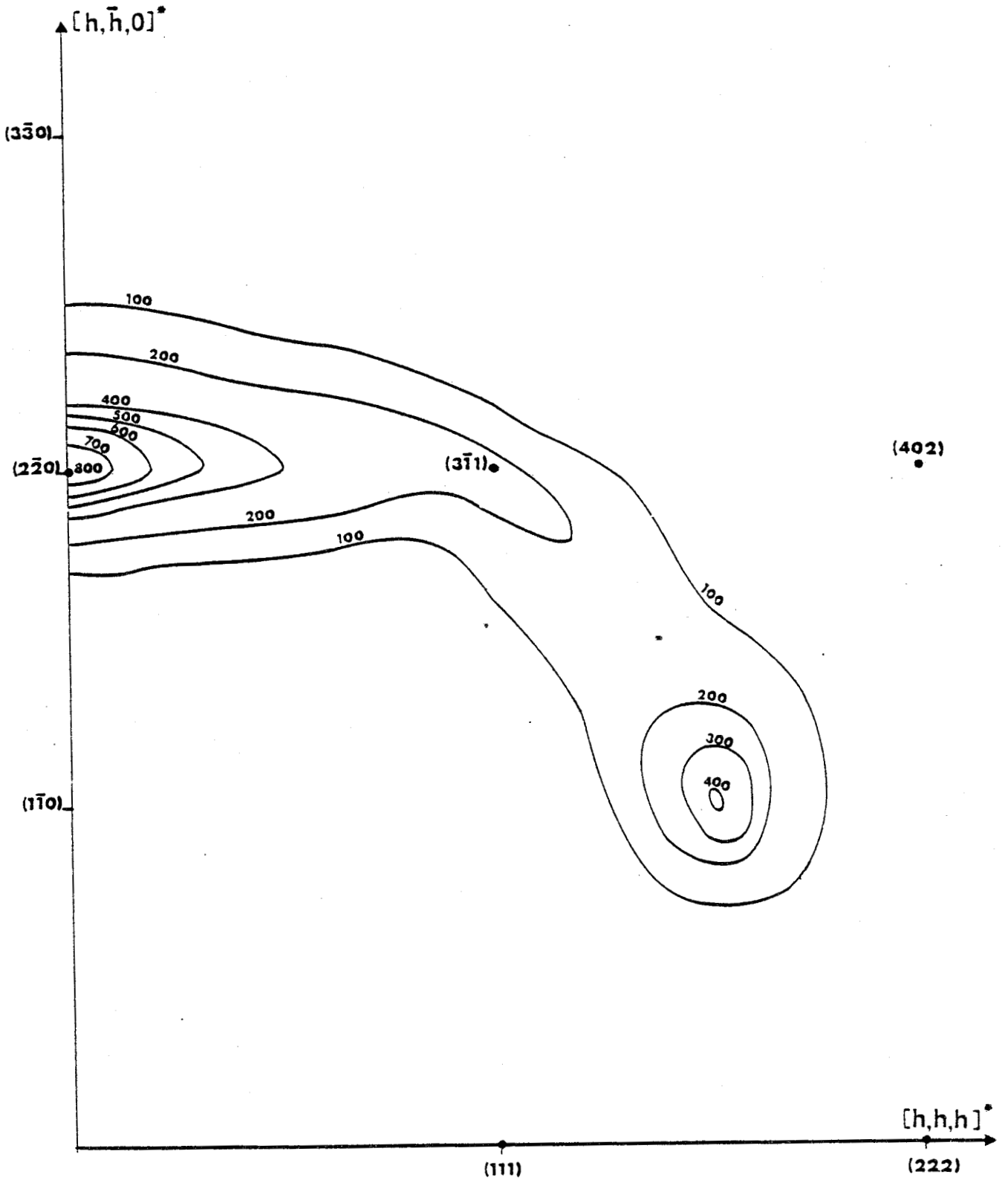


Figure 17 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(11\bar{2})^*$ par la méthode de perturbation.



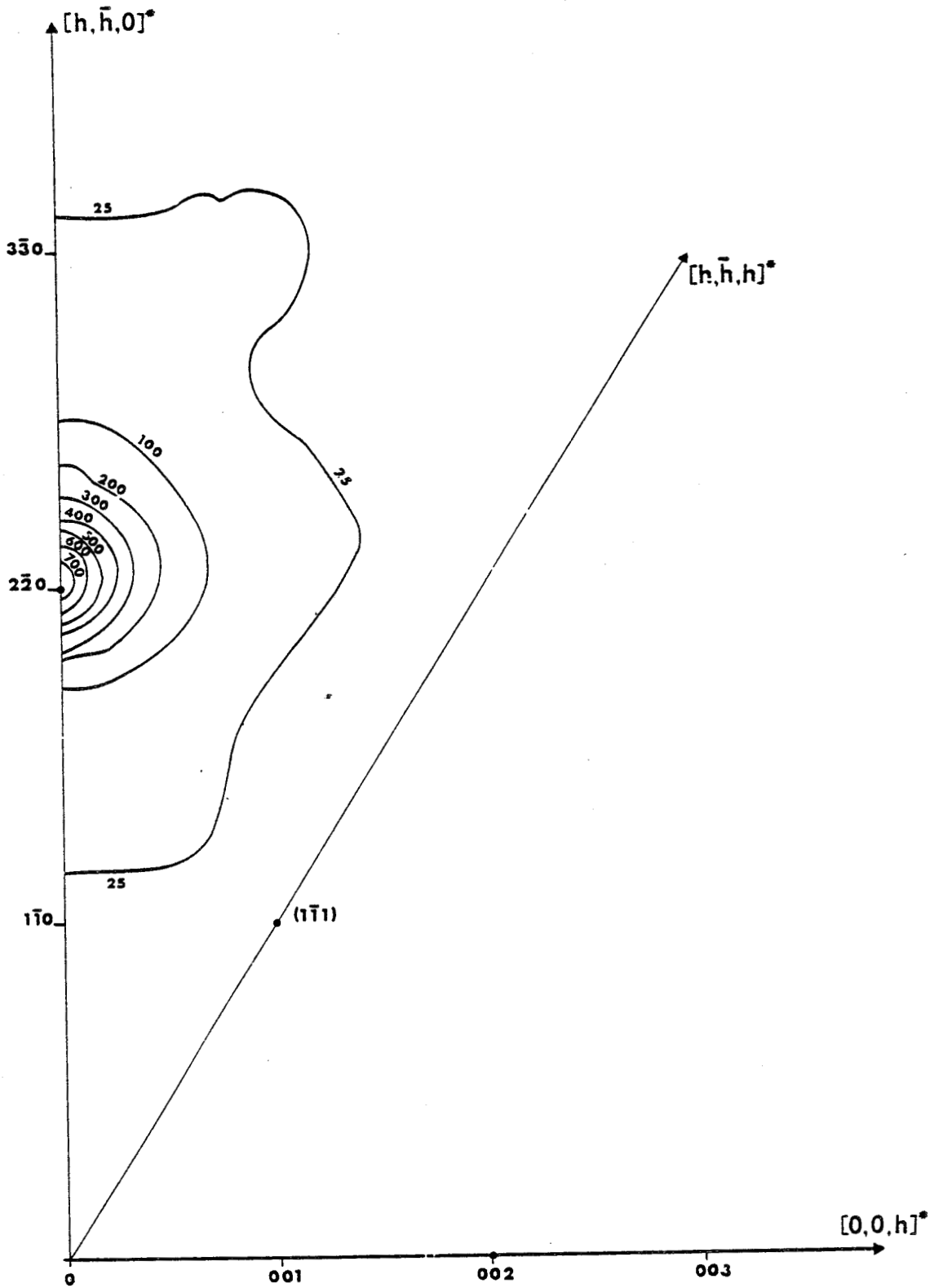


Figure 18 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(110)^*$ par la méthode de perturbation.

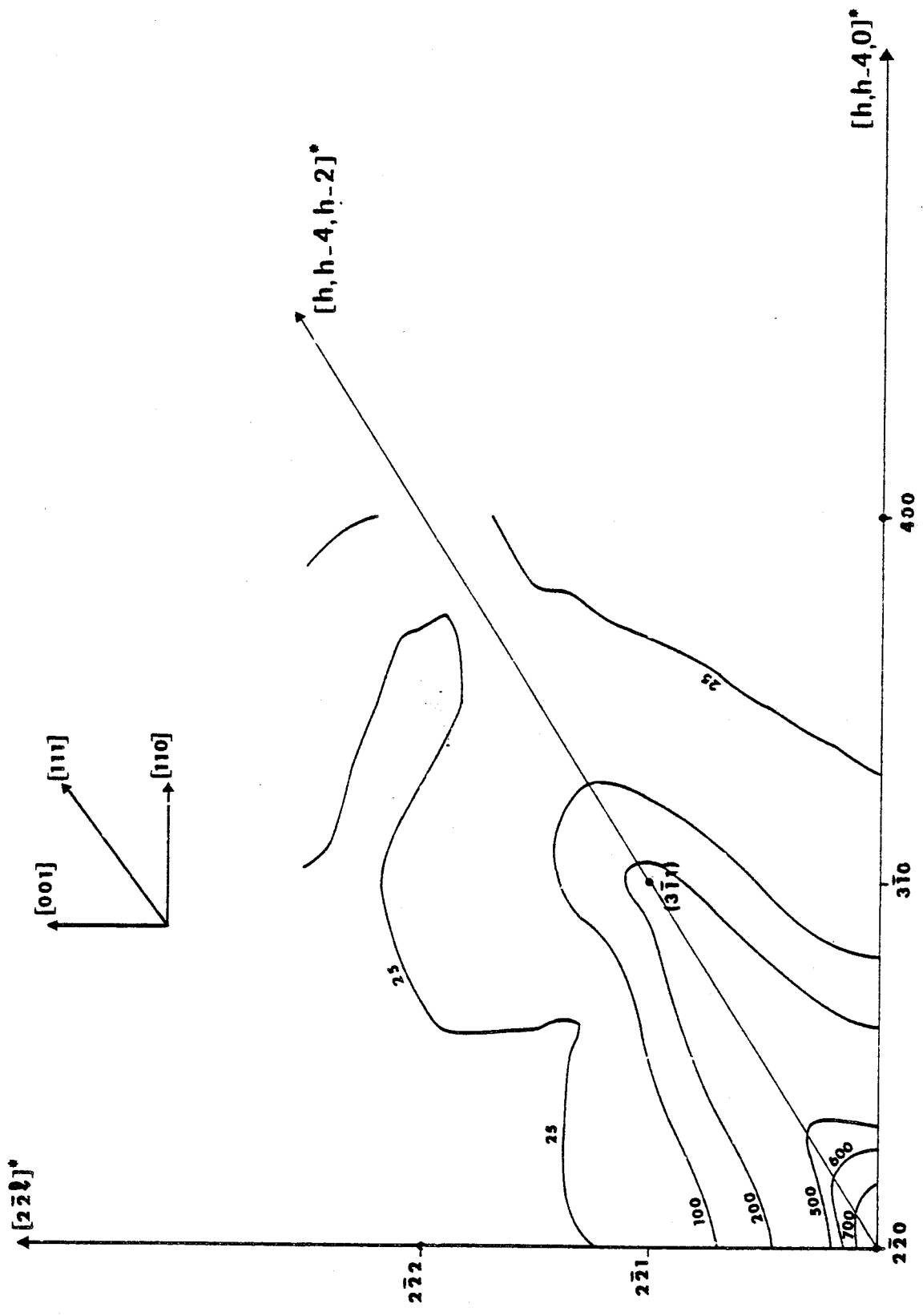


Figure 19 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan contenant le point $(2\bar{2}0)$ et les axes $[2\bar{2}0]^*$ et $[h,h-4,0]^*$ par la méthode de perturbation.



$$S_{\text{diff}}(\vec{q}) \propto \frac{1}{1 + \xi_{\parallel}^2 |q_{\parallel} - \tau_{\parallel}|^2 + \xi_{\perp}^2 |q_{\perp} - \tau_{\perp}|^2}$$
 où q_{\parallel} et q_{\perp} sont les composantes de \vec{q} respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction $[1\bar{1}0]^*$ et τ_{\parallel} et τ_{\perp} les composantes du vecteur $\vec{\tau} = 2\pi [2.1, -2.1, 0]^*$ respectivement parallèle et perpendiculaire à $[1\bar{1}0]^*$.

Si on exploite nos courbes théoriques de la même manière, la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur du pic de diffusion le long de l'axe $[h\bar{h}0]^*$ conduit à une longueur de corrélation ξ_{\parallel} (dans les plans (111)) de l'ordre de 38 \AA (ce qui correspond à 6 mailles environ) ; la mesure de la demi largeur le long de l'axe $[hhh]^*$ donne une longueur de corrélation ξ_{\perp} de l'ordre de 10 \AA (c'est à dire 2 mailles). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales [15].

b - Conclusion

En ce qui concerne la nature des corrélations spatiales dans CBr_4 , les résultats obtenus par la méthode de perturbation confirment donc la validité de notre modèle d'interaction. La phase désordonnée de CBr_4 peut être décrite par :

- . Un désordre orientationnel des molécules à puits de potentiel bien marqués
- . L'existence d'un *encombrement stérique* entre molécules premières voisines qui est à l'origine de la diffusion diffuse élastique *anisotrope* et *athermique* observée expérimentalement.
- . Les corrélations induites par les répulsions stériques entre atomes de brome présentent un aspect *bidimensionnel* ($\xi_{\parallel} / \xi_{\perp} \approx 4$) ; elles sont à l'origine d'un *ordre local* des molécules dans les quatre familles de plans (111) ; cet ordre local a cependant une étendue suffisamment grande pour que le développement en série de l'intensité diffusée ne converge pas rapidement.

De plus, d'après les résultats obtenus par la méthode de perturbation ces corrélations "par tout ou rien" ne semblent pas conduire à une quelconque singularité de $\bar{\chi}(\vec{q})$ comme cela est prédit dans le cas de la glace Ih par une méthode de marche au hasard (R.W.A) [14]. Il serait d'ailleurs intéressant de voir si la susceptibilité statique calculée par la méthode de perturbation présente également dans ce cas des singularités.

En ce qui concerne la méthode de perturbation nous avons montré qu'il était non seulement possible d'adapter ce type de méthode aux cas d'interactions stériques, mais aussi de la généraliser à l'étude d'un réseau compact tel que le réseau c.f.c.


Cette méthode a l'avantage de donner $\overline{\chi}(\vec{q})$ sous une forme analytique "fermée" et apparait plus efficace que la méthode des graphes pour l'étude de la diffusion diffuse lorsque la portée des corrélations devient suffisamment grande pour que le développement en série de $\overline{\chi}(\vec{q})$ ne converge pas rapidement.

Cependant cette méthode est approximative et il serait bien sûr intéressant de situer son niveau d'approximation. Dans le cas d'un modèle de Ising, d'énergie d'interaction de paires J non infinie, il est possible de développer la forme fermée de $\overline{\chi}(\vec{q})$ en puissance de J/kT et de comparer ce développement avec le développement en série directe de $\overline{\chi}(\vec{q})$ qui est *exact* à chaque ordre du développement. Malheureusement ici, dans le cas d'énergie d'interaction infinie, cette comparaison se révèle impossible.

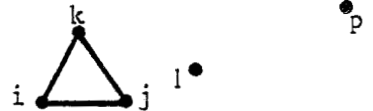
Quoiqu'il en soit, afin d'apporter quelques renseignements sur ce sujet, nous présentons en annexe une discussion sur le degré d'approximation de la méthode de perturbation dans le cas d'un modèle de Ising à spin $1/2$. Si on développe en puissance de $v = \text{th}(J/kT)$ la forme fermée de $\overline{\chi}(\vec{q})$ obtenue par la méthode de perturbation, on constate que pour un réseau plan triangulaire, ce développement diffère du développement en série directe dès l'ordre 3 : c'est à dire, dès qu'il est possible de fermer des graphes sur le réseau. Si on raisonne en termes de graphes, on voit que, contrairement à la méthode de développement en série directe, la méthode de perturbation ne prend pas en compte les graphes fermés.

ANNEXE I DU CHAPITRE III

Calcul de la correction $a_3(\vec{q})$ intervenant à l'ordre 3 du développement de $D(\vec{q})$

Dans un réseau c.f.c., il est possible, dès l'ordre 3, de fermer des graphes sur le réseau. Aussi, en plus des graphes connectés du type  il faut compter les graphes suivants :

1) Les graphes fermés extérieurs à 1 et p :



C'est à dire tous les graphes fermés pouvant être tracés sur le réseau moins ceux, de même poids, qui passent par 1 et (ou) p.

. Contribution de tous les graphes fermés (ils sont au nombre de $8N$)

$$8N \times \left(\frac{z_0}{z}\right) \times \left\{ -\frac{1}{4^3} \times |\langle F \rangle|^2 \times B_{jk}^i B_{ik}^j B_{ij}^k \sum_{p>1} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \right\}$$

Les sites i, j, k ne sont pas alignés et sont tous premiers voisins entre eux $B_{jk}^i = B_{ik}^j = B_{ij}^k = -1$ d'après (III-18)

Donc, la contribution des triangles est donnée par :

$$\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{8N}{4^3} |\langle F \rangle|^2 \sum_{p>1} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \tag{1}$$

Si on ajoute cette expression à la contribution des graphes à 0 côtés, on voit apparaître au numérateur le début du développement en série de $Z^N = z_0^N \left(1 + \frac{8N}{4^3} + \dots\right)$. Les termes suivants du développement de Z^N seront donnés par la contribution des graphes fermés des ordres

supérieurs du développement de $D(\vec{q})$. Leur somme infinie compense exactement le premier terme de $D(\vec{q})$ (équation III-17).

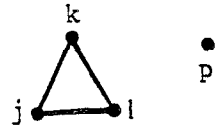
Les graphes fermés n'interviennent donc pas explicitement [10]

. Correction à apporter :

Pour des sites l et p premiers voisins donnés il y a 20 triangles passant par l et (ou) p ; pour des sites l et p donnés non premiers voisins il y a 144 triangles passant par l et (ou) p , la correction à apporter s'écrit :

$$(-) \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \frac{1}{4^3} |\langle F \rangle|^2 x \left\{ 20 \sum_{p \neq l}^{PV(1)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} + 144 \sum_{\substack{p > l \\ \neq PV(1)}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \right\} \quad (2)$$

2) Graphes ouverts contenant l ou p du type :



. l et p premiers voisins

La contribution d'un graphe passant par l par exemple est :

$$- \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \frac{1}{4^3} x \langle F \rangle^* x B_{lk}^j x B_{lj}^k x M_{jk}^l e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}}$$

$$\text{où on a posé : } 6M_{jk}^l = \sum_{s_1=1}^6 C_{lj}(s_1) C_{lk}(s_1) F_1(s_1) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{c'est à dire : } 6M_{jk}^l &= y^2 F_T - (xy+y^2) x [F_{lj}(a)+F_{lj}(b)+F_{lk}(c)+F_{lk}(d)] \\ &= F_T - 3 [F_{lj}(a)+F_{lj}(b)+F_{lk}(c)+F_{lk}(d)] \end{aligned}$$

où $F_{mn}(a)$ est le facteur de forme de la molécule m correspondant à l'état a qui apporte un atome de Brome sur la liaison $\langle mn \rangle$.

F_T est défini en (III-19).

Les sites l, j, k ne sont pas alignés, donc : $B_{lk}^j = B_{jk}^l = -1$

La contribution de l'ensemble de ces graphes est donc égale à :

$$-\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \sum_{p \neq 1}^{PV(1)} \left\{ \langle F \rangle^* \sum_{\substack{\text{tri} \\ ljk}}^{j, k \neq p} M_{jk}^l + \langle F \rangle \sum_{\substack{\text{tri} \\ pil}}^{i, l \neq 1} M_{il}^p \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (4)$$

La première sommation porte sur les vecteurs \vec{R}_{lp} joignant le site l à tous ses premiers voisins $PV(1)$; les deux autres sommations portent respectivement sur tous les triangles (ljk) ne contenant pas p et sur tous les triangles (pil) ne contenant pas l .

. l et p non premiers voisins

La contribution des 12 graphes contenus dans un plan (lll) est égale à :

$$-\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \sum_{\substack{p > 1 \\ \neq PV(1)}} \left\{ \langle F \rangle^* \sum_{\substack{\text{tri} \\ ljk}}^6 M_{jk}^l + \langle F \rangle \sum_{\substack{\text{tri} \\ pil}}^6 M_{il}^p \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (5)$$

La première sommation porte sur les six triangles passant par l dans le plan (lll) ; il est aisé de montrer que :

$$\sum_{\substack{\text{tri} \\ ljk}}^6 M_{jk}^l = -6 \langle F \rangle$$

de même, on a :

$$\sum_{\substack{\text{tri} \\ pil}}^6 M_{jk}^p = -6 \langle F^* \rangle$$

La relation (5) s'écrit alors :

$$\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{12}{4^3} |\langle F \rangle|^2 \sum_{\substack{p > 1 \\ \neq PV(1)}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}}$$

Il y a en tout 12 plans de type (111) ; la contribution totale de ces graphes est donc :

$$\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{144}{4^3} |\langle F \rangle|^2 \sum_{\substack{p>1 \\ \neq PV(1)}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (6)$$

On peut tout de suite remarquer qu'elle compense exactement le 2ème terme de la correction donnée par (2).

3) Graphes ouverts contenant 1 et p (4 triangles pour chaque vecteur \vec{R}_{lp}) :

$$-\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{(4)^3} \sum_{p \neq 1} PV(1) \left\{ \begin{array}{l} 4 \\ \sum \\ \text{tri} \\ lpk \end{array} M_{pk}^l B_{lp}^k M_{lk}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad \begin{array}{c} k \\ \triangle \\ l \quad p \end{array}$$

$$\text{C'est à dire : } +\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \sum_{p \neq 1} PV(1) \left\{ \begin{array}{l} 4 \\ \sum \\ \text{tri} \\ lpk \end{array} M_{pk}^l M_{lk}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (7)$$

La correction $a_3(\vec{q})$ est obtenue en faisant la somme de toutes ces contributions ; d'après les relations (III-20) et (III-21c) on a :

$$-\frac{1}{36} a_3(\vec{q}) = \sum_{p \neq 1} PV(1) \left\{ -20 |\langle F \rangle|^2 - \langle F \rangle^* \sum_{\substack{j,k \neq p \\ \text{tri} \\ ljk}} M_{jk}^l - \langle F \rangle \sum_{\substack{i,l \neq 1 \\ \text{tri} \\ pil}} M_{il}^{p*} + \sum_{\substack{\text{tri} \\ lpk}} M_{pk}^l M_{lk}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (8)$$

Le terme $\left(\frac{z_0}{z}\right)^N$ s'élimine systématiquement par un processus analogue à celui décrit dans 1).

ANNEXE 2 DU CHAPITRE III

Comparaison entre la méthode de perturbation
et la méthode des graphes faibles
dans le cas d'un modèle de Ising à spin 1/2

A) CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITÉ STATIQUE $\chi(\vec{q})$ PAR LA MÉTHODE DE
PERTURBATION

Nous considérons un modèle de Ising à spin 1/2 avec interactions entre les spins premiers voisins *uniquement*. Nous choisissons un *cluster* formé d'un spin central s_0 et de ses γ spins premiers voisins s_i .

1) Fonction de partition du cluster perturbé

Pour un modèle de Ising à spin 1/2 le hamiltonien du cluster perturbé s'écrit :

$$H^c = -J \sum_{i=1}^{\gamma} s_0 s_i - h_0 s_0 - \sum_{i=1}^{\gamma} (h_i + h') s_i \quad (1)$$

où h_0 et h_i sont les valeurs du champ *faible appliqué* respectivement au centre et au site i du pourtour ; h' représente un champ "*fictif*" agissant sur les spins du pourtour et traduisant l'effet du reste du cristal sur celui-ci.

La fonction de partition du cluster perturbé est donné par :

$$Z^c = \sum_{s_0=\pm 1} \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_\gamma=\pm 1} e^{-\beta H^c} \quad \text{où } \beta = \frac{1}{kT} \quad (2)$$

ce qui s'écrit une fois les sommations faites :

$$\begin{aligned} z^c &= z_+^c + z_-^c \\ &= \exp \left[2^\gamma \beta h_0 \prod_{i=1}^{\gamma} \operatorname{ch} \beta (J + H_i^!) \right] + \exp \left[-2^\gamma \beta h_0 \prod_{i=1}^{\gamma} \operatorname{ch} \beta (-J + H_i^!) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

où l'on a posé $H_i^! = h_i + h'$

2) Détermination des propriétés d'équilibre du cluster

La valeur du champ *fictif* h' est déterminée de manière *autocoherente* en imposant l'invariance par translation de l'aimantation moyenne du spin à l'équilibre ($h_0 = h_i = 0$)

$$\text{Par définition : } \langle s_0 \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} z^c}{\partial h_0} \right)_{T, H_i^!} \quad (4)$$

$$\text{et } \langle s_i \rangle = \frac{1}{\gamma \beta} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} z^c}{\partial H_i^!} \right)_{T, h_0} \quad (5)$$

En utilisant la relation (3), on obtient alors :

$$\langle s_0 \rangle = \frac{z_+^c - z_-^c}{z^c} \quad \text{et} \quad \langle s_i \rangle = \frac{z_+^c \operatorname{th} (J + H_i^!) + z_-^c \operatorname{th} (-J + H_i^!)}{z^c} \quad (6)$$

En faisant $h_0 = h_i = 0$ dans les relations (6) et en écrivant l'invariance par translation $\langle s_0 \rangle^0 = \langle s_i \rangle^0$, on en déduit :

$$e^{2\beta h'} = \left[\frac{\operatorname{ch} \beta (J + h')}{\operatorname{ch} \beta (-J + h')} \right]^\gamma \quad (7)$$

La valeur de h' est alors connue, toutes les propriétés d'équilibre du cluster le sont aussi.

Au champ *fictif* h' on peut associer l'activité *fictive* à l'équilibre $\lambda = e^{2\beta h'}$; si on pose $t = \exp (2\beta J)$, l'expression (7) peut se réécrire sous la forme :

$$\lambda = \left(\frac{1 + \lambda t}{\lambda + t} \right)^{\gamma-1} \quad (8)$$

La valeur de λ s'obtient par résolution graphique ; on peut remarquer que $\lambda = 1$ ($h'=0$) est toujours solution quels que soient γ et la température T ; c'est d'ailleurs la seule solution possible en phase haute température ($T > T_c$).

3) Equation aux différences

Les propriétés d'équilibre étant maintenant connues, on perturbe le cluster par un champ extérieur faible variant de point en point : h_0 au centre, h_i au site i du pourtour.

L'activité *fictive* perturbée au site i du pourtour est égale à :

$$\lambda'_i = \exp(2\beta H'_i) = \lambda e^{2\beta h_i} \quad (9)$$

Comme h_i est petit, on développe λ'_i au premier ordre en h_i :

$$\lambda'_i = \lambda (1 + 2\beta h_i) = \lambda + \varepsilon_i \quad (10)$$

L'obtention de l'équation aux différences se fait suivant le même processus que dans le chapitre II.

On développe, tout d'abord, les expressions de $\langle s_0 \rangle$ et $\langle s_i \rangle$ données par (6) au premier ordre en h_0 et ε_i (c'est à dire en h_0 et h_i) ; en tenant compte de l'équation (8) on obtient alors les relations suivantes :

$$\langle s_0 \rangle = \frac{t(\lambda^2-1)}{\lambda^2 t + 2\lambda + t} \left\{ 1 + \frac{4\lambda(t+\lambda)(\lambda t+1)}{t(\lambda^2-1)(\lambda^2 t + 2\lambda + t)} \beta h_0 + \frac{2\lambda(t^2-1)}{t(\lambda^2-1)(\lambda^2 t + 2\lambda + t)} \sum_{i=1}^{\gamma} \varepsilon_i \right\} \quad (11)$$

$$\langle s_i \rangle = \frac{t(\lambda^2-1)}{\lambda^2 t + 2\lambda + t} \left\{ 1 + \frac{4\lambda^2(t^2-1)}{t(\lambda^2-1)(\lambda^2 t + 2\lambda + t)} \beta h_0 + \frac{2\lambda^2(t^2-1)^2}{(\lambda t+1)(\lambda+t)t(\lambda^2-1)(\lambda^2 t + 2\lambda + t)} \sum_{i=1}^{\gamma} \varepsilon_i \right. \\ \left. + \frac{2(\lambda^2+2\lambda t+1)}{(\lambda^2-1)(\lambda t+1)(\lambda+t)} \varepsilon_i \right\} \quad (12)$$

Le deuxième point est maintenant d'éliminer les perturbations ε_i des activités *fictives* du pourtour, puisqu'elles n'ont pas de réalité

physique. Pour ce faire, on somme $\langle s_i \rangle$, donné par (12), sur tous les spins du pourtour ; puis on extrait $\sum_{i=1}^{\gamma} \epsilon_i$ de cette nouvelle relation pour l'injecter dans l'expression de $\langle s_o \rangle$ donnée par (11).

On obtient ainsi :

$$\sum_{i=1}^{\gamma} \delta \langle s_i \rangle = \left[\frac{\gamma(t^2-1)\lambda}{(\lambda t+1)(\lambda+t)} + \frac{t(\lambda^2 t+2\lambda+t)(\lambda^2+2\lambda t+1)}{\lambda(t^2-1)(\lambda t+1)(\lambda+t)} \right] \delta \langle s_o \rangle - \frac{4t(\lambda^2+2\lambda t+1)}{(t^2-1)(\lambda^2 t+2\lambda+t)} \beta h_o \quad (13)$$

où l'on a posé $\delta \langle s_i \rangle = \langle s_i \rangle - \langle s_i \rangle^o$ et $\delta \langle s_o \rangle = \langle s_o \rangle - \langle s_o \rangle^o$
avec $\langle s_i \rangle^o = \langle s_o \rangle^o = \frac{t(\lambda^2-1)}{\lambda^2 t+2\lambda+t}$

L'équation (13) est donc l'équation aux différences liant les fluctuations des aimantations moyennes du spin central et des spins du pourtour au champ perturbateur h_o au centre.

4) Calcul de $\chi(\vec{q})$ en phase désordonnée (H.T)

Pour évaluer $\chi(\vec{q})$ il faut prendre la transformée de Fourier de l'équation aux différences (13) :

$$\sum_{\vec{r}_o} \sum_{i=1}^{\gamma} \delta \langle s_i \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_o} = \left[\frac{\gamma(t^2-1)\lambda}{(\lambda t+1)(\lambda+t)} + \frac{t(\lambda^2 t+2\lambda+t)(\lambda^2+2\lambda t+1)}{\lambda(t^2-1)(\lambda t+1)(\lambda+t)} \right] \delta \xi(\vec{q}) - \frac{4t(\lambda^2+2\lambda t+1)}{(t^2-1)(\lambda^2 t+2\lambda+t)} \beta h(\vec{q}) \quad (14)$$

$$\text{avec } \delta \xi(\vec{q}) = \text{T.F } \delta \langle s_o \rangle = \sum_{\vec{r}_o} \delta \langle s_o \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_o} \quad (15)$$

$$h(\vec{q}) = \text{T.F } h_o = \sum_{\vec{r}_o} h_o e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_o}$$

\vec{r}_o est le vecteur repérant le spin central par rapport à un site origine quelconque.

Si on appelle \vec{r}_i le vecteur joignant le spin central et le spin i ; alors l'expression (14) peut être réécrite sous la forme suivante sachant que $\sum_{\vec{r}_i} \delta \langle s_i \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} = \delta \xi(\vec{q})$:

$$\delta \xi(\vec{q}) \times \left\{ \sum_{i=1}^{\gamma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_i) - \frac{\gamma(\tau^2-1)\lambda}{(\lambda\tau+1)(\lambda+\tau)} - \frac{\tau(\lambda^2\tau+2\lambda+\tau)(\lambda^2+2\lambda\tau+1)}{\lambda(\tau^2-1)(\lambda\tau+1)(\lambda+\tau)} \right\} = - \frac{4\tau(\lambda^2+2\lambda\tau+1)}{(\tau^2-1)(\lambda^2\tau+2\lambda+\tau)} \beta h(\vec{q}) \quad (16)$$

En phase désordonnée (HT) on a vu que $\lambda = 1$, si bien que l'équation (16) se réduit à :

$$\delta \xi(\vec{q}) \times \left[\sum_{i=1}^{\gamma} \exp i\vec{q} \cdot \vec{R}_i - \gamma \frac{\tau-1}{\tau+1} - \frac{-4\tau}{\tau^2-1} \right] = \frac{-4\tau}{\tau^2-1} \beta h(\vec{q}) \quad (17)$$

Au lieu d'utiliser le paramètre $\tau = \exp(2\beta J)$ il est plus courant d'utiliser le paramètre $v = \text{th } \beta J$; l'équation (17) s'écrit alors :

$$\delta \xi(\vec{q}) \times \left[\sum_{i=1}^{\gamma} \exp i\vec{q} \cdot \vec{R}_i - \gamma v - \frac{1-v^2}{v} \right] = - \frac{1-v^2}{v} \beta h(\vec{q}) \quad (18)$$

La susceptibilité statique $\chi(\vec{q})$ en phase désordonnée est égale à :

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\delta \xi(\vec{q})}{\beta h(\vec{q})} = \frac{1-v^2}{1+(\gamma-1)v^2 - v \sum_{i=1}^{\gamma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_i)} \quad (19)$$

Nous retrouvons, par la méthode de perturbation, l'expression de la susceptibilité statique obtenue par la théorie d'Elliott Marshall [16]. Dans leur calcul, qui se situe au niveau d'approximation de Bethe, $\chi(\vec{q})$ est exprimée en fonction des fonctions de corrélation statiques $\langle s_0 s_i \rangle$ évaluées elles-mêmes à l'aide des probabilités doubles. La valeur du champ fictif est obtenue en imposant l'invariance par translation de la probabilité simple d'avoir un spin dans une orientation donnée.

Ces deux méthodes sont équivalentes pour le modèle de Ising à spin 1/2.

B) DISCUSSION EN TERMES DE GRAPHES DU NIVEAU D'APPROXIMATION DE
LA MÉTHODE DE PERTURBATION

A haute température (v petit) l'expression analytique de $\chi(\vec{q})$ obtenue par la méthode de perturbation peut être développée en série de graphes.

Dans le cas d'un réseau triangulaire le développement haute température de $\chi(\vec{q})$ s'écrit [17]:

$$\chi(\vec{q}) = 1 + \alpha v + (\alpha^2 - \gamma)v^2 + [\alpha^3 - (2\gamma + 1)] v^3 + 0(v^4) \quad (20)$$

$$\text{avec } \alpha(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{\gamma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \quad (20')$$

Pour un modèle de Ising à spin 1/2 le développement en série directe de $\chi(\vec{q})$ s'écrit [13]:

$$\chi_{\text{exact}}(\vec{q}) = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \text{th}^p(\beta J) \sum_{\text{sites } n}^{(p)} \eta_p(\vec{R}_{1n}) \exp i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1n} \quad (21)$$

où $\eta_p(\vec{R}_{1n})$ est le coefficient de $(N)^0$ dans $\eta_p(\vec{R}_{1n}; N)$, et en termes de graphes $\eta_p(\vec{R}_{1n}; N)$ est le nombre de configurations de p côtés tracés sur un réseau de N sites sans retour en arrière; les sites 1 et n sont de degré impair tandis que tous les autres sites sont de degré pair.

Pour un réseau triangulaire :

$$\chi_{\text{exact}}(\vec{q}) = 1 + \alpha v + (\alpha^2 - \gamma)v^2 + [\alpha^3 - (2\gamma - 1)\alpha - 6p_3] v^3 + 0(v^4) \quad (22)$$

p_3 est le nombre de triangles communs à un site du réseau.

La comparaison de (20) et (22) montre qu'il y a désaccord dès l'ordre 3, c'est à dire dès qu'il est possible, sur ce réseau triangulaire, de fermer des graphes sur le réseau.

Ainsi, contrairement à la méthode de développement en série directe, la méthode de perturbation ne tient pas compte des graphes fermés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] MORE M., BAERT F. *et* LEFEBVRE J., 1977
Acta Cryst. B33, 3681.
- [2] MARSHALL J.G., STAVELEY L.A.K. *et* HART K.R. , 1956
Trans. Faraday Soc. 52, 19.
- [3] MORE M., LEFEBVRE J. *et* FOURET R. 1977
Acta Cryst. B33, 3862.
- [4] DOLLING G., POWELL BM *et* SEARS VF, 1979
Mol. Cryst.Liq. Cryst. 37, 1859.
- [5] MORE M., LEFEBVRE J., HENNIION B., POWELL BM *et* ZEVEN C. 1980
J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 2833
- [6] HILDEBRAND JH *et* SCOTT RL 1950
Solubility of Non Electrolytes p 59
New York : Reinhold
- [7] PRESS W., 1972
J. Chem. Phys. 56, 2597
- [8] HÜLLER A. *et* PRESS W., 1972
Phys. Rev. Letters 29, 266
- [9] MORE M. *et* FOURET R., 1980
Far. Discus. of Roy. Soc. of Chem. 69, 75
- [10] DESCAMPS M., 1978
Thèse d'Etat Université de Lille I

- [11] NAGLE J.F. , 1968
 J. Math. Phys. 9, 1007

- [12] DESCAMPS M. *et* COULON G., 1977
 Chem. Phys. 25, 117

- [13] COULON G. *et* DESCAMPS M., 1980
 J. Phys. C : Sol. Stat. Phys. 13, 945

- [14] VILLAIN J. *et* SCHNEIDER J., 1973
 Phys. and Chem. of Ice, Ed. E. Whalle
 Roy. Soc. of Canada (Ottawa)

- [15] MORE M.
 Communication personnelle

- [16] ELLIOTT R.J. *et* MARSHALL W. , 1958
 Rev. Mod. Phys. 30 75

- [17] FISHER M.E. *et* BURFORD R.J. , 1967
 Phys. Rev. 156 583

- [18] COULON G.
 A paraître dans J. Phys. C. : Sol. Stat. Phys.

Chapitre IV

*INFLUENCE DES CORRELATIONS
D'ORIGINE STERIQUE SUR L'ORDRE
LOCAL DANS LES MESOPHASES
SMECTIQUES B: ETUDE DE LA
PHASE SMECTIQUE V DE TBBA*

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, les mésophases smectiques B se caractérisent essentiellement par un empilement des molécules en *couches* équidistantes ; à l'intérieur de ces couches, les centres de gravité des molécules sont situés aux noeuds d'un *réseau périodique*.

Dans certaines de ces mésophases (smectiques droits), les grands axes moléculaires sont *perpendiculaires* aux plans smectiques, c'est le cas, par exemple, des mésophases smectiques B de PBBA [1], de l'EBAC [3] ou de PBAPC [4].

Dans d'autres mésophases smectiques B (inclinées) telles que celles de BBEA [5] ou de TBBA [2,3] les axes moléculaires sont *inclinés*.

Les différences entre ces deux types de smectiques B sont uniquement d'ordre géométrique : dans un smectique *droit* les grands axes moléculaires sont disposés suivant un arrangement hexagonal pur ; dans un smectique *incliné* l'arrangement est *pseudo-hexagonal*, mais la distortion de l'hexagone reste toujours faible (1% dans TBBA [6]).

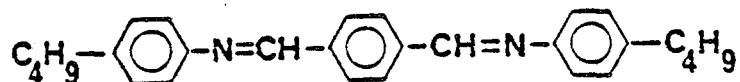
Quoiqu'il en soit, les clichés de diffusion X des smectiques B droits ou inclinés, réalisés avec le faisceau X incident parallèle aux axes moléculaires, se caractérisent par la présence de *douze taches de diffusion diffuse*, éloignées des réflexions de Bragg, situées aux mêmes endroits du réseau réciproque *dans un cas comme dans l'autre*.

La nature de *l'ordre local* des molécules révélée par la présence de ces douze taches diffuses est donc la même *quelle que soit* l'inclinaison des molécules et une étude d'ordre local ne nécessite pas de faire la distinction entre smectiques B droit ou incliné.

Si nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la phase smectique V de TBBA (qui est une phase smectique B inclinée), c'est tout simplement parce que TBBA, du fait de son riche polymorphisme, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales.

A) GÉNÉRALITÉS SUR TBBA

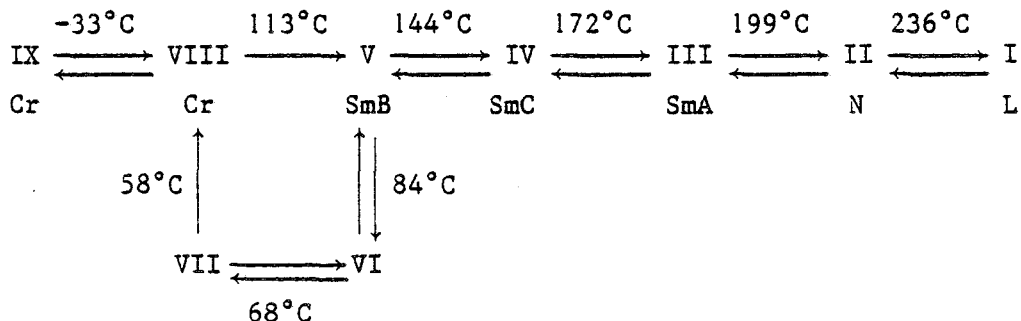
La formule structurale de la molécule de TBBA (téréphtal-bis-butyl-aniline) s'écrit :



Les trois noyaux benzéniques forment le "coeur" de la molécule, les chaînes terminales sont des chaînes butyles, relativement courtes et très mobiles.

TBBA présente un grand nombre de mésophases.

La séquence de ces phases avec la température est la suivante :



TBBA possède deux phases cristallines IX et VIII, trois phases smectiques V, IV et III, une phase nématique II et deux phases VI et VII qui n'apparaissent qu'au refroidissement.

2) Les phases cristallines VIII et IX

a - La phase cristalline VIII [6] :

* Sa structure est monoclinique, de groupe d'espace $A2/a$; les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 17.57 \text{ \AA} \\ b &= 5.75 \text{ \AA} \\ c &= 53.2 \text{ \AA} \\ \beta &= 115.47^\circ \end{aligned}$$

* La molécule a, en phase cristalline, une conformation qui ne présente aucun élément de symétrie ; elle est *gauche* (figure 1). Elle se présente sous une forme étendue de longueur 28 Å environ.

* Les molécules sont disposés en *couches* parallèles au plan (\vec{a}, \vec{b}) , les grands axes moléculaires sont inclinés de 17° par rapport à l'axe \vec{c} dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

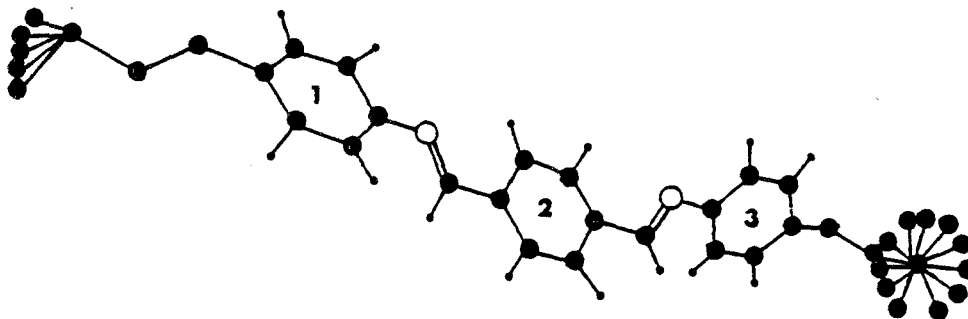


Figure 1 : Conformation moléculaire en phase cristalline

- atome de carbone
- atome d'azote
- atome d'hydrogène

Les angles dièdres entre les plans des cycles benzéniques 1-2 et 2-3 sont respectivement égaux à 16° et 53° . Les déplacements thermiques des atomes de carbone terminaux sont visualisés par respectivement 5 et 11 positions.

b - La phase cristalline IX [6] :

* Sa structure est triclinique, les paramètres de la maille étant :

$$\begin{array}{ll} a = 17.52 \text{ \AA} & \alpha = 96^{\circ}5 \\ b = 5.75 \text{ \AA} & \beta = 121^{\circ}2 \\ c = 26.8 \text{ \AA} & \gamma = 83^{\circ}5 \end{array}$$

* La faible enthalpie de la transition VIII \rightleftharpoons IX et les intensités comparables des réflexions homologues des phases VIII et IX laissent supposer que cette transition s'accompagne d'un *faible changement structural*. Ce changement serait dû, d'après Doucet [6], au blocage de l'agitation des deux chaînes butyles.

3) Les phases VI et VII obtenues par refroidissement

a - La phase VII

On a peu de renseignements précis sur cette phase ; la détermination de sa structure s'est révélée difficile vu le peu de réflexions visibles sur les clichés X. Celle-ci semble être assez complexe ; cependant cette phase ne paraît pas être une phase smectique, mais une phase intermédiaire préfigurant la phase cristalline VIII [6]. De toute façon, nous verrons par la suite dans le paragraphe B que la connaissance de cette phase, contrairement aux phases VIII et VI, n'est pas d'un intérêt primordial pour la compréhension du comportement de la phase V.

b - La phase smectique VI [6] :

* L'examen des diagrammes de poudre montre que la structure est monoclinique de groupe d'espace Pa : les paramètres de la maille monoclinique sont :

$$\begin{array}{ll} a = 10.33 \text{ \AA} & \\ b = 5.243 \text{ \AA} & \\ c = 28.2 \text{ \AA} & \\ \beta = 123.3^{\circ} & \end{array}$$

* L'analyse des diagrammes X de monocristaux a permis de mettre en évidence :

- un empilement des molécules en *couches smectiques* (parallèles au plan \vec{a}, \vec{b}), les grands axes moléculaires étant parallèles entre eux et inclinés par rapport à la normale aux couches (33° environ).

- l'existence de *files* périodiques de molécules alignées dans la direction de leur grand axe ; ces chaînes de molécules ont des mouvements longitudinaux non corrélés entre eux ; la longueur moyenne des chaînes moléculaires est de l'ordre de 8 à 10 molécules.

- dans une couche smectique les molécules sont situées aux noeuds d'un réseau pseudo-hexagonal, formant un arrangement *en chevrons* sur toute l'étendue du monocristal.

* Les expériences de RMN [8] et de diffusion quasi-élastique incohérente de neutrons [9] tendent à conclure qu'il n'y a pas de mouvement de rotation des molécules autour de leur grand axe.

Comme on le verra dans le paragraphe B, cette mésophase est très proche de la mésophase smectique V, la différence essentielle étant la mise en rotation des molécules autour de leur grand axe dans cette dernière.

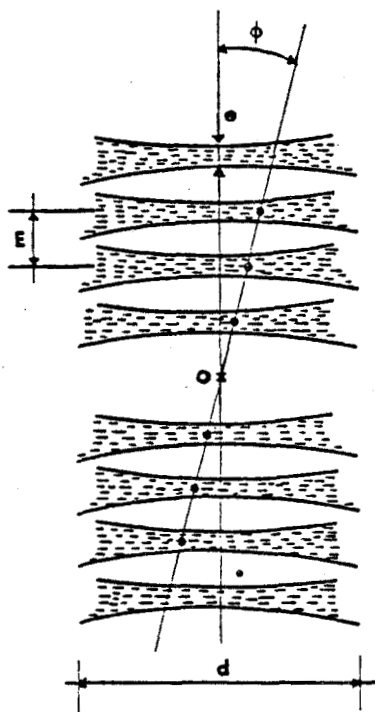
B) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS DANS LA PHASE SMECTIQUE V

Dans ce paragraphe, nous rappelons les principales études expérimentales effectuées sur la phase smectique V, essentiellement celles qui peuvent nous renseigner sur la nature du désordre moléculaire, sur la présence ou non de corrélations intermoléculaires et sur la conformation des molécules qui, dans les cristaux liquides, est souvent complexe.

Nous décrivons, de façon détaillée, les résultats obtenus en diffusion X et en RMN et l'interprétation *qualitative* qu'en donnent leurs auteurs, car ces informations nous seront très utiles lors de l'élaboration du modèle théorique de structure et d'interaction.

1) Diffusion X et ordre local

a - Les diagrammes de diffusion X sur monocristaux [3] réalisés avec le faisceau X incident *parallèle aux plans smectiques* (figure 2) montrent que :



• taches de Bragg (0,0,l)

La longueur apparente des molécules, la longueur de corrélation longitudinale et la fluctuation moyenne de l'orientation des molécules se déduisent respectivement de E, e et d. L'angle ϕ représente l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux plans smectiques.



Figure 2 : Schéma du cliché de diffraction obtenu avec le faisceau X incident parallèle aux plans smectiques.

. Les molécules sont empilées dans les plans *smectiques*, équidistants de 23 Å ; leurs grands axes sont parallèles entre eux et inclinés de 30° environ par rapport à la normale aux plans à 125°C.

. Il existe des *files* de molécules, périodiques, parallèles au grand axe moléculaire, de longueur moyenne (longueur de corrélation) égale à sept fois la longueur d'une molécule (26.5 Å).

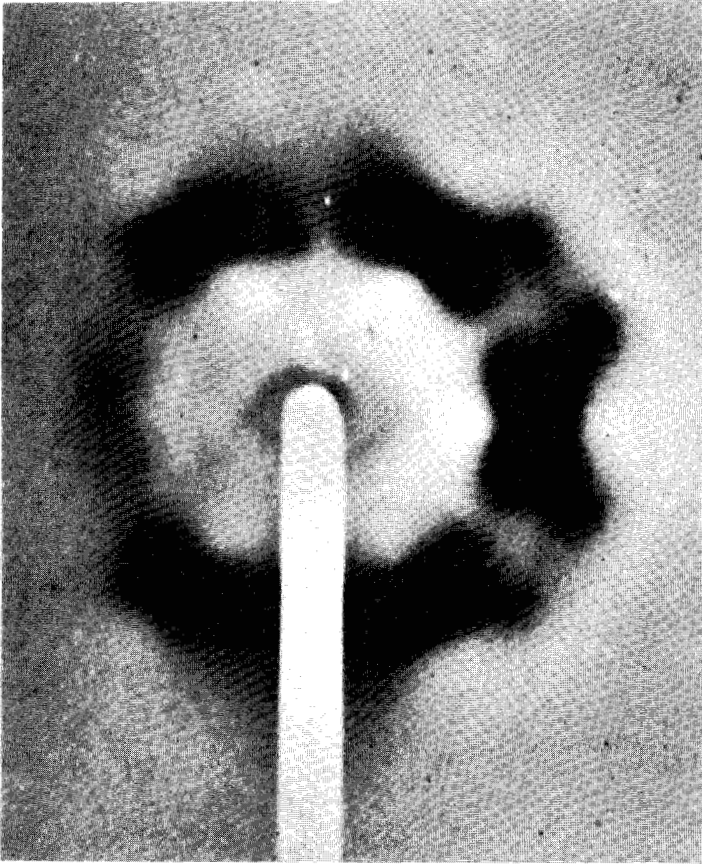
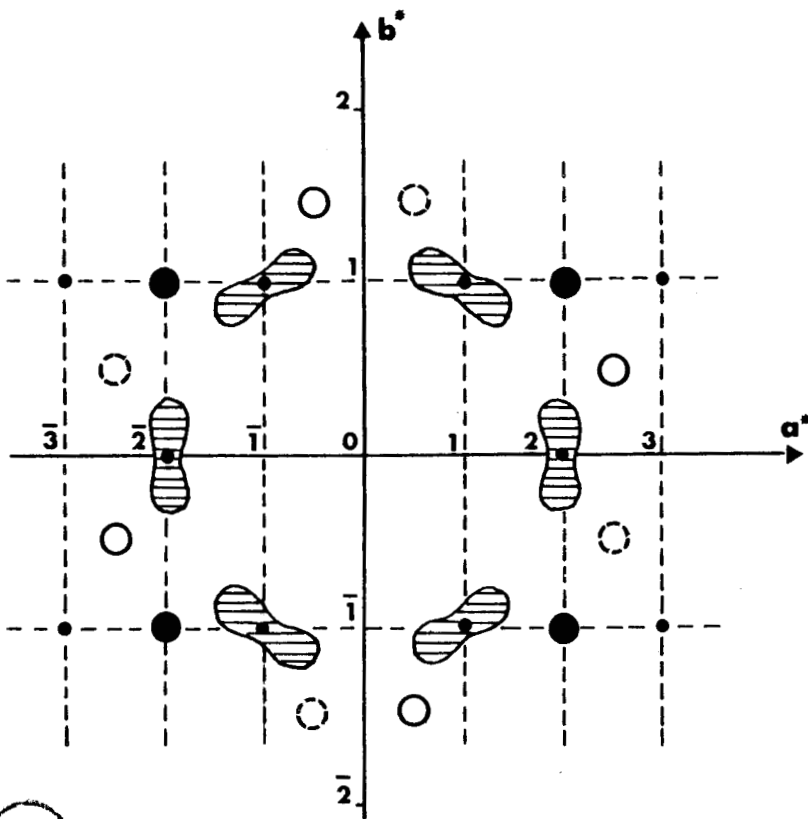


FIGURE 3 :

Diagramme de rayons X
de la phase smectique B
de TBBA (148°C)
(le faisceau X incident
est parallèle à l'axe
moléculaire [1])



- Réflexions de Bragg
- ▨ Taches de diffusion thermique
- Taches diffuses 1
- Taches diffuses 2
- ⊙ Taches diffuses 3

BUS
LILLE

FIGURE 4 : Représentation schématique du
diagramme de rayons X.

b - D'autres diagrammes [3] réalisés, cette fois-ci, avec le faisceau X incident *parallèle à l'axe moléculaire* (figures 3 et 4) donnent des renseignements sur l'arrangement des molécules dans les plans smectiques ; ils se caractérisent par :

. six taches de *diffraction* du type (110) et (002), fines aux sommets d'un pseudo-hexagone : leur présence indique que les centres de gravité des molécules sont situés aux noeuds d'un *réseau cristallin* qui s'étend à *longue distance* dans chaque plan.

La détermination précise de la structure a été faite sur diagramme de poudre [6] : la structure est *monoclinique à face C centrée*, avec deux molécules par maille élémentaire ; les paramètres de la maille, mesurés à 120°C, sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 10.15 \text{ \AA} \\ b &= 5.172 \text{ \AA} \\ c &= 28.3 \text{ \AA} \\ \beta &= 119^\circ \end{aligned}$$

où l'axe \vec{c} est parallèle au grand axe moléculaire et le plan (\vec{a}, \vec{b}) parallèle au plan smectique (figure 5).

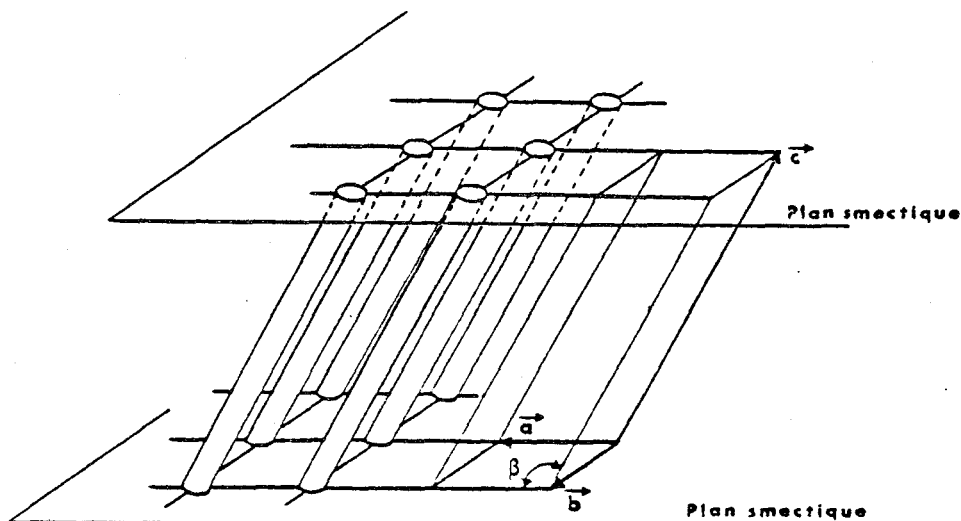


Figure 5 : Maille élémentaire de la phase smectique V de TBBA et empilement des molécules (schématisées par des cylindres).

. Six taches de diffusion, localisées autour des réflexions de Bragg, qui sont dues à la diffusion par les phonons.

. Douze taches de diffusion diffuse, situées loin des réflexions de Bragg du réseau monoclinique à face C centrée, indexées dans ce réseau ($\pm 2 \pm 1 0$), ($\pm \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} 0$) et ($\pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} 0$) ; elles peuvent se grouper en trois familles : 1,2 et 3 se déduisant les unes des autres par rotation de 120° (figure 6).

Les taches ($\pm 2 \pm 1 0$) de la famille 1 se trouvent à l'emplacement des taches de diffraction du réseau monoclinique à face C non centrée, de même les taches des familles 2 et 3 sont situées à l'emplacement des taches de Bragg des réseaux monocliniques à face C non centrée se déduisant du précédent par rotation de 120° .

Aussi, la présence de ces trois familles de taches diffuses a-t-elle pu être interprétée qualitativement par les auteurs comme étant la preuve de la coexistence de trois types de domaines (1,2 et 3) peu étendus, se déduisant les uns des autres par une rotation de 120° et à l'intérieur desquels les molécules sont ordonnées selon un arrangement compatible avec la structure monoclinique à face C non centrée. Le seul arrangement possible, compte-tenu des dimensions de la maille et de la molécule, est un arrangement en chevrons (figure 7).

Mais, pour que ce type d'arrangement local soit compatible avec la structure monoclinique à face C centrée du monocristal, il faut supposer, en plus des domaines 1,2 et 3, l'existence de trois domaines 1',2',3' symétriques des précédents par rapport à l'axe \vec{b} .

En conséquence, la disposition des molécules dans une couche smectique est à un instant donné, celle représentée sur la figure 8 ; il existe six orientations d'équilibre moléculaires différentes et les molécules sont localement arrangées en chevrons [6].

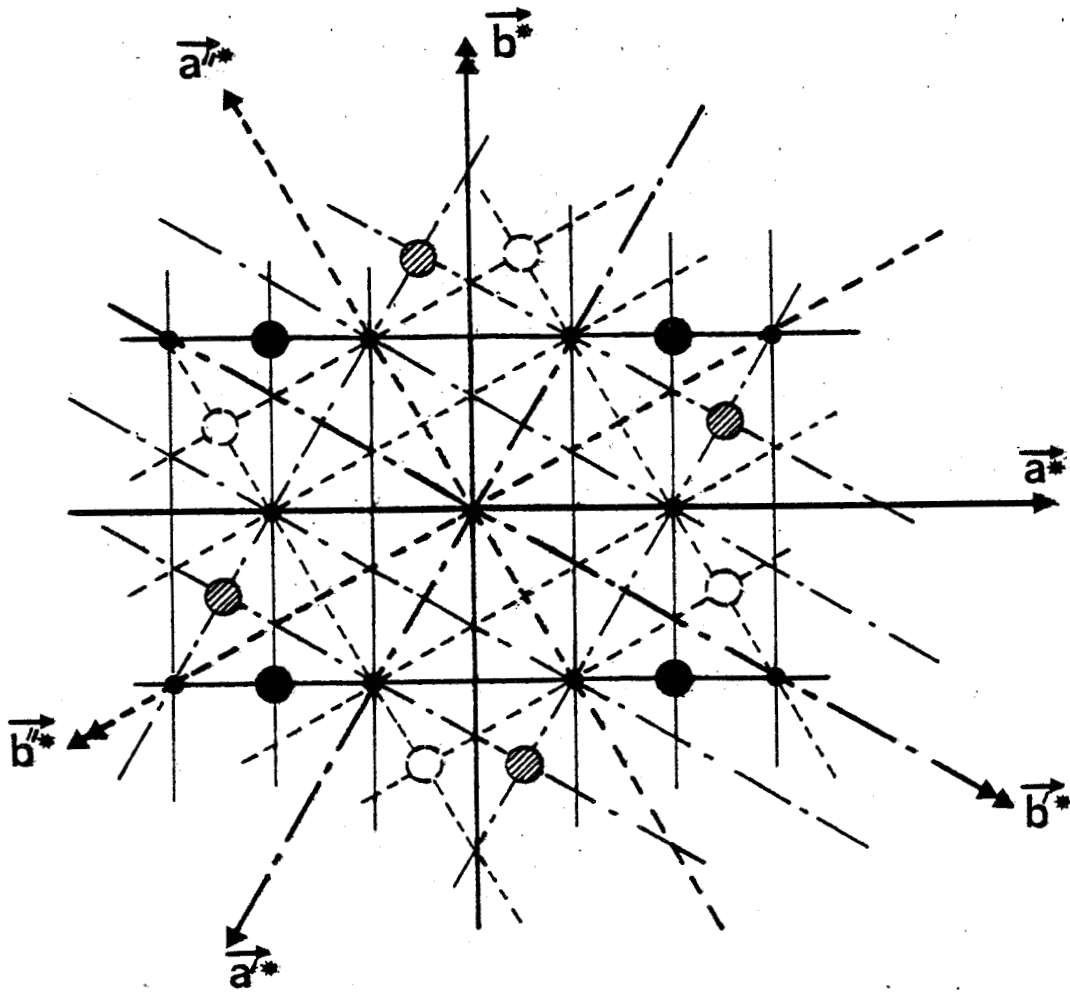


Figure 6 : Les 3 familles de taches diffuses

- Taches de Bragg du réseau monoclinique à face *C* centrée (\vec{a}, \vec{b})
- Taches diffuses 1 : situées à l'emplacement des taches de Bragg du réseau monoclinique (\vec{a}, \vec{b}) à face *C* non centrée.
- ⊘ Taches diffuses 2 : situées à l'emplacement des taches de Bragg du réseau (\vec{a}', \vec{b}') se déduisant du réseau précédent par rotation de 120° .
- Taches diffuses 3 : situées à l'emplacement des taches de Bragg du réseau (\vec{a}'', \vec{b}'') se déduisant du réseau (\vec{a}', \vec{b}') par rotation de 120° .



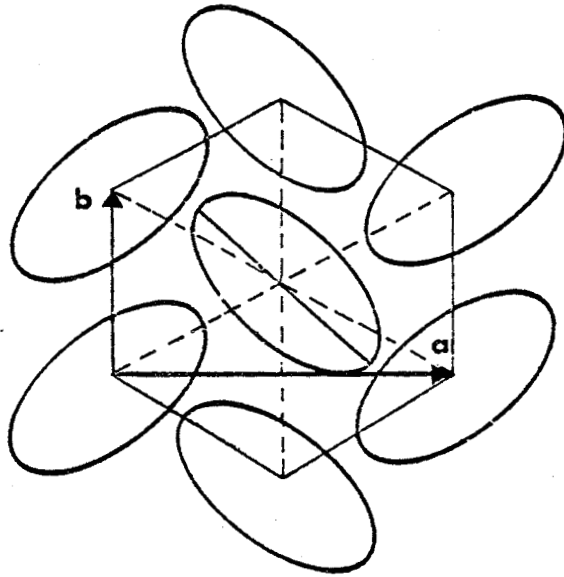


Figure 7 : Arrangement en chevrons des molécules dans la maille (\vec{a}, \vec{b}) .
Les ellipses représentent la projection des molécules dans le plan smectique. Dans l'arrangement en chevrons le plus général le grand axe des ellipses ne coïncide pas avec les axes hexagonaux.

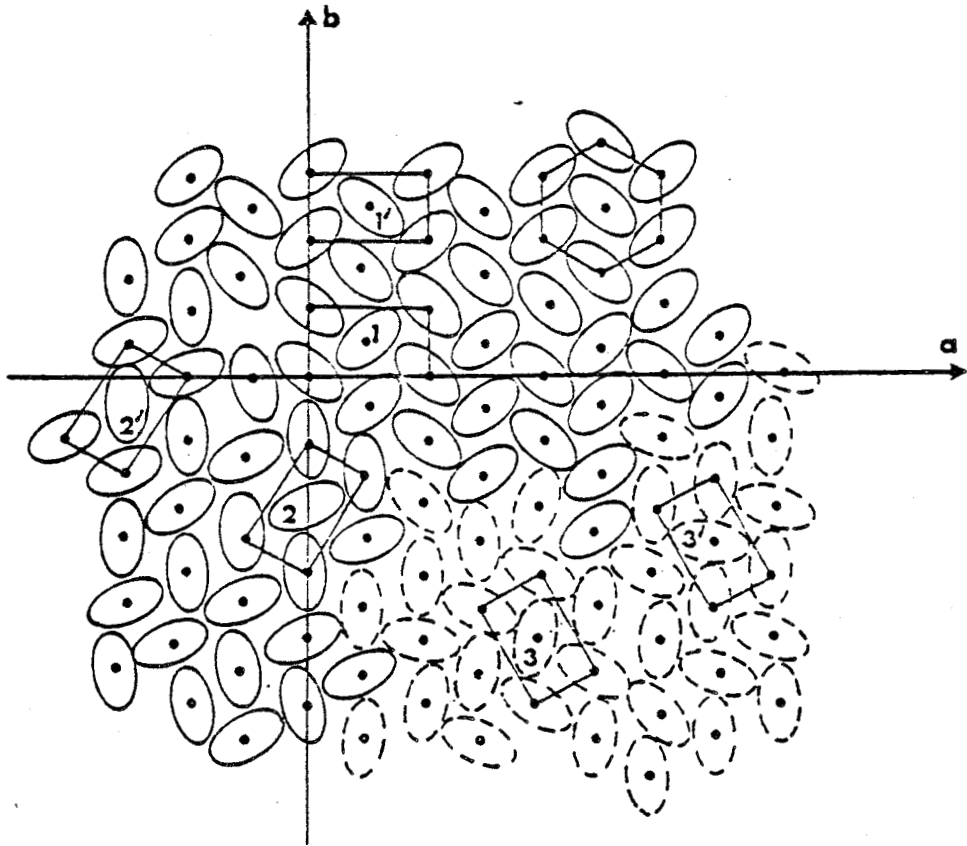


Figure 8 : Arrangement instantané des molécules dans un plan smectique.

Des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons [10] et de R.M.N. [11] ayant montré que le désordre orientationnel des molécules était de nature *dynamique*; Mme Levelut [1] a donc émis l'hypothèse que la rotation des molécules se faisait par *sauts discrets* d'une position d'équilibre à une autre.

La variation de la largeur des taches diffuses a été mesurée en fonction de la température (figure 9). Cette variation est quasiment nulle pour les taches d'indices demi-entiers. Quant aux taches ($\pm 2, \pm 1, 0$) qui correspondent à des taches de Bragg de la phase smectique VI, elles s'affinent *lentement* quand la température décroît et ceci jusqu'à au moins 4° de la température de transition V \rightarrow VI ; leur condensation en taches de Bragg se fait brutalement très près de la transition [1].

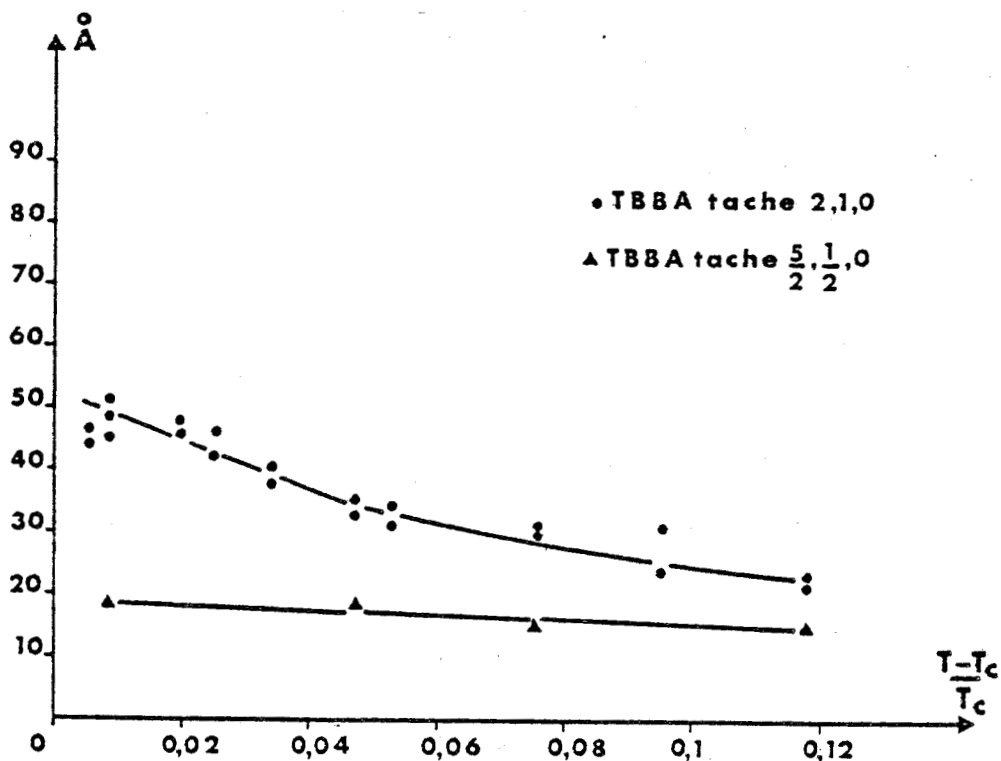


Figure 9 : Evolution en température des taches diffuses dans la phase smectique V de TBBA [1].

2) Résonance magnétique nucléaire et conformation moléculaire

La représentation habituelle de la molécule de TBBA a été pendant longtemps celle d'une molécule rigide, plane en configuration "trans". Cette image a été remise en question lors de la détermination de la structure de la phase cristalline VIII, puisque, dans cette phase, on a trouvé que la molécule était en conformation *gauche*, non plane [6].

D'autre part, une étude récente de la partie aromatique de la molécule de TBBA à partir de spectres RMD (RMN du deutérium) [12,13] (et de leur évolution en température) a conduit aux résultats suivants.

Il existe des échanges rapides ($\tau < 10^{-6}$ s) de conformations moléculaires entre les deux états extrêmes, énergétiquement voisins, "*gauche*" *plan* et "*trans*" *plan*. Ces deux états se déduisent l'un de l'autre par rotation de l'ensemble des groupements azométhines et butylanilines autour des liaisons C-C reliant le cycle central aux carbones azométhines (figure 10).

Devant la grande variété d'isomères possibles, Deloche et Charvolin ont tenté d'interpréter l'évolution en température de leurs spectres RMD en se limitant à l'existence des seules conformations extrêmes.

Leurs résultats, en phase smectique V, peuvent s'expliquer, alors, par une population d'états "*trans*" plus importante que celle des états "*gauches*", le taux de ces derniers augmentant quand la température augmente

C) CALCUL DE LA DIFFUSION DIFFUSE X ET INTERPRETATION DE L'ORDRE LOCAL OBSERVÉ EXPÉRIMENTALEMENT

A partir d'un modèle de structure et d'hypothèses d'interaction s'appuyant sur les résultats expérimentaux que nous venons de présenter, nous allons calculer la diffusion diffuse X d'une part par la méthode des graphes faibles et d'autre part, par la méthode de perturbation présentée dans le chapitre II.

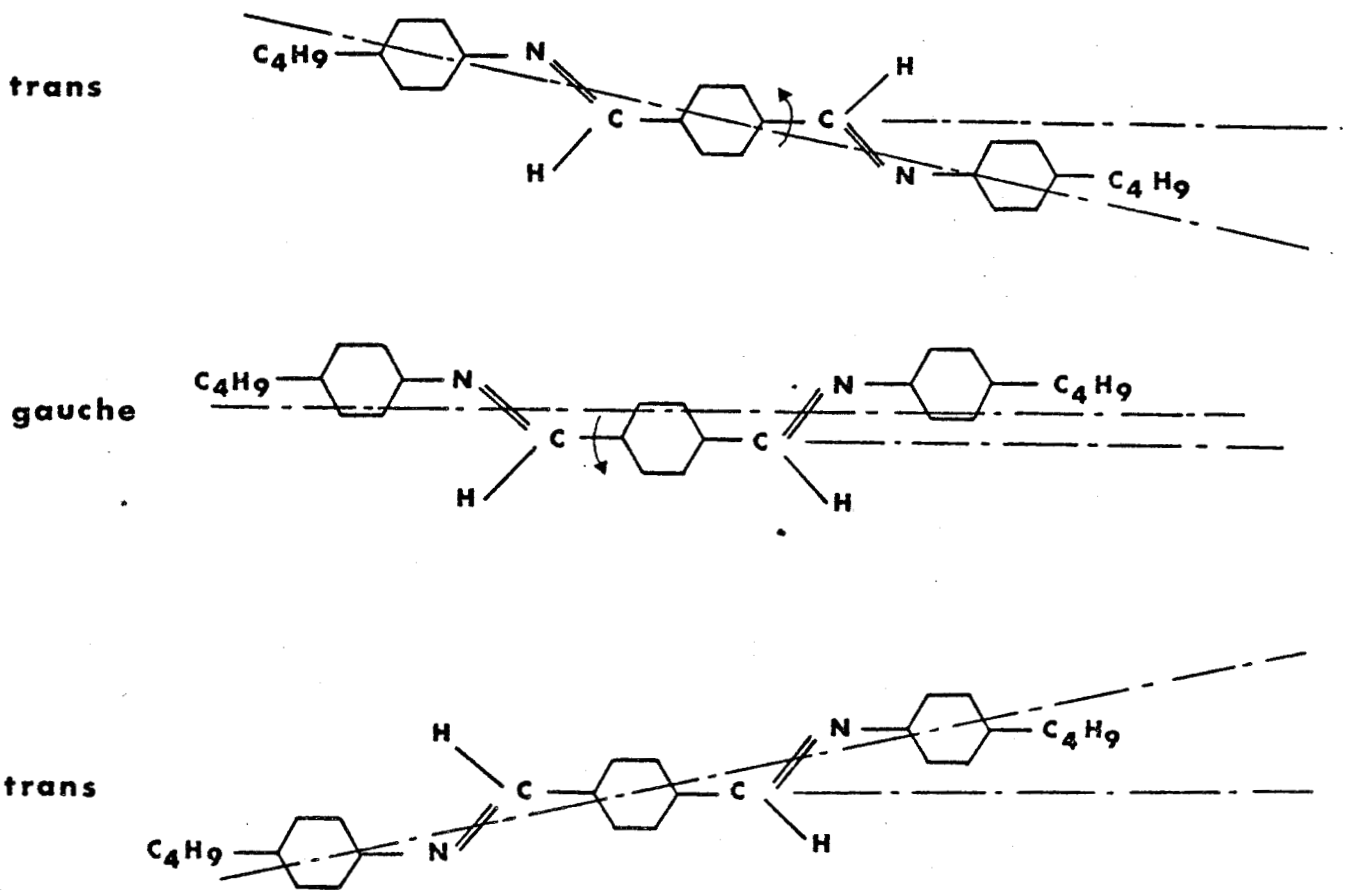


Figure 10 : Conformères "trans" plane et "gauche" plane de la molécule de TBBA.



1) Modèle de structure et hypothèses d'interaction

* Nous avons vu qu'une étude d'ordre local ne nécessite pas la distinction entre smectiques droit et incliné ; aussi, bien que la phase smectique V de TBBA soit une phase smectique B inclinée, nous supposons, que les molécules sont situées aux noeuds d'un *réseau hexagonal pur* .

* Il est bien sûr inconcevable d'envisager tous les rotamers possibles de la molécule de TBBA dont la présence a été révélée par les mesures de RMD. Nous nous sommes restreints aux deux conformations extrêmes : "*trans*" *plane rigide* et "*gauche*" *plane rigide*.

Ces deux conformères ont un encombrement latéral comparable (figure 11) (6.7 Å pour le conformère trans et 7.7 Å pour le conformère gauche) qui se manifeste, dans les deux cas, *symétriquement* de part et d'autre du grand axe moléculaire (figure 10).

Nous représenterons donc dans la suite les molécules par des *plaquettes symétriques* par rapport à l'axe moléculaire.

* L'analyse des clichés de diffusion X conduit, comme nous l'avons vu à l'existence de *six* positions d'équilibre moléculaires (figure 12 a) : c'est à dire, trois positions équivalentes par rotation de $\frac{\pi}{3}$ et leurs symétriques par rapport à l'axe \vec{b} .

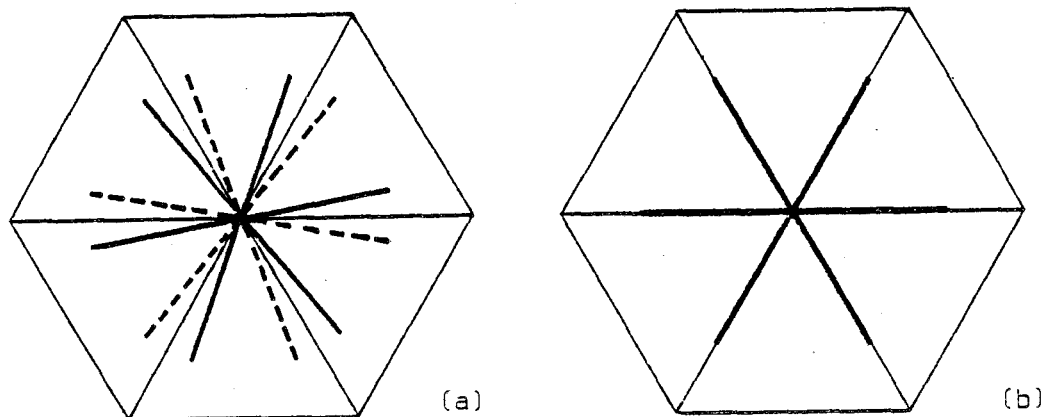
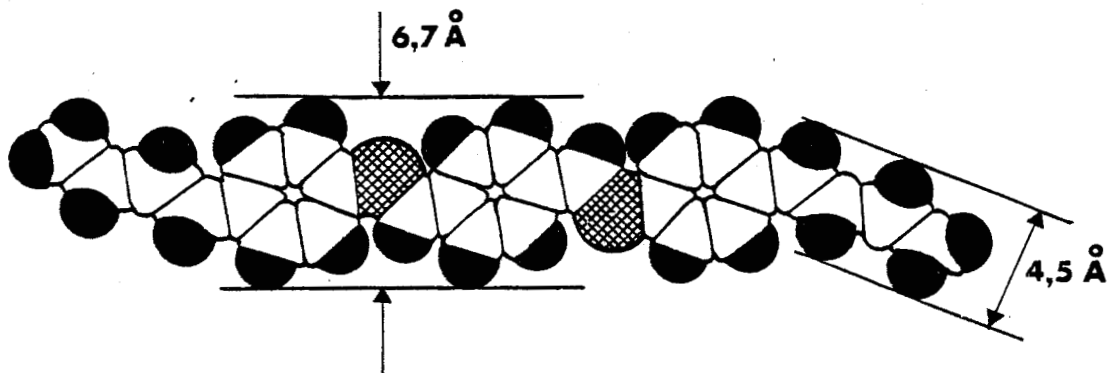


Figure 12 : Positions d'équilibre d'une molécule sur son site (schématisée par un bâtonnet)

(a) les *six* positions d'équilibre déduites des clichés X

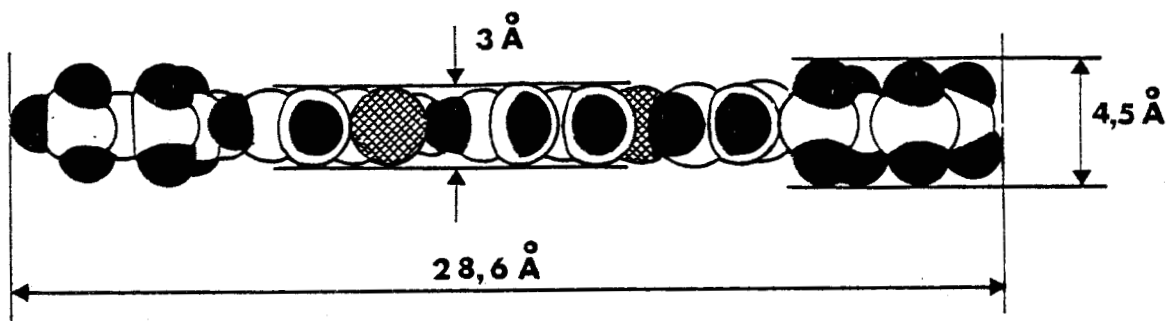
(b) les *trois* positions d'équilibre du modèle théorique ; c'est un cas particulier de (a) : les deux orientations situées de part et d'autre d'un côté hexagonal sont confondues.

"Trans"
vue de face



atomes de carbone : blancs
atomes d'azote : hachurés
atomes d'hydrogène : noirs

"Trans"
vue de profil



"Gauche"
vue de face

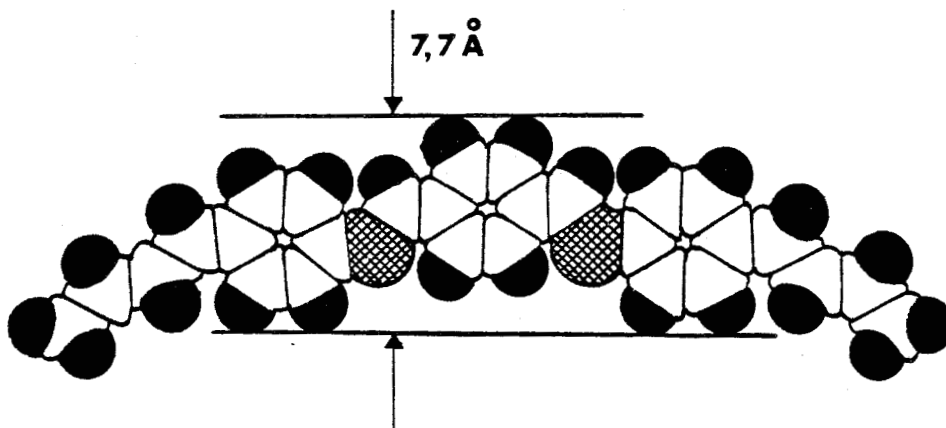


Figure 11 : Encombrement stérique des conformères "trans" plane et "gauche" plane de la molécule de TBBA.

Nous nous placerons par commodité, dans le cas particulier, représenté sur la figure (12b) qui est compatible avec la symétrie du réseau : les molécules ont trois positions d'équilibre le long des axes hexagonaux et leur mouvement de réorientation se fait donc par sauts discrets de $\frac{\pi}{3}$ entre ces positions.

* La comparaison des dimensions latérales des molécules et du paramètre du réseau (5.18 Å) montre que certaines configurations de molécules proches voisines (configuration (I)) sont quasiment interdites (figure 13).

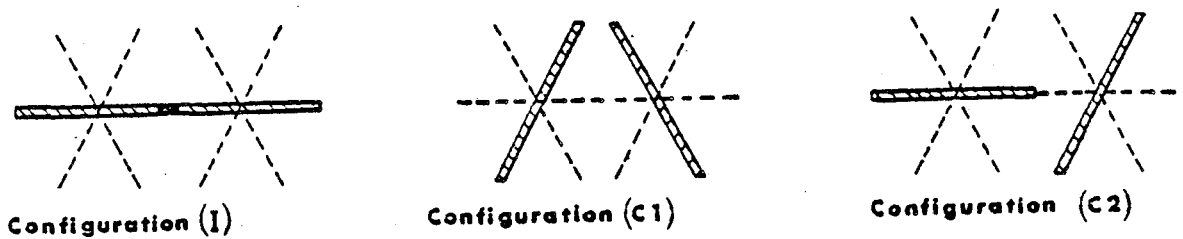


Figure 13 : Configurations relatives de 2 molécules proches voisines. Les configurations de type (C1) et (C2) sont stériquement possibles, les configurations de type (I) ne le sont pas.

Puisque nous savons que la diffusion diffuse expérimentale n'évolue pas ou peu avec la température, nous ne considérerons uniquement dans la suite que les corrélations d'origine stérique.

* Enfin, pour nous ramener à un problème d'interaction "par tout ou rien", nous ferons l'hypothèse que les configurations (I) correspondent à des énergies d'interaction infinies. Les énergies des configurations (C₁) et (C₂), très faibles devant celle de (I), seront prises égales à zéro.

2) Développement en série directe de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$

a - Expression de l'intensité diffusée

L'expression générale de l'intensité diffusée élastique cohérente est donnée par les relations (III - 5,6,7).

Le principe de son développement en série directe a été expliqué lors de l'étude de la phase plastique de CBr_4 ; aussi, nous nous contenterons ici de rappeler les étapes essentielles du calcul et de donner les relations caractéristiques de la phase smectique B de TBBA.

Le développement en série directe de $D(\vec{q})$ se présente sous une forme identique à celle donnée en (III-17) :

$$\begin{aligned}
 D(\vec{q}) = & -|\langle F \rangle|^2 \sum_{p>1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} + \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \sum_{s_1=1}^3 \sum_{s_N=1}^3 \left(\frac{1}{3}\right)^N \left\{ \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] \right. \\
 & - \frac{1}{x^2} \sum_{\langle ij \rangle}^{2N} C_{ij} C_{ji} \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] \\
 & + \frac{1}{(x^2)^2} \sum_{\langle ij \rangle \neq \langle ut \rangle}^{2N} C_{ij} C_{ji} C_{ut} C_{tu} \left[\sum_{p>1}^N F_1(s_1) F_p^*(s_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] + \dots \left. \right\}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

à la différence que le nombre s_i , qui caractérise l'état de la molécule i , prend ici trois valeurs et que le nombre de paires $\langle ij \rangle$ de molécules premières voisines est égal à $2N$ dans un réseau triangulaire plan.

La valeur de x définie en (III-10') est déterminée par la condition des graphes faibles :

$$\sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) = x - 2y = 0 \quad ; \quad \text{c'est à dire} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 2 \\ y = 1 \end{array} \right. \tag{2}$$

Le calcul des premiers ordres du développement de $D(\vec{q})$ nécessite la connaissance des identités suivantes :

$$\begin{aligned}
 & \cdot \sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) C_{ik}(s_k) = 3 B_{jk}^i = \begin{cases} -3 & \text{si } i,j,k \text{ non alignés} \\ +6 & \text{si } i,j,k \text{ alignés} \end{cases} \\
 & \cdot \sum_{s_i=1}^3 F_i(s_i) = F_T \\
 & \cdot \sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) F_r(s_r) = (3 F_{ij} - F_T) \delta_{ir} = A_{ij} \delta_{ir} \quad (3) \\
 & \cdot \sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) C_{ik}(s_i) F_i(s_i) = F_T^{-3}(F_{ij}+F_{ik}) = 3H_{jk}^i \quad \text{si } i,j,k \text{ non alignés} \\
 & \qquad \qquad \qquad = 3F_{ij} + F_T \quad \text{si } i,j,k \text{ alignés}
 \end{aligned}$$

où F_{ij} est le facteur de structure de la molécule située au site i et orientée parallèlement au côté $\langle ij \rangle$.

Après renormalisation des graphes [22], $D(\vec{q})$ peut s'écrire sous la forme condensée suivante, analogue à l'expression (III-20) :

$$D(\vec{q}) = \frac{1}{9} \sum_n \left(-\frac{1}{4}\right)^n d_n(\vec{q}) \quad (4)$$

avec :

$$\begin{aligned}
 d_1(\vec{q}) &= \sum_P^{PV(1)} A_{1p} A_{p1}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \\
 d_2(\vec{q}) &= \sum_i^{PV(1)} \sum_{p \neq 1}^{PV(i)} A_{1i} B_{1p}^i A_{pi}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (5) \\
 d_3(\vec{q}) &= \sum_i^{PV(1)} \sum_{j \neq 1}^{PV(i)} \sum_{\substack{p \neq 1 \\ \neq i}}^{PV(j)} A_{1i} B_{1j}^i B_{ip}^j A_{pj}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} + a_3(\vec{q})
 \end{aligned}$$

etc...

où une sommation donnée porte sur tous les sites premiers voisins d'un site i donné : $PV(i)$.

Pour chaque valeur de \vec{q} , le calcul de $D(\vec{q})$ se fait par ordinateur. Comme dans le cas de CBr_4 , l'algorithme a été écrit de façon à *rechercher, pour chaque ordre n, tous les chemins possibles partant du site origine 1, sans retour en arrière, ne bouclant pas à l'origine puis de calculer les poids correspondants $d_n(\vec{q})$.*

Dans un réseau hexagonal plan, les premiers graphes fermés rencontrés sont les triangles et le terme $a_3(\vec{q})$ représente les corrections qu'il faut effectuer de ce fait à l'ordre 3. Un terme analogue apparaît pour les ordres $n > 3$. Le calcul de $a_3(\vec{q})$ est donné dans l'annexe 1.

b - Carte d'isodiffusion théorique obtenue dans le plan (hko)* et comparaison avec les résultats expérimentaux

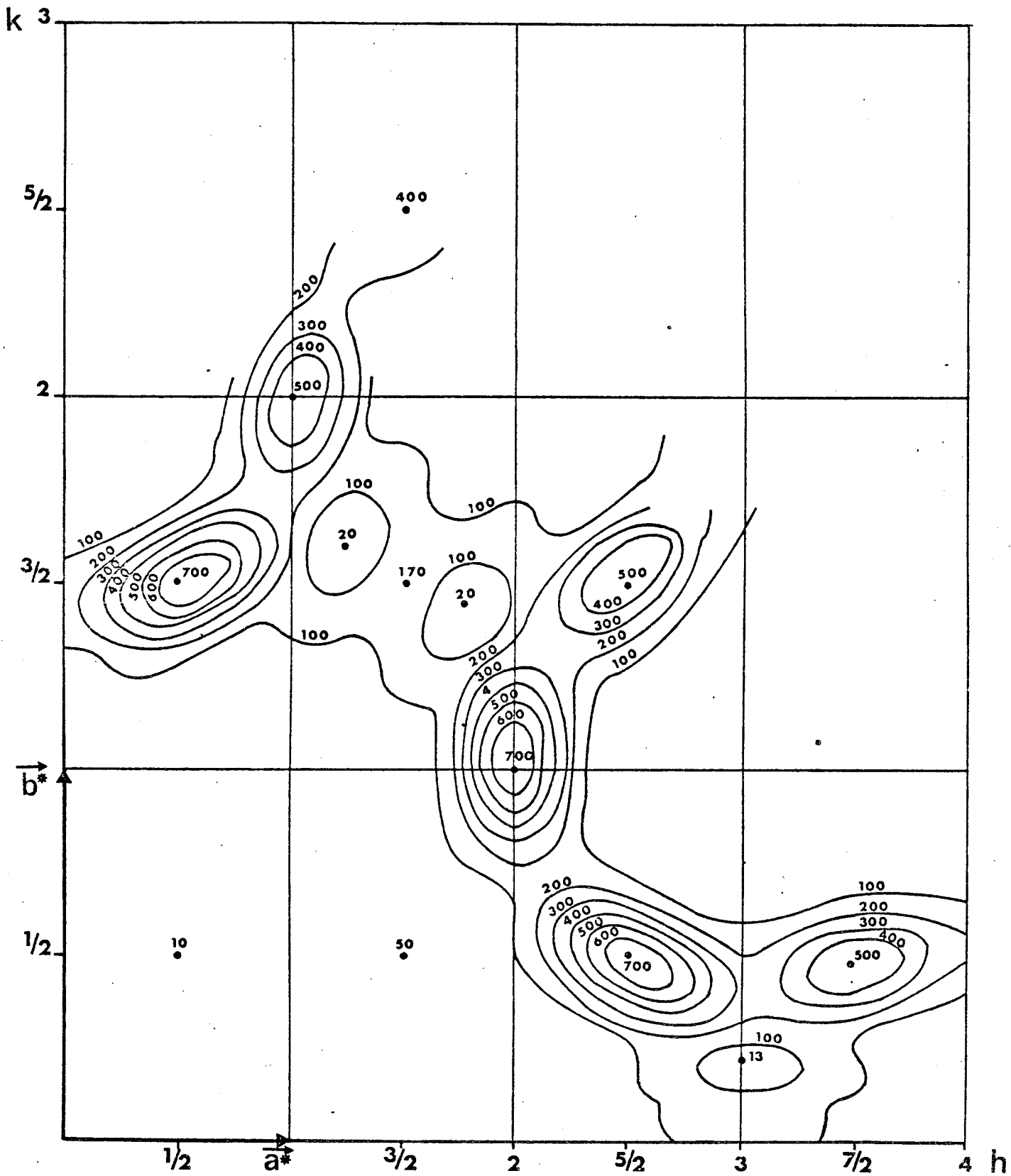
* Le calcul de $S_{diff}(\vec{q})$ a été fait pour un réseau hexagonal pur de paramètre égal à 5.1 Å et pour une molécule en conformation "trans" plane.

Dans ce cas, la longueur du bâtonnet, qui représente la projection de l'enveloppe de Van der Waals de la molécule dans les plans smectiques, est égale à 6.7 Å.

D'autre part, le facteur de forme moléculaire est réel, puisque la molécule est symétrique par rapport à son grand axe (figure 10). Celui-ci a été calculé en ne prenant en compte que les atomes de carbone ou plus exactement leurs projections sur le plan smectique ; nous avons, dans un premier temps, négligé les vibrations thermiques.

La figure 14 représente la carte d'isodiffusion calculée dans un quart du plan (hko)*. Nous devons tout de suite signaler que $S_{diff}(\vec{q})$ a été également calculé pour une molécule en conformation "gauche" plane et que la carte d'isodiffusion ainsi obtenue est identique à celle représentée sur la figure 14.

Les valeurs des contours d'intensité indiquées sur la carte, correspondent à un développement en série de $D(\vec{q})$ tronqué à l'ordre 5. Ceci se justifie par la bonne convergence de la série dans tout le plan (hko)* sauf sur les points de maximum où la série ne converge



BUS
LILLE

Figure 14 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(hko)^*$ par la méthode du développement en série directe (sans Debye-Waller).

pas. En ces points, le comportement exact de l'intensité diffusée n'est pas connu et la valeur indiquée n'est pas la vraie valeur théorique.

La carte d'isodiffusion théorique se caractérise essentiellement par la présence de :

. trois taches de diffusion intenses, de même intensité, situées en $|\vec{q}| = 1.882 \text{ \AA}^{-1}$: (210), (1/2 3/2 0) et (5/2 1/2 0).

. trois taches de diffusion légèrement moins intenses, de même intensité entre elles, situées en $|\vec{q}| = 2.565 \text{ \AA}^{-1}$: (120), (5/2 3/2 0) et (7/2 1/2 0).

* La comparaison des figures 14 et 15 montre qu'il y a un bon accord d'ensemble entre la carte d'isodiffusion théorique et le cliché expérimental.

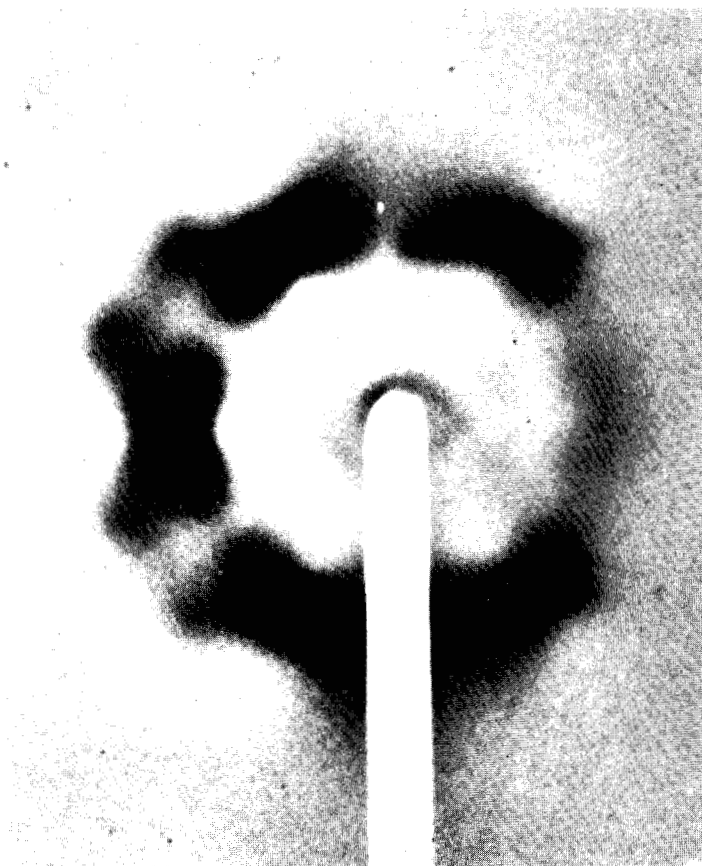


Figure 15 : Diagramme de rayons X de la phase smectique B de TBBA
(118°C)

Les trois taches les plus intenses en $|\vec{q}| = 1.882 \text{ \AA}^{-1}$ sont localisées exactement aux mêmes endroits que les taches expérimentales.

Les trois taches théoriques, légèrement moins intenses en $|\vec{q}| = 2.565 \text{ \AA}^{-1}$, n'apparaissent pas ou faiblement sur les clichés X ; elles sont en fait très affaiblies par l'agitation thermique.

Nous avons pu vérifier, en affectant au facteur de forme moléculaire les facteurs Debye-Waller de translation et de libration isotropes, que l'agitation thermique avait peu d'effet sur la structuration de la diffusion diffuse : la localisation et la largeur des taches diffuses restent inchangées. Par contre, la valeur de l'intensité diminue lorsque $|\vec{q}|$ augmente, ce qui conduit effectivement à une atténuation des taches (120), (5/2, 3/2, 0) et (7/2, 1/2, 0). La figure 16 représente la carte d'isodiffusion calculée dans le plan (hko)* en utilisant le facteur Debye-Waller de translation isotrope mesuré : $\langle u_x^2 \rangle = 0.15 \text{ \AA}^2$ [6] et un facteur Debye-Waller de libration isotrope arbitraire : $\langle \omega_x^2 \rangle = 0.05 \text{ rad}^2$.

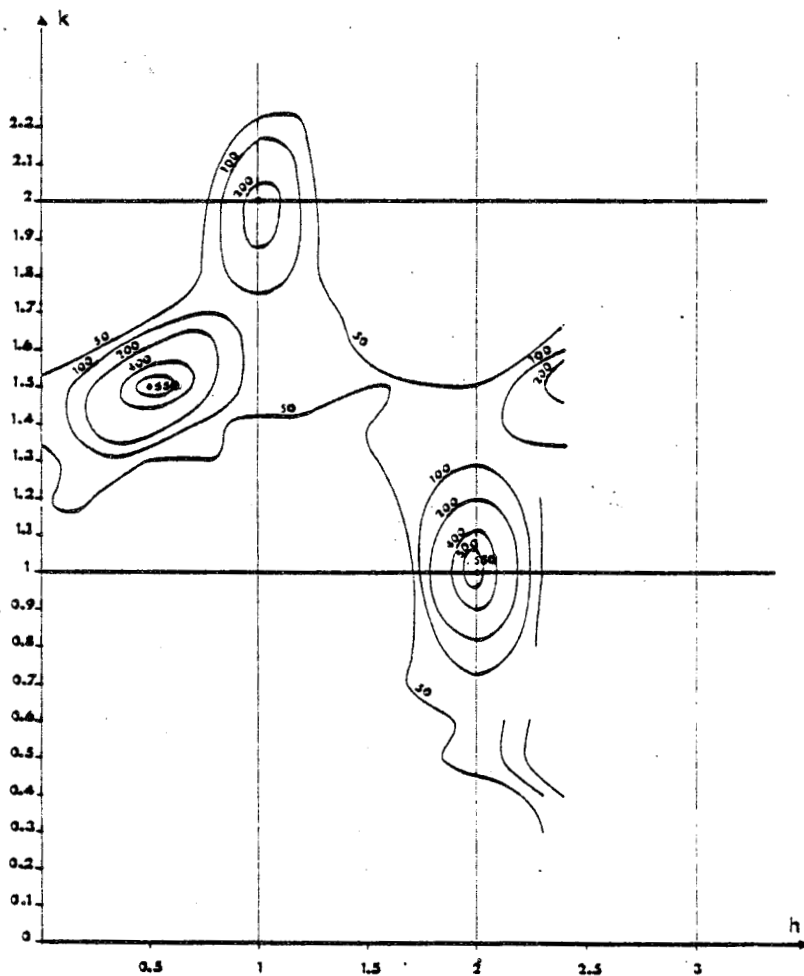


Figure 16 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan (hko)* par la méthode de développement en série directe (avec Debye-Waller).

Les taches diffuses théoriques sont *anisotropes*, de forme *ellipsoïdale*. Comme le montre la figure 15, il est difficile à partir des clichés X de tirer des renseignements précis sur la forme des taches diffuses.

Des expériences de diffusion neutronique élastique [14], réalisées dans le plan $(hko)^*$, montrent que les taches diffuses expérimentales se présentent elles aussi sous forme d'*ellipses* (figure 17) ; on peut cependant remarquer que leur grand axe est légèrement incliné par rapport à celui des taches théoriques : cette inclinaison serait due, d'après F. Moussa [14], à la présence de deux monocristaux légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre dans l'échantillon de TBBA utilisé pour l'expérience.

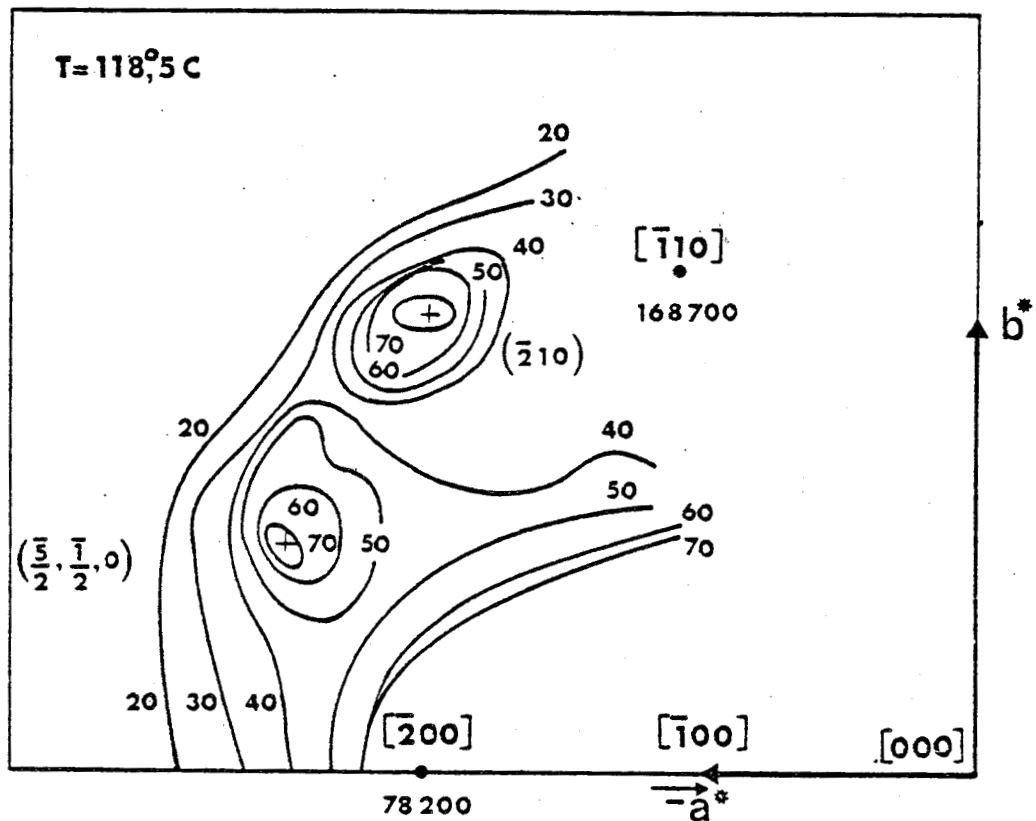


Figure 17 : Carte d'isodiffusion mesurée dans le plan $(hko)^*$ par diffusion élastique des neutrons [14].

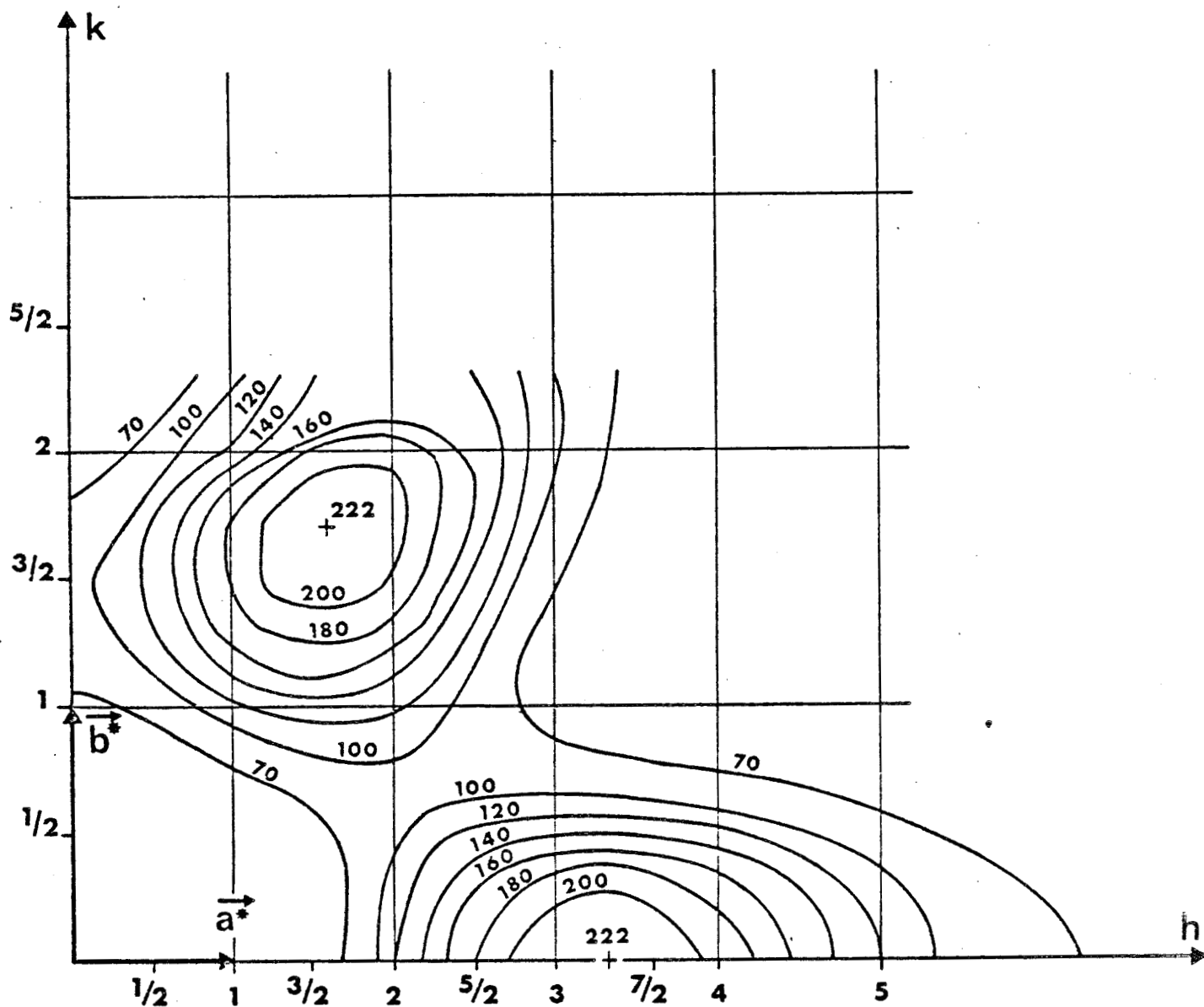


Figure 18 : Diffusion diffuse ($C(\vec{q})$) calculée dans l'hypothèse du seul désordre orientationnel.



La taille des domaines corrélés, qui est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des taches diffuses [6], ne peut pas être déterminée à partir des cartes d'isodiffusion obtenues, puisque la valeur des maximums d'intensité n'est pas connue ; toute comparaison avec les valeurs mesurées expérimentalement [1] se révèle donc ici impossible.

Quoiqu'il en soit, on peut dire que nos hypothèses de structure et d'interaction permettent de rendre compte, dans l'ensemble, de la répartition spatiale de la diffusion diffuse mesurée. Si on compare la figure 13 et la figure 18 qui représente la diffusion diffuse créée par le désordre orientationnel seul dans le plan $(hko)^*$, il apparaît clairement que les corrélations d'origine stérique sont responsables à la fois de la localisation et de la répartition de l'intensité diffusée.

Reste maintenant à connaître le comportement exact de la diffusion diffuse au voisinage des zones de maximum et à savoir en particulier si le caractère très restrictif de nos hypothèses conduit ou non à des singularités de l'intensité diffusée. La méthode de développement en série directe de l'intensité, se révélant inadéquate pour l'analyse de la diffusion près des points de maximum, nous allons calculer, comme dans le cas de CBr_4 , la diffusion diffuse par la méthode de perturbation décrite dans le chapitre II.

3) Calcul de l'intensité diffuse élastique par la méthode de perturbation

Le calcul de la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ et donc de l'intensité diffusée $S_{diff}(\vec{q})$ par la méthode de perturbation a été mené dans le cadre du modèle de structure et des hypothèses d'interaction décrits dans le paragraphe 1).

Le principe de la méthode de perturbation ayant déjà été exposé dans le chapitre II et lors de l'étude de CBr_4 (chapitre III) nous nous contenterons, ici, après avoir signalé quelques traits carac-

téristiques de la phase smectique B, de donner les étapes essentielles du calcul.

. Dans les plans smectiques le réseau est hexagonal, on choisit donc un "cluster" de sept molécules : une molécule centrale entourée de ses six premières voisines (figure 19)

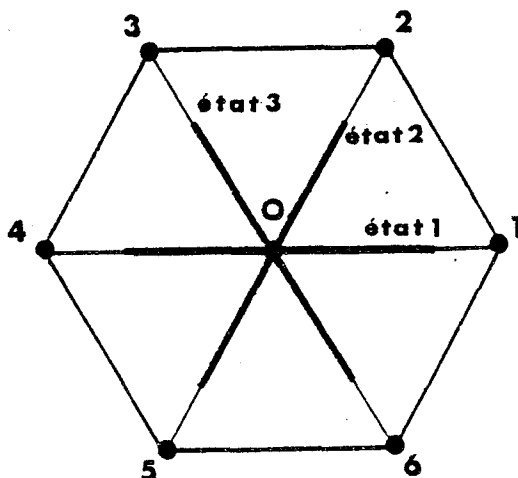


Figure 19 : Le "cluster" de sept molécules et les trois états orientationnels d'une molécule sur son site.

. Comme c'est le cas dans CBr_4 , le réseau est compact : il faut donc prendre en compte les interactions entre les molécules premières voisines du *pourtour* du "cluster".

. A l'équilibre, en chaque site du pourtour, les trois états orientationnels moléculaires ne sont pas équivalents ; par raison de symétrie, il faut distinguer deux cas :

- i- la molécule "pointe" vers le centre du "cluster" : état d'activité fictive b
- ii- la molécule ne "pointe" pas vers le centre du "cluster" : état d'activité fictive t.

. Contrairement au cas de CBr_4 , le nombre moins important de molécules (7) et le nombre moins important d'orientations moléculaires (3) ne rend pas nécessaire l'emploi de l'ordinateur pour la détermination des propriétés d'équilibre du "cluster".

a - Propriétés d'équilibre du cluster

Après avoir écarté toutes les configurations *impossibles* du "cluster" du fait des répulsions *stériques* entre molécules premières voisines, le calcul de la fonction de partition du "cluster" à l'équilibre, définie en (II-15), conduit à l'expression suivante :

$$z_0^c = 6t^2(t^4 + 12t^3b + 22t^2b^2 + 12tb^3 + 2b^4) \quad (6)$$

Les valeurs de t et b sont déterminées en écrivant l'invariance par translation des taux d'occupation moyens en chaque site (II-17) :

$$\begin{aligned} \langle \mu_\ell^i \rangle &= \langle \mu_\ell^o \rangle = \frac{1}{3} & \forall i &= 1,6 \\ & & \forall \ell &= 1,3 \end{aligned} \quad (7)$$

Par définition on a :

$$\begin{aligned} \langle \mu_i^i \rangle &= \langle \mu_i^{i+3} \rangle = \frac{b}{6} \frac{\partial \text{Log } z_0^c}{\partial b} & \forall i &= 1,3 \\ \langle \mu_\ell^i \rangle &= \frac{t}{6} \frac{\partial \text{Log } z_0^c}{\partial t} & \forall \ell &= 1,3 \\ & & \forall i &= 1,6 \\ & & i &\neq \ell \\ & & &\neq \ell+3 \end{aligned} \quad (8)$$

En tenant compte des relations (6) et (7), ces deux équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{t}{z_0^c} (6b^5 + 4b^4t + 36b^3t^2 + 88b^2t^3 + 60bt^4) &= \frac{1}{3} \\ \frac{bt^2}{z_0^c} (8b^3 + 36b^2t + 44bt^2 + 12t^3) &= \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (9)$$

Ces équations sont vérifiées si : $t = 1.057 b$ (10)

Les propriétés d'équilibre sont désormais connues ; en particulier, la fonction de partition "du cluster" à l'équilibre est égale à : $Z_0^c = 366$ (sans effets stériques, elle serait égale à $(3)^7$).

b - Obtention des "équations aux différences" et de $\bar{\chi}(\vec{q})$

Le calcul de la fonction de partition du "cluster" perturbé Z^c et des variations des taux d'occupation moyens $\delta\langle\mu_\ell^0\rangle$ au centre et $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ sur le pourtour a été fait *par ordinateur*. Nous ne décrivons pas ici l'algorithme utilisé, car il est identique à celui de CBr_4 à quelques détails près (chapitre III-C) :

. on entre en données les incompatibilités *stériques* (configurations de type (I), figure 13) qui existent dans le "cluster" de *sept* molécules.

. l'ordinateur décompte les configurations *réalisables* du "cluster" en balayant les *trois* états moléculaires possibles en chacun des *sept* sites.

. les expressions de $\delta\langle\mu_\ell^0\rangle$ (III-35) et de $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ (III-43), qui, dans le cas de CBr_4 , dépendent de *deux* activités fictives d'équilibre α et β (la troisième activité γ étant prise égale à 1), ne sont fonction ici que d'*une seule* activité fictive t (l'activité b étant prise égale à 1). En conséquence, les "compteurs" tels que $N(x,y)$ (III-29) ou $R_{\ell k}^0(\theta^i, \eta^i)$ (III-30), qui interviennent dans l'algorithme de CBr_4 , se réduisent ici à des "compteurs" d'une seule variable $N(x)$ et $R_{\ell k}^0(\theta^i)$.

Lorsque l'ordinateur a envisagé toutes les configurations *possibles* du "cluster", la valeur des différents "compteurs" est connue.

On connaît alors les *deux* équations indépendantes reliant les $\delta\langle\mu_\ell^0\rangle$ aux variations ε_ℓ^0 et ε_k^i des activités orientationnelles de la molécule centrale et des molécules du pourtour, ainsi que les *douze* équations indépendantes reliant les $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ aux ε_ℓ^0 et ε_k^i . (relations (III-35) et (III-43)).

L'établissement d'"équations aux différences", analogues à celles données par la relation (III-55), nécessite l'utilisation d'activités fictives *relatives* pour les molécules du pourtour ; nous avons pris comme état de référence, en chaque site du pourtour, l'état dans lequel la molécule "pointe" vers le centre du "cluster" ; dans ce cas, les variations des activités fictives relatives sont, d'après la relation (II-35), égales à :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_m^{',j} &= \varepsilon_m^j - t \varepsilon_j^j & \forall j &= 1,3 \\ \varepsilon_m^{',j+3} &= \varepsilon_m^{j+3} - t \varepsilon_j^{j+3} & \forall m &= 1,3 \end{aligned} \right\} m \neq j \quad (11)$$

Le remplacement des ε_k^i en fonction des $\varepsilon_k^{',i}$ dans les expressions des $\delta\langle\mu_\ell^0\rangle$ et des $\delta\langle\mu_m^j\rangle$ conduit alors à des relations du même type que les relations (III-54) :

$$\begin{aligned} \delta\langle\vec{\mu}^0\rangle &= \vec{r}^0 \cdot \vec{\varepsilon}^0 + \vec{Y}^0 \cdot \varepsilon' \\ \delta\langle\vec{\mu}\rangle &= \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon}^0 + \vec{Y} \cdot \vec{\varepsilon}' \end{aligned} \quad (12)$$

Les valeurs numériques des matrices $\vec{r}^0, \vec{r}, \vec{Y}^0, \vec{Y}$ sont données dans le tableau 1.

Le système des deux "équations aux différences" est obtenu après élimination de $\vec{\varepsilon}'$, il s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta\langle\mu_1^0\rangle &= 0.058 (2\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 - \varepsilon_3^0) + 0.326 [\delta\langle\mu_2^1\rangle + \delta\langle\mu_2^4\rangle + \delta\langle\mu_3^1\rangle + \delta\langle\mu_3^4\rangle] \\ &- 0.180 [\delta\langle\mu_1^2\rangle + \delta\langle\mu_1^5\rangle + \delta\langle\mu_1^3\rangle + \delta\langle\mu_1^6\rangle] \\ &- 0.145 [\delta\langle\mu_3^2\rangle + \delta\langle\mu_3^5\rangle + \delta\langle\mu_2^3\rangle + \delta\langle\mu_2^6\rangle] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \delta\langle\mu_2^0\rangle &= 0.058 [-\varepsilon_1^0 + 2\varepsilon_2^0 - \varepsilon_3^0] + 0.326 [\delta\langle\mu_1^2\rangle + \delta\langle\mu_1^5\rangle + \delta\langle\mu_3^2\rangle + \delta\langle\mu_3^5\rangle] \\ &- 0.180 [\delta\langle\mu_2^1\rangle + \delta\langle\mu_2^4\rangle + \delta\langle\mu_2^3\rangle + \delta\langle\mu_2^6\rangle] \\ &- 0.145 [\delta\langle\mu_3^1\rangle + \delta\langle\mu_3^4\rangle + \delta\langle\mu_1^3\rangle + \delta\langle\mu_1^6\rangle] \end{aligned} \quad (14)$$

Après transformation de Fourier, ces équations prennent la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 & \{ 1 + 0.360 [\cos \vec{q} \cdot \vec{R}_2 + \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_3] \} \delta \langle \mu_1(\vec{q}) \rangle \\
 & - \{ 0.652 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_1 - 0.290 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_3 \} \delta \langle \mu_2(\vec{q}) \rangle \\
 & - \{ 0.652 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_1 - 0.290 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_2 \} \delta \langle \mu_3(\vec{q}) \rangle \\
 & = 0.058 [2\varepsilon_1^0(\vec{q}) - \varepsilon_2^0(\vec{q}) - \varepsilon_3^0(\vec{q})] \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \{ 0.0652 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_2 - 0.290 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_1 \} \delta \langle \mu_1(\vec{q}) \rangle \\
 & + \{ 1 + 0.360 [\cos \vec{q} \cdot \vec{R}_1 + \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_3] \} \delta \langle \mu_2(\vec{q}) \rangle \\
 & - \{ 0.0652 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_2 - 0.290 \times \cos \vec{q} \cdot \vec{R}_3 \} \delta \langle \mu_3(\vec{q}) \rangle \\
 & = 0.058 [-\varepsilon_1^0(\vec{q}) + 2\varepsilon_2^0(\vec{q}) - \varepsilon_3^0(\vec{q})] \quad (16)
 \end{aligned}$$

où $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ sont les vecteurs joignant la molécule centrale aux molécules 1,2,3 du pourtour.

Si, en plus de ces équations, on tient compte de la relation $\sum_{\ell=1}^3 \delta \langle \mu_{\ell}(\vec{q}) \rangle = 0$, on obtient alors un système de trois équations, reliant les $\delta \langle \mu_{\ell}(\vec{q}) \rangle$ aux $\varepsilon_{\ell}^0(\vec{q})$, analogue à celui donné en (III-59) et la matrice susceptibilité statique (3x3) $\overline{\chi}(\vec{q})$ est calculée par ordinateur pour chaque vecteur \vec{q} à partir de la relation (III-60).

c - Calcul de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ et discussion

La molécule "trans" plane étant symétrique par rapport à son grand axe, les composantes f_1, f_2, f_3 du vecteur de diffusion \vec{f} , défini au chapitre II, sont réelles. La matrice de diffusion s'écrit donc :

$$\overline{\mathbb{F}} = \begin{pmatrix} f_1^2 & f_1 f_2 & f_1 f_3 \\ f_2 f_1 & f_2^2 & f_2 f_3 \\ f_3 f_1 & f_3 f_2 & f_3^2 \end{pmatrix} \quad (17)$$

et l'intensité diffusée est donnée par :

$$\frac{S_{\text{diff}}(\vec{q})}{N} = f_1^2 X_{11} + f_2^2 X_{22} + f_3^2 X_{33} + 2f_1 f_2 X_{12} + 2f_1 f_3 X_{13} + 2f_2 f_3 X_{23} \quad (18)$$

La carte d'isodiffusion a été calculée dans le plan (hko)^{*} en ne tenant pas compte de l'agitation thermique (figure 20).

. Elle confirme la présence de *trois taches diffuses* en (210), (5/2, 1/2, 0) et (1/2, 3/2, 0), de forme *ellipsoïdale*, se superposant exactement aux taches expérimentales.

Contrairement à ce qui est observé sur les clichés X de TBBA, où la tache (210) est généralement plus fine que les deux autres, les trois taches diffuses théoriques sont de *taille identique* ; ceci est normal puisque notre modèle de structure s'appuie sur l'hypothèse d'un réseau hexagonal *pur* et correspond donc en fait à un smectique B droit pour lequel les trois taches sont équivalentes.

. On peut constater, de plus, que l'intensité diffusée *ne diverge pas* sur les trois points de maximum. L'intensité de ces maximums étant connue exactement, il est possible ici de déterminer *la taille des domaines corrélés* à partir de la carte d'isodiffusion théorique.

La mesure de la largeur des taches diffuses parallèlement et perpendiculairement à leur grand axe permet de déterminer la taille des domaines le long de ces deux directions respectives : 20 Å et 40 Å environ. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Ces dernières ont été déterminées par mesure microdensitométrique [1] : la taille des domaines reliés aux taches d'indices demi-entiers est de l'ordre de 20 Å quelque soit la température, celle des domaines reliés à la tache (210) varie de 20 Å à 50 Å quand la température décroît.

Ces résultats montrent que le modèle de structure à trois orientations *discrètes* et que les hypothèses de répulsions stériques *strictes*,

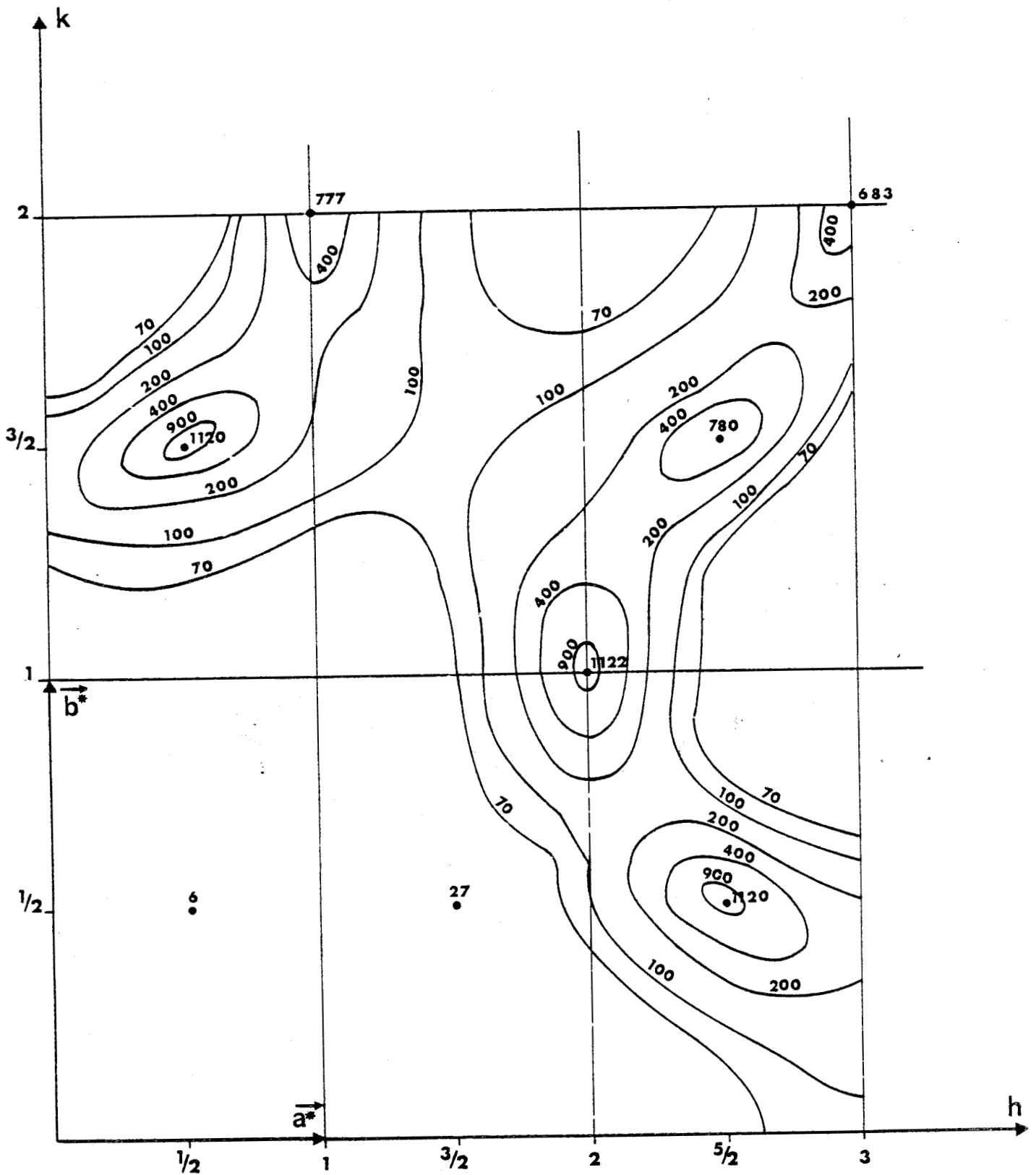


Figure 20 : Carte d'isodiffusion dans le plan $(hko)^*$ obtenue par la méthode de perturbation (sans Debye-Waller).



décrits dans le paragraphe 1, sont certainement proches de la réalité puisque, malgré leur caractère *très restrictif*, ils ne conduisent pas à des *singularités* de la diffusion et puisqu'ils permettent de rendre compte des traits essentiels de la diffusion diffuse expérimentale.

La non-convergence du développement en série de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ près des points d'intensité maximum semble indiquer, comme dans le cas de CBr_4 , que les corrélations, créées par les répulsions stériques dans les plans smectiques, sont de *portée relativement longue*.

En ce qui concerne la méthode de perturbation et son niveau d'approximation, on peut remarquer que, *si on néglige les interactions stériques entre les molécules premières voisines du pourtour du "cluster"*, la répartition de la diffusion diffuse calculée dans le plan $(hko)^*$ est totalement différente.

En effet, le problème se ramène alors au modèle à trois orientations perpendiculaires dans un réseau cubique simple que nous avons traité dans le chapitre II : il suffit de faire la correspondance $h \rightarrow h$, $k \rightarrow \frac{h+k}{2}$, $l \rightarrow \frac{-h+k}{2}$ dans les expressions de $\bar{\chi}(\vec{q})$ et $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ données en (II-41) et (II-45).

La susceptibilité statique et la diffusion diffuse présentent alors des *singularités* en tous les points du réseau réciproque tels que :

- . h et k demi-entiers
- . h et k entiers de parité mixte

Aussi, la non-prise en compte des interactions stériques entre les molécules premières voisines du pourtour du "cluster" conduit d'une part à l'existence de *singularités* de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ aux points (210) , $(5/2, 1/2, 0)$ et $(1/2, 3/2, 0)$ et d'autre part à l'existence de *pics* de diffusion *infinis* en des points du réseau réciproque où il n'y a pas, dans la réalité, de taches diffuses.

On vérifie bien ici que la méthode de Bethe est *inadéquate* pour traiter les phénomènes ordre-désordre dans les cristaux *compacts* et qu'il est nécessaire de prendre en compte *toutes* les interactions entre molécules premières voisines dans le "cluster".

4) Etude de la diffusion diffuse créée par des effets stériques relâchés.

Le modèle de structure à trois orientations *discrètes* que nous avons choisi pour décrire le désordre orientationnel des molécules est, bien sûr, une représentation schématique de la réalité.

En fait, les puits de potentiel des molécules, bien que prononcés, ont une *largeur non-négligeable* de sorte que la densité de probabilité d'orientation $P(\Omega)$ d'une molécule sur son site a approximativement l'allure suivante :

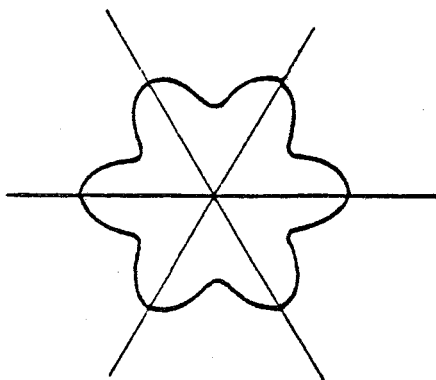


Figure 21 : $P(\Omega)$

De même, l'hypothèse, selon laquelle certaines configurations relatives de molécules premières voisines sont *totalement incompatibles*, s'écarte, elle aussi, de la réalité essentiellement pour deux raisons.

Nous avons, d'une part, supposé qu'une configuration de type (I) (deux molécules premières voisines se recouvrent : fig. 12) correspondait à une énergie de répulsion infinie. En fait, la surface de

recouvrement des molécules est généralement petite devant les dimensions de la molécule et l'énergie de répulsion correspondante, tout en étant très grande, reste finie : les effets stériques sont *relâchés*.

Le relâchement de l'encombrement stérique peut avoir aussi une autre origine : dans le modèle de structure *réel* les puits de potentiel ont une largeur non nulle. On voit alors, sur la figure ci-dessous, que parmi les configurations impossibles (I) du modèle à trois orientations discrètes certaines de ces configurations sont en fait permises.



Figure 22 : Configuration instantanée possible de 2 molécules proches voisines (bâtonnets en traits pleins). Chaque molécule oscille autour de sa position d'équilibre dans un domaine angulaire représenté par les zones hachurées.

La prise en compte du modèle de structure *réel* et de l'encombrement stérique *relâché* dans le calcul de la diffusion diffuse $S_{\text{diff}}(\vec{q})$ ne présente pas de difficulté de principe.

Il suffit, dans l'expression de $S_{\text{diff}}(\vec{q})$, de remplacer d'une part les sommations discrètes sur les états par des intégrales continues sur les orientations Ω_i des molécules et d'autre part de remplacer la fonction de compatibilité $A(s_i, s_j)$ définie en (III-9) ou $A(\mu_{\ell}^i, \mu_k^j)$

définie en (III-22) par une fonction de compatibilité $A(\Omega_i, \Omega_j)$ dépendant des orientations Ω_i et Ω_j des molécules proches voisines.

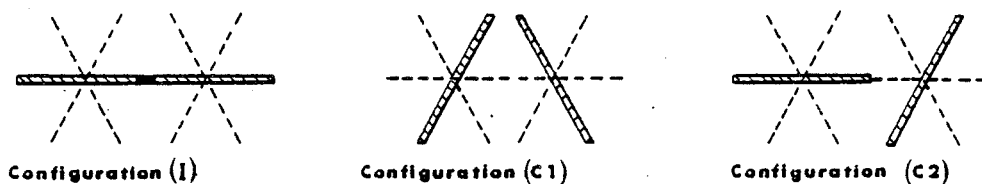
Un tel calcul de la diffusion diffuse se révèle malheureusement impossible dans la mesure où la densité de probabilité d'orientation $P(\Omega)$, qui définit le modèle de structure, n'a pu être déterminée expérimentalement.

C'est pourquoi, nous avons choisi de traiter le relâchement de l'encombrement stérique de façon *phénoménologique* en introduisant un paramètre de relâchement λ .

Comme nous allons le montrer dans ce qui suit, la méthode des graphes faibles est une méthode suffisamment "flexible" pour prendre en compte ce relâchement et pour permettre d'obtenir un développement en série directe de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$ en graphes connectés.

a - Méthode

On assigne maintenant à la configuration I une énergie non infinie 2ω . Les énergies des configurations C_1 et C_2 , petites devant 2ω , sont toujours prises égales à zéro.



La fonction de compatibilité $A(s_i, s_j)$ est alors définie comme suit :

$$\begin{aligned}
 A(s_i, s_j) &= e^{-2\beta\omega} && \text{pour la configuration (I)} \\
 &= 1 && \text{pour les configurations (C}_1\text{) et (C}_2\text{)}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Par analogie avec les problèmes de "tout ou rien" on écrit $A(s_i, s_j)$ sous la forme suivante [23,24] :

$$A(s_i, s_j) = \frac{x^2 - \lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{\phi(s_i, s_j)} \quad (20)$$

où λ est un paramètre *phénoménologique de relâchement*, compris entre 0 et 1, pouvant être relié à ω .

. les coefficients $C_{ij}(s_i)$ sont définis de la même façon qu'en (III-10') :

$$\begin{aligned} C_{ij}(s_i) &= + x \text{ si la molécule } i, \text{ dans l'état } s_i (=1,2,3), \text{ occupe la} \\ &\quad \text{liaison } \langle ij \rangle \\ &= - y \text{ sinon} \end{aligned} \quad (21)$$

. la condition des graphes faibles, donnée par la relation (2), impose :
 $x = 2y$

. les coefficients de normalisation $\phi(s_i, s_j)$, destinés à rendre les équations (19), (20) et (21) compatibles, sont égaux à :

$$\begin{aligned} \phi(I) &= (x^2 - \lambda x^2) e^{2\beta\omega} \\ \phi(C1) &= x^2 - \lambda y^2 \\ \phi(C2) &= x^2 + \lambda xy \end{aligned} \quad (22)$$

D'après la relation (III-8), la fonction de partition du cristal Z^N s'écrit :

$$Z^N = \frac{1}{(x^2 + \lambda xy)^{2N} (x^2 - \lambda y^2)^N} \sum_{s_1=1}^3 \dots \sum_{s_N=1}^3 \frac{(x^2 + \lambda xy)^{2N\gamma} e^{-2\beta N\gamma}}{\left[(x^2 - \lambda x^2) (x^2 - \lambda y^2) \right]^{N\gamma}} \prod'_{\langle ij \rangle} (x^2 - \lambda C_{ij} C_{ji}) \quad (23)$$

où les sommations portent sur tous les états possibles en chaque site du cristal et où $N\gamma$ représente, pour une configuration donnée du cristal, le nombre de paires de molécules premières voisines en configuration (I).

La relation (23) est vraie quelque soit la valeur de λ ; la valeur de Z^N ne dépendant pas explicitement de $N\gamma$, on choisit λ arbitrairement de façon à éliminer le terme dépendant de $N\gamma$:

$$\frac{(x^2 + \lambda xy)^2}{(x^2 - \lambda x^2)(x^2 - \lambda y^2)} = e^{2\beta\omega} \quad (24)$$

Cette équation relie de façon *univoque* le paramètre λ à l'énergie ω ; les interactions stériques strictes correspondent à $\omega = \infty$ et $\lambda = 1$.

Il est alors possible de développer Z^N suivant les puissances successives de $(\lambda C_{ij} C_{ji})$. La condition des graphes faibles (2) étant imposée, Z^N s'écrit, comme dans le cas des effets stériques stricts (III-14), sous forme d'un développement en série de graphes *fermés* :

$$Z^N = Z_0^N \left(1 + \sum_e \lambda^e \sum_{N_{G_e}} N_{G_e} W_{G_e} \right) \quad (25)$$

où G_e caractérise la famille de N_{G_e} graphes *fermés* de e côtés et de même poids W_{G_e} et où $Z_0^N = \frac{(x^2)^{3N}}{(x^2 + \lambda xy)^{2N} (x^2 - \lambda y^2)^N}$ (26)

Le développement de Z^N fait apparaître les puissances successives de λ ; il en est de même pour le développement en série *directe* de la diffusion diffuse obtenue à partir des relations (III-5), (III-7) et (III-16).

$$\frac{S_{\text{diff}}(\vec{q})}{N} = \langle |F|^2 \rangle - \langle F \rangle^2 + D(\vec{q}) \quad (27)$$

où :

$$D(\vec{q}) = -\langle |F|^2 \rangle^2 \sum_{p>1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} + \left(\frac{3\Omega}{Z}\right)^N \sum_{S_1=1}^3 \dots \sum_{S_N=1}^3 \left(\frac{1}{3}\right)^N \left[\sum_{p>1}^N F_1(S_1) F_p^*(S_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] \quad (28)$$

$$- \frac{\lambda}{x^2} \sum_{\langle ij \rangle}^{2N} C_{ij} C_{ji} \left[\sum_{p>1}^N F_1(S_1) F_p^*(S_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] + \left(\frac{\lambda}{x^2}\right)^2 \sum_{\langle ij \rangle \neq \langle ut \rangle}^{2N} C_{ij} C_{ji} C_{ut} C_{tu} \left[\sum_{p>1}^N F_1(S_1) F_p^*(S_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \right] + \dots \left\{ \right.$$

On remarque immédiatement la grande analogie qui existe entre les relations (28) et (1) : il suffit de remplacer $1/x^2$ en λ/x^2 .

Le calcul par ordinateur des différents ordres du développement de $D(\vec{q})$, c'est à dire la recherche et le décompte des graphes *connectés* de même poids, s'effectue de la même façon que dans le cas des effets stériques stricts.

b - Résultats et discussion

On a fait varier λ de 0 à 1 et calculé, pour chaque valeur de λ , la diffusion diffuse, non affectée par l'agitation thermique, dans le plan $(hko)^*$.

. pour $\lambda < 0.5$ (c'est à dire $2\omega < 1.27$ kT) la carte d'isodiffusion théorique est en total désaccord avec les clichés X expérimentaux : les maximums de diffusion théoriques sont relativement *faibles* et ne sont pas localisés aux mêmes endroits que les taches diffuses expérimentales (figure 23).

. dès que $\lambda \geq 0.6$ ($2\omega \geq 1.6$ kT) il y a *exacte coïncidence* entre les taches diffuses théoriques et expérimentales. La figure 24 représente la carte d'isodiffusion théorique obtenue pour $\lambda = 0.6$.

Ceci montre que, dans la phase smectique V de TBBA, seules des interactions stériques entre molécules premières voisines d'énergie $2\omega > 1.6$ kT peuvent rendre compte de la diffusion diffuse expérimentale.

A titre de comparaison, on sait que, pour un réseau hexagonal plan, un modèle de Ising à spin 1/2 présente une transition de phase à la température T pour des énergies d'interaction de paires J de l'ordre de kT/6.

On voit donc que l'existence dans les plans smectiques d'un *ordre local des molécules en chevrons* ne peut s'expliquer que par la présence de répulsions stériques *d'énergie suffisamment forte* (supérieure à 10J environ).

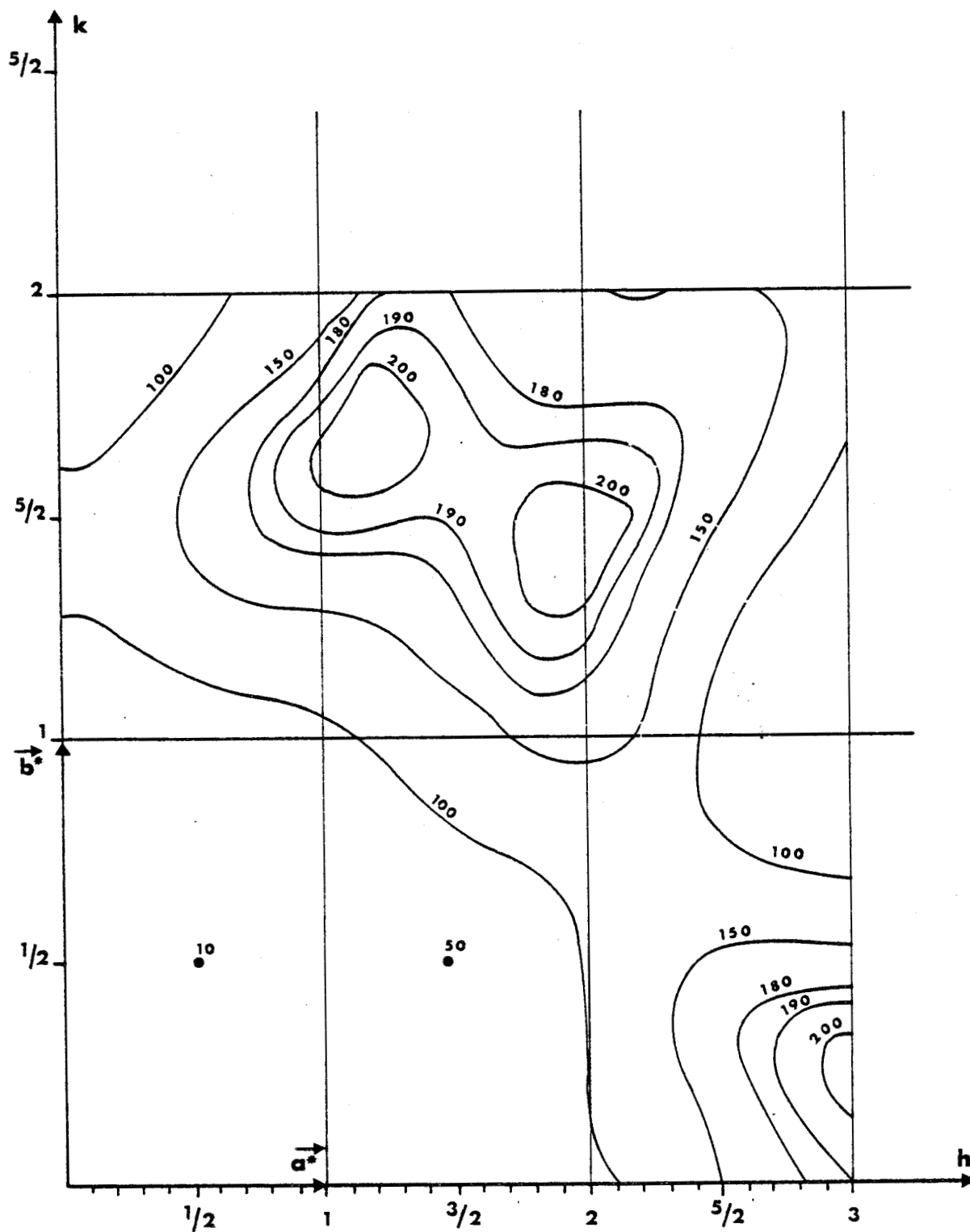


Figure 23 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(hko)^*$ par la méthode de développement en série directe dans le cas d'interactions stériques relâchées de paramètre $\lambda = 0.2$.



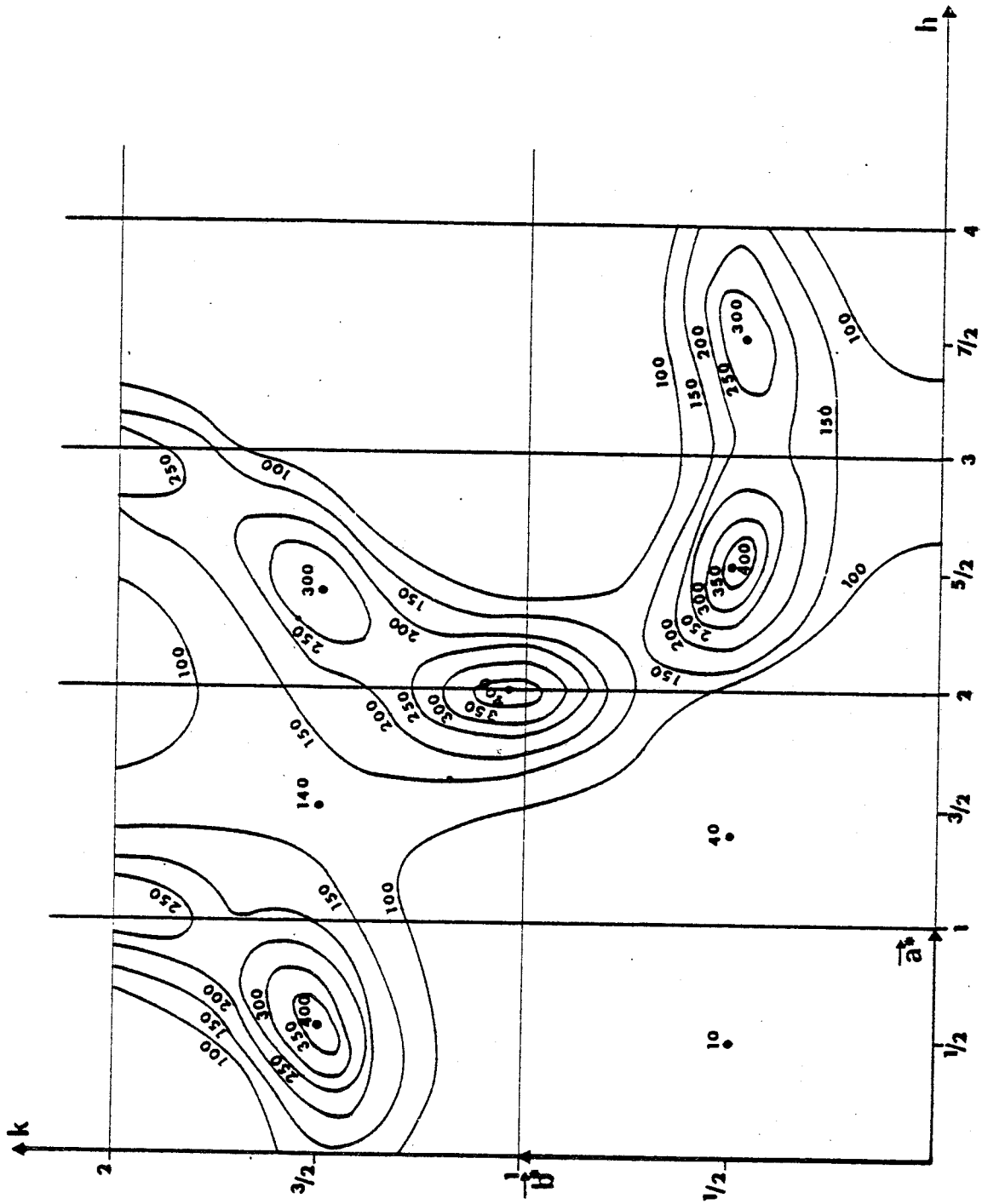


Figure 24 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(hko)^*$ par la méthode de développement en série directe dans le cas d'interactions stériques relâchées de paramètre $\lambda = 0.6$.



Dans ce cas, les cartes d'isodiffusion théoriques calculées pour $\lambda = 1$ et pour $\lambda \neq 1$ ne présentent pas de différences notables ; la prise en compte du relâchement des effets stériques n'apparaît pas indispensable et cela justifie, à posteriori, le choix de notre modèle d'interaction initial fondé sur une hypothèse d'interaction par "tout ou rien".

5) Conclusion

Dans le modèle de structure et d'interaction décrit dans le paragraphe 1) nous avons supposé que la molécule de TBBA existait *uniquement en conformations "trans" plane rigide et "gauche" plane rigide*. Pour chacune de ces conformations, *l'encombrement stérique apparaît simultanément des deux côtés de l'axe moléculaire* (figure 10).

Cette hypothèse est bien sûr discutable puisqu'il existe en fait une infinité de conformères possibles [12,13]. Une étude conformationnelle de la molécule benzylidène aniline BA [17] a montré, par ailleurs, que la rotation du cycle aniline autour de la liaison C-N et la rotation du cycle benzylidène autour de la liaison C-C se caractérisent par des barrières de potentiel relativement *faibles* (de l'ordre de 3 à 4 kcal/mole). On peut donc raisonnablement penser que les échanges de conformations moléculaires résultent de la rotation *facile* des noyaux benzéniques autour de leur axe *para indépendamment les uns des autres*.

Dans le cas d'une molécule "trans" (figure 10) l'axe *para* des benzènes est confondu avec le grand axe moléculaire de sorte que chaque noyau benzénique est *symétrique* par rapport au grand axe. La rotation *indépendante* des benzènes autour de leur axe *para* peut donc être décrite par un modèle à trois orientations discrètes.

. Si on envisage une assemblée de molécules constituée uniquement de molécules "trans" *non rigides*, alors le modèle de structure et d'interaction décrit dans le paragraphe 1) est applicable au niveau

de chacun des *trois* noyaux benzéniques de la molécule et une telle assemblée conduira donc à la diffusion X observée expérimentalement.

Par contre, dans le cas d'une molécule "*gauche*" (figure 10), les axes para des benzènes ne sont pas confondus avec le grand axe moléculaire et la rotation de chaque benzène autour de son axe para conduit à un encombrement stérique *d'un seul côté* du grand axe ; cette situation peut être décrite au niveau de chaque benzène par un modèle à six orientations discrètes.

Si on considère une assemblée de molécules composée uniquement de molécules "*gauches*" *non rigides*, les gênes stériques entre molécules premières voisines interviennent au niveau des noyaux benzéniques situés à la même côte. Pour une même molécule, ces effets stériques vont se manifester au niveau de *chacun* des trois noyaux benzéniques *indépendamment les uns des autres*. La rotation de chacun de ces noyaux peut être décrite par le modèle de structure et d'interaction représenté sur la figure 25.

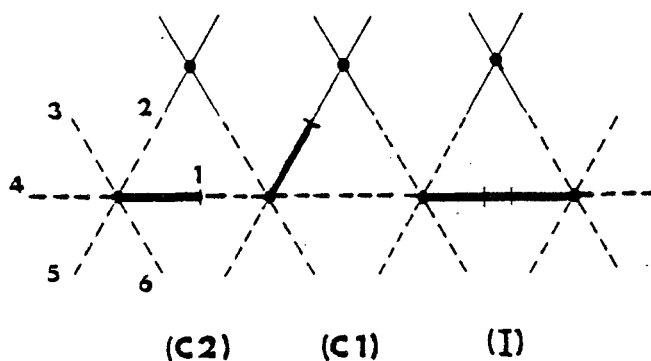


Figure 25 : Les différentes configurations entre des benzènes situés à la même côte et appartenant à des molécules premières voisines : la configuration (I) est stériquement *impossible* ; les configurations (C1) et (C2) sont permises.

Nous avons calculé, par la méthode de développement en série directe, la diffusion diffuse élastique pour un tel modèle de structure et d'interaction.

La carte d'isodiffusion calculée dans le plan $(hko)^*$ est représentée sur la figure 26. On voit que la répartition spatiale de l'intensité diffusée est totalement différente de celle des clichés X : les trois maximums de diffusion théoriques sont *peu intenses* et *ne coïncident pas* avec les trois taches expérimentales (210) , $(5/2, 1/2, 0)$ et $(1/2, 3/2, 0)$.

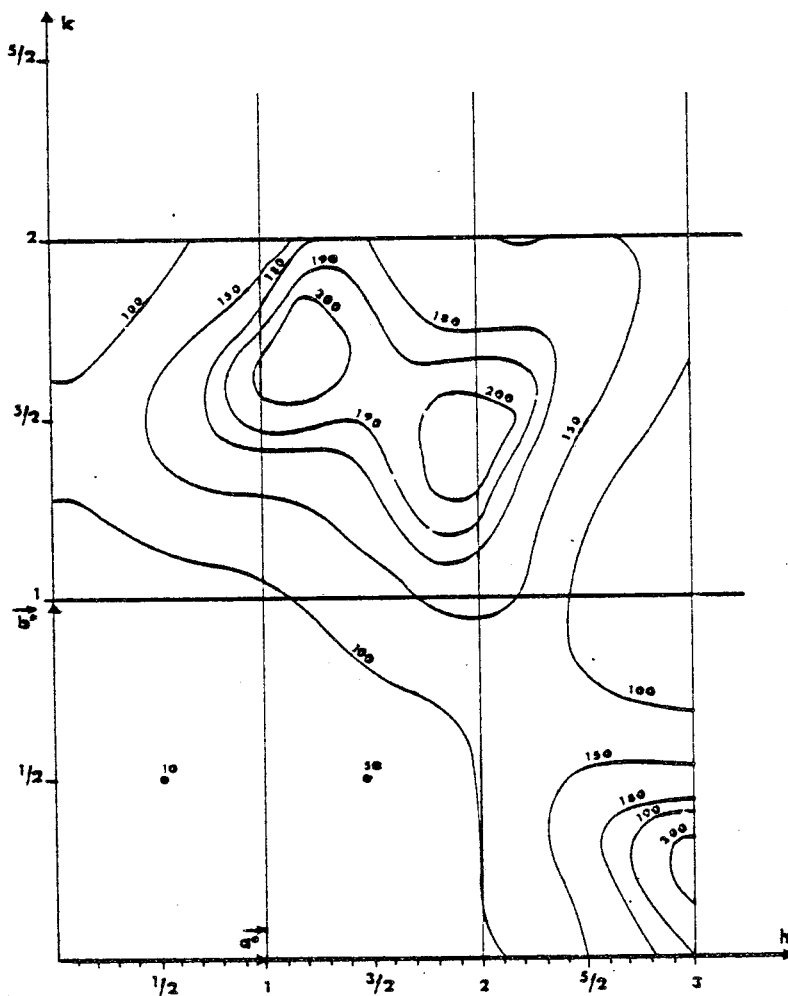


Figure 26 : Carte d'isodiffusion théorique calculée dans le plan $(hko)^*$ par la méthode de développement en série directe dans le cas d'un modèle à 6 orientations discrètes avec encombrement stérique strict.

On peut remarquer que cette carte d'isodiffusion est identique à celle obtenue dans le cas d'un modèle à *trois* orientations discrètes avec encombrement stérique *relâché* de paramètre $\lambda = 0.2$.

Le modèle à *six orientations discrètes*, même dans le cas d'effets stériques *stricts*, n'est donc pas un modèle d'interaction suffisamment *restrictif* et une assemblée de molécules "*gauches*" non rigides ne peut en aucun cas conduire à la diffusion X mesurée expérimentalement.

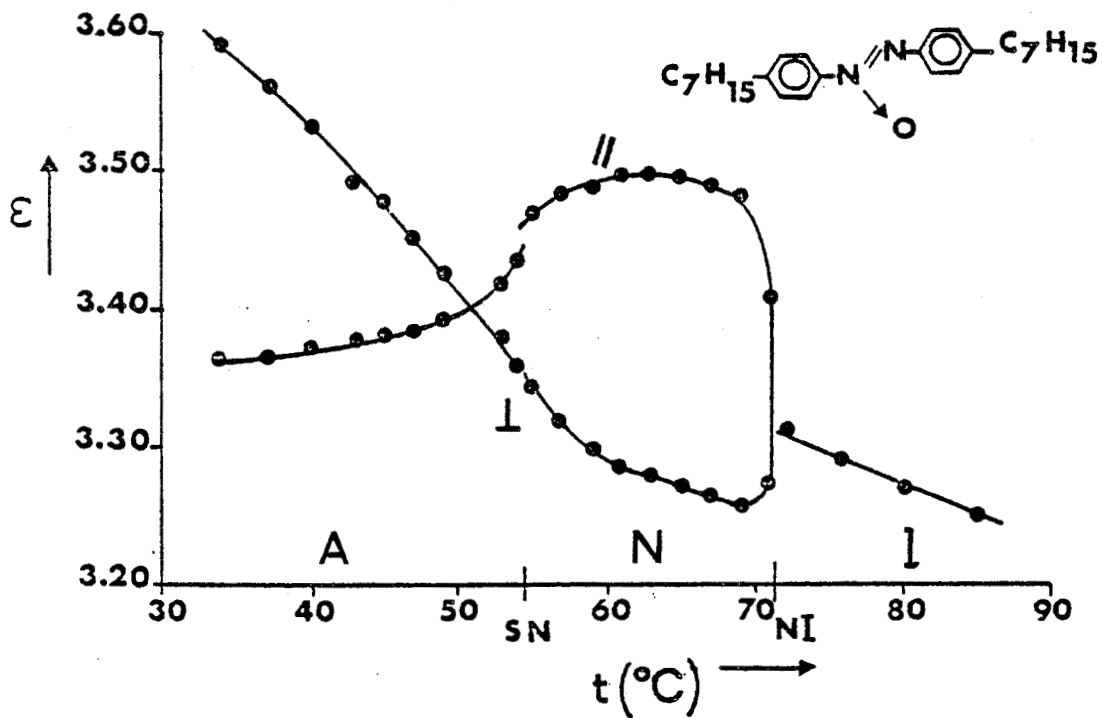
Ainsi que ce soit au niveau de chacun des trois noyaux benzéniques d'une molécule non rigide, ou bien au niveau d'une molécule plane rigide, l'existence d'un encombrement stérique *simultané de chaque côté de l'axe moléculaire* et *suffisamment fort* apparait donc comme la condition *essentielle* pour la génération, dans les plans smectiques, d'un ordre local des molécules en *chevrons*.

D) INFLUENCE DES EFFETS STERIQUES SUR L'ORDRE LOCAL DES DIPOLES DANS LES PLANS SMECTIQUES

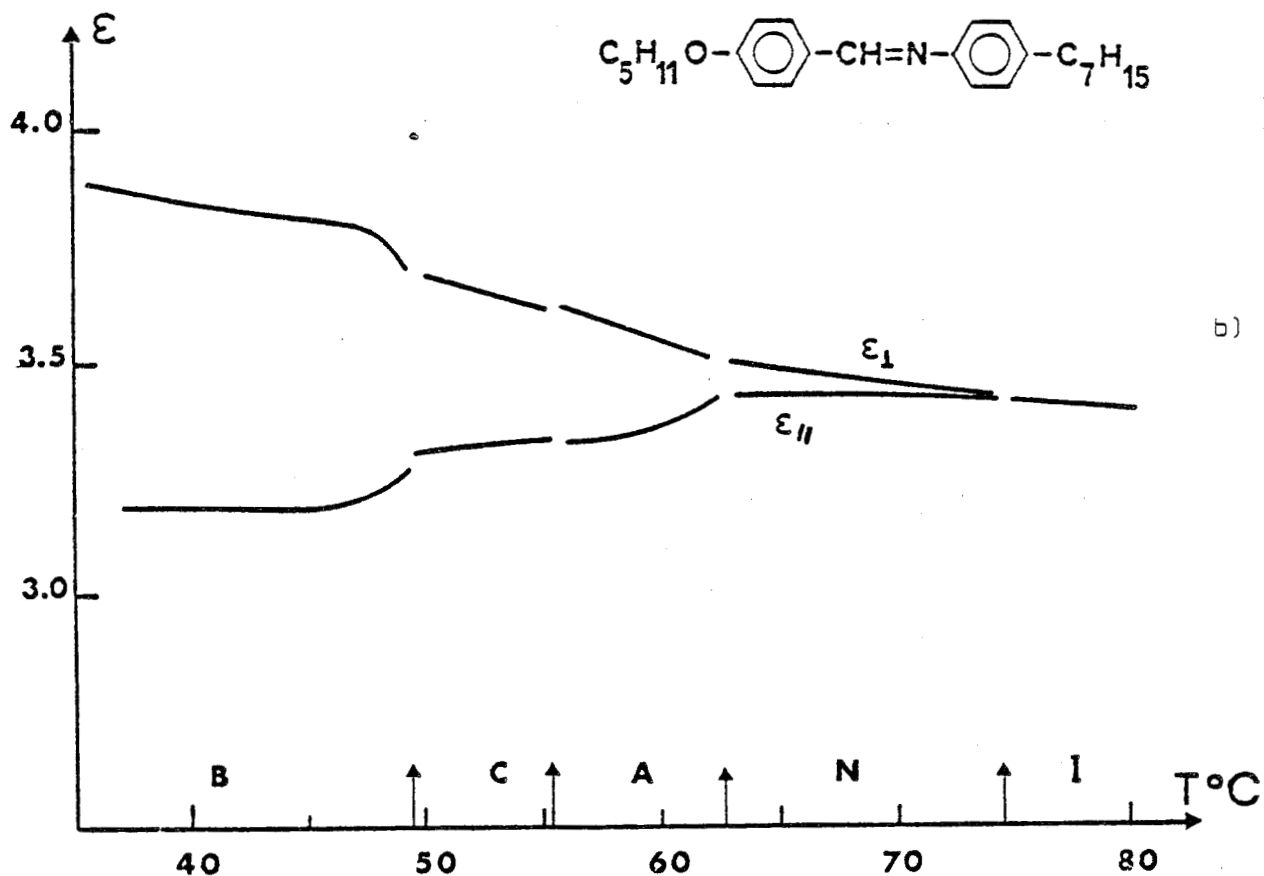
1) Introduction

Jusqu'à maintenant, les propriétés diélectriques des phases smectiques B n'ont été que très peu étudiées en raison des difficultés expérimentales rencontrées. Les phases nématiques et smectiques A ont fait l'objet d'un nombre plus important d'investigations expérimentales et théoriques.

Dans ces milieux de symétrie *uniaxiale*, la permittivité diélectrique a une valeur différente le long de l'axe moléculaire (ϵ_{\parallel}) et perpendiculairement à cet axe (ϵ_{\perp}).



a)



b)

BUS
LILLE

Figure 27 : a) Permittivités de l'HEPTAB mesurées par De Jeu [19].

b) Permittivités du composé 507 mesurées par Benguigui [26].

Dans les composés *non polaires* l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ est toujours positive en phase *nématique* ; par contre dans les composés *polaires*, suivant l'inclinaison du moment dipolaire par rapport à l'axe moléculaire, l'anisotropie diélectrique peut être positive ou négative en phase *nématique* [25].

Les études expérimentales faites sur des composés *polaires ou non* [18,26] montrent, qu'à la transition *nématique-smectique A*, ϵ_{\perp} croît fortement tandis que ϵ_{\parallel} décroît et dans les cas où $\Delta\epsilon$ est positif en phase *nématique* on assiste même à une inversion de $\Delta\epsilon$ à la transition (figure 27).

Cette augmentation de ϵ_{\perp} au détriment de ϵ_{\parallel} a été reliée à l'apparition des plans *smectiques* ; elle a pu être interprétée en termes d'*interactions dipolaires de courte portée*, agissant dans les plans *smectiques* [19].

La seule étude expérimentale que nous connaissons sur les phases *smectiques B* [26] montre que l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ est négative et que l'écart entre ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel} est encore plus important dans cette phase que dans les phases précédentes (figure 27-b).

Nous savons que, dans les phases *smectiques B*, la répartition des molécules sur un réseau hexagonal, dont le paramètre est bien souvent inférieur à la dimension latérale des molécules, engendre des *effets stériques* qui ont pour effet d'entraver la rotation de ces molécules autour de leur axe.

On peut donc se demander quelle est l'influence de ces interactions *stériques*, caractéristiques des phases *smectiques B*, sur les propriétés diélectriques et plus particulièrement sur *l'ordre local des dipôles dans les plans smectiques* : cet ordre se déduit de la valeur du *facteur de corrélation diélectrique* microscopique dans les plans *smectiques*.

Le facteur de corrélation diélectrique G , qui tient compte des corrélations entre les dipôles permanents des molécules, est défini par [29,30]

$$G = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{j=1}^N \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \quad (29)$$

où N est le nombre total de molécules dans le cristal et $\vec{\mu}_j$ représente le moment dipolaire permanent de la molécule j . C'est la somme des fonctions de corrélations sur toutes les molécules du cristal.

La nature de l'ordre dipolaire dépend de la valeur de G : si $G > 1$, les molécules corrélées ont tendance à orienter leurs dipôles *parallèlement entre eux* ; si $G < 1$, l'ordre est *antiparallèle* ; si $G = 1$ il n'y a pas de corrélation ou bien les dipôles sont perpendiculaires entre eux.

L'anisotropie des phases smectiques B conduit à la définition de deux facteurs de corrélation G_{\parallel} et G_{\perp} définis de la façon suivante :

$$G_{\parallel} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{j=1}^N \langle (\vec{\mu}_{\parallel})_1 \cdot (\vec{\mu}_{\parallel})_j \rangle}{\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle} \quad (29')$$

$$G_{\perp} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{j=1}^N \langle (\vec{\mu}_{\perp})_1 \cdot (\vec{\mu}_{\perp})_j \rangle}{\langle \mu_{\perp}^2 \rangle} \quad (29'')$$

où $(\vec{\mu}_{\parallel})_j$ et $(\vec{\mu}_{\perp})_j$ sont respectivement les composantes de $\vec{\mu}_j$ perpendiculaire au plan smectique et contenue dans le plan.

C'est donc G_{\perp} qu'il faut calculer pour étudier l'influence des corrélations d'origine stérique sur l'ordre local des dipôles *dans les plans smectiques*.

Le calcul théorique de G_{\perp} se fait par une moyenne statistique sur les différentes configurations moléculaires en utilisant des modèles d'interaction. Devant le peu de renseignements que nous avons aussi bien sur la nature des conformères que sur leur taux, nous nous bornerons à des modèles très schématiques.

Nous envisageons uniquement les deux modèles d'interaction suivants :

- i- corrélations *très restrictives*, induites par un encombrement stérique strict, *simultané de part et d'autre* de l'axe moléculaire.
- ii- corrélations *plus lâches*, induites par un encombrement stérique strict *d'un seul côté* de l'axe moléculaire.

Ces deux modèles, *différents du point de vue stérique*, sont équivalents quant au désordre du dipôle : celui-ci prend, au cours de la rotation de la molécule, *six positions d'équilibre* à 60° l'une de l'autre (figure 28).

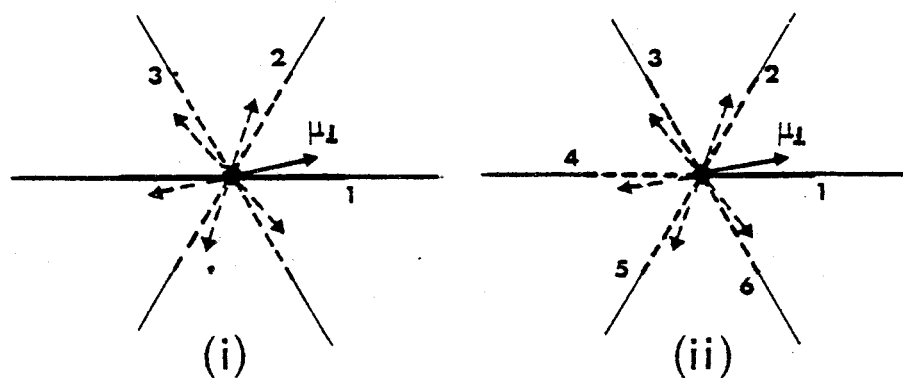


Figure 28 : Désordre d'une molécule et de son dipôle en chaque site :

- (i) - Toute rotation de 120° transforme un état moléculaire en lui-même, par contre, le dipôle est transformé en son opposé : 3 états moléculaires = 6 états dipolaires.
- (ii) - Il y a six états moléculaires distincts, donc six orientations dipolaires différentes.

Dans les cas d'interaction "par tout ou rien", comme c'est le cas ici, nous savons calculer le facteur de corrélation diélectrique par une technique de renormalisation de graphes directement inspirée de la méthode des graphes faibles, cette technique a été mise au point dans le cas du succinonitrile [20] .

Nous allons rappeler le principe de calcul de G_1 par cette technique dans le cas du deuxième modèle d'interaction (ii).

Dans le cas du premier modèle (i) nous nous contenterons de donner les principales étapes du calcul. En effet, le résultat est prévisible : pour chaque état "stérique" de la molécule, le dipôle peut prendre *aléatoirement* deux directions opposées et l'orientation du dipôle n'étant en rien lié aux effets stériques le facteur de corrélation diélectrique doit être égal à 1.

2) Calcul de G_1 dans le cas de corrélations stériques peu restrictives

a - Formulation de G_1 à partir de la fonction de partition du cristal

Le tenseur susceptibilité électrique $\overline{\chi}$ est défini de façon générale par :

$$\delta \langle \vec{P} \rangle = \overline{\chi} \cdot \overrightarrow{\delta E} \quad \text{quand} \quad \overrightarrow{\delta E} \rightarrow 0 \quad (30)$$

où $\langle \vec{P} \rangle$ représente la valeur moyenne du vecteur polarisation

$$\vec{P} = V^{-1} \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \quad \text{prise sur toutes les configurations dipolaires possibles,}$$

V est le volume du cristal.

Nous nous intéressons ici uniquement aux corrélations induites par les effets stériques *dans les plans smectiques*, la relation (30) s'écrit alors :

$$\delta \langle \vec{P}_1 \rangle = \overline{\chi}_1 \cdot \overrightarrow{\delta E}_1 \quad \text{quand} \quad \overrightarrow{\delta E}_1 \rightarrow 0 \quad (30')$$

où \vec{P}_1 et \vec{E}_1 sont respectivement les composantes dans les plans smectiques du vecteur polarisation et du champ électrique.

Puisque, dans les plans smectiques, les molécules sont situées aux noeuds d'un réseau hexagonal, le diélectrique est isotrope dans les plans et $\langle \vec{P}_1 \rangle$ a la même direction que \vec{E}_1 . Il suffit donc de calculer la composante moyenne de \vec{P}_1 dans la direction du champ électrique. Si \vec{e} est le vecteur unitaire parallèle à \vec{E}_1 , on a :

$$\begin{aligned} \langle \vec{P}_1 \cdot \vec{e} \rangle &= \frac{V^{-1}}{Z^N(E_1)} \sum_{\text{états}} \sum_{i=1}^N \left[(\vec{\mu}_1)_i \cdot \vec{e} \right] e^{\beta \vec{E}_1 \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i} e^{-\beta U_{\text{conf}}} \\ &= \frac{V^{-1}}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_1} [\text{Log } Z^N(E_1)] \quad \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned} \quad (31)$$

où $Z^N(E_1)$ est la fonction de partition du cristal en présence du champ électrique, c'est à dire :

$$Z^N(E_1) = \sum_{\text{états}} e^{\beta \vec{E}_1 \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i} e^{-\beta U_{\text{conf}}} \quad (32)$$

U_{conf} est l'énergie configurationnelle du cristal.

Le tenseur susceptibilité électrique $\overline{\chi}_1$, défini en (30'), s'écrit dans un cas isotrope :

$$\overline{\chi}_1 = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 \\ 0 & \chi_1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \chi_1 = \left(\frac{\partial \langle \vec{P}_1 \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_1} \right)_{E_1=0} \quad (33)$$

La dérivée de $\langle \vec{P}_1 \cdot \vec{e} \rangle$ par rapport au module du champ électrique \vec{E}_1 s'écrit d'après la relation (31) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \vec{P}_1 \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_1} &= \frac{V^{-1}}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} [\text{Log } Z^N(E_1)] \\ &= \beta V^{-1} \left\{ \left\langle \left[\sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i \cdot \vec{e} \right]^2 \right\rangle - \left[\left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i \cdot \vec{e} \right\rangle \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (33')$$

En champ nul, on a : $\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i \cdot \vec{e} \rangle = 0$, si bien que :

$$\chi_1 = \beta V^{-1} \langle \left[\sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_1)_i \cdot \vec{e} \right]^2 \rangle_{E_1=0} \quad (34)$$

Dans le cas d'un diélectrique *bidimensionnel isotrope*, la relation (34) prend la forme suivante :

$$\chi_1 = \frac{\beta V^{-1}}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\vec{\mu}_1)_i \cdot (\vec{\mu}_1)_j \rangle_{E_1=0} \quad (35)$$

Pour N très grand, la susceptibilité électrique χ_1 s'écrit :

$$\chi_1 = \frac{N \beta V^{-1}}{2} \sum_{j=1}^N \langle (\vec{\mu}_1)_1 \cdot (\vec{\mu}_1)_j \rangle_{E_1=0} \quad (36)$$

Le facteur de corrélation G_1 (29'') et la susceptibilité électrique χ_1 (36) sont donc reliés par la relation :

$$\chi_1 = \frac{N}{V} \frac{\beta \langle \mu_1^2 \rangle}{2} G_1 \quad (36')$$

En utilisant les relations (33); (33') et (36') le facteur de corrélation diélectrique G_1 s'exprime comme la dérivée seconde de la fonction de partition $Z^N(E_1)$:

$$G_1 = \lim_{E_1 \rightarrow 0} \frac{2}{\beta \langle \mu^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \left[\text{Log } Z(E_1) \right] \quad (37)$$

$$\text{où } Z(E_1) = \lim_{N \rightarrow \infty} [Z^N(E_1)]^{1/N}$$

b - Développement en série de G_1

La description des états moléculaires, donnée figure 28, permet d'écrire la fonction de partition du cristal en présence d'un champ électrique sous la forme suivante [23,20] :

$$Z^N(E_1) = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} A(s_i, s_j) \prod_{i=1}^N g(s_i) \quad (38)$$

où la sommation porte sur toutes les configurations $\{s\}$ du cristal, le premier produit est étendu à toutes les paires de molécules proches voisines ; le deuxième est étendu à tous les sites i du réseau.

La présence du champ électrique entraîne que chaque configuration moléculaire n'a plus le même poids ; le poids de l'état s_i de la molécule i , caractérisé par la direction du dipôle, est donné par :

$$g(s_i) = \exp + (\vec{\mu}_1(s_i) \cdot \vec{E}_1 / kT) \quad (39)$$

où $\vec{\mu}_1(s_i)$ représente la projection dans le plan smectique du dipôle de la molécule i dans l'état s_i .

La forme de $g(s_i)$ montre que seule importe la direction relative de \vec{E}_1 par rapport à celle de $\vec{\mu}_1(s_i)$. Nous supposons donc dans la suite, pour simplifier les calculs, que $\vec{\mu}_1$ est dans le plan de la molécule et nous choisirons, par exemple, le champ \vec{E}_1 le long de la bissectrice de l'angle formé par les états dipolaires 1 et 2 (figure 29).

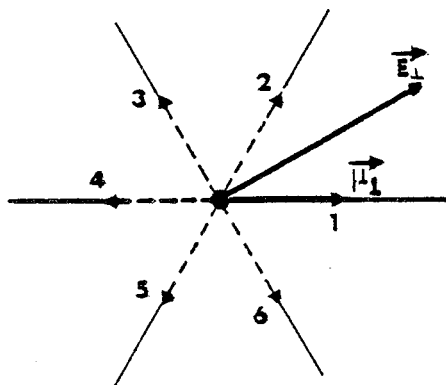


Figure 29 : Les 6 états dipolaires et la direction du champ électrique \vec{E} dans notre modèle.

Les poids $g(s_i)$ sont alors égaux à :

$$\begin{aligned}
 g(s_i) &= e^{+L} && \text{pour les états dipolaires } \vec{1} \text{ et } \vec{2} \\
 &= e^{-L} && \text{pour les états dipolaires } \vec{4} \text{ et } \vec{5} \\
 &= 1 && \text{pour les états dipolaires } \vec{3} \text{ et } \vec{6}
 \end{aligned} \tag{40}$$

$$\text{avec } L = + \frac{\sqrt{3}}{2} \mu_1 E/kT \tag{41}$$

Suivant la formulation des graphes faibles (III-10), on écrit la fonction de compatibilité $A(s_i, s_j)$ sous la forme :

$$A(s_i, s_j) = \frac{K - C_{ij}(s_i)C_{ji}(s_j)}{\phi_{ij}} \tag{42}$$

$$\begin{aligned}
 \text{où } C_{ij}(s_i) &= +x && \text{si la molécule } i \text{ dans l'état } s_i \text{ occupe la} \\
 & && \text{liaison } \langle ij \rangle \\
 &= -y && \text{sinon}
 \end{aligned} \tag{43}$$

Pour une fonction de poids quelconque $b(s_i)$ la relation de fermeture [16] s'écrit :

$$\sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) b(s_i) = 0 \tag{44}$$

Si on applique cette relation à $g(s_i)$, on obtient suivant les côtés $\langle ij \rangle$ envisagés :

$$\begin{aligned}
 x e^L - y (e^L + 2e^{-L} + 2) &= 0 && \text{si } \langle ij \rangle // \vec{1}, \vec{2} \\
 x e^{-L} - y (2e^L + e^{-L} + 2) &= 0 && \text{si } \langle ij \rangle // \vec{4}, \vec{5} \\
 x - y (2e^L + 2e^{-L} + 1) &= 0 && \text{si } \langle ij \rangle // \vec{3}, \vec{6}
 \end{aligned} \tag{45}$$

Si on prend une seule définition de x et y ces trois relations sont incompatibles et il n'est pas possible de développer $Z^N(E_1)$ en série de graphes *fermés*. Un moyen d'y parvenir [20,22] est de définir pour les $C_{ij}(s_i)$ trois couples $\{x,y\}$ et d'introduire une nouvelle fonction de poids $b(s_i)$ qui prenne les valeurs a, b et 1 *arbitraires* correspondant aux trois types de configurations donnés dans (40).

* La condition de fermeture (44) appliquée à $b(s_i)$ et aux trois couples $\{x,y\}$ conduit aux relations :

$$\begin{aligned}
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{1}, \vec{2} & \quad x_{//} = a + 2b + 2 \\
 & \quad y_{//} = a \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{4}, \vec{5} & \quad x_{\backslash\backslash} = b + 2a + 2 \\
 & \quad y_{\backslash\backslash} = b \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{3}, \vec{6} & \quad x_{\perp} = 2a + 2b + 1 \\
 & \quad y_{\perp} = 1
 \end{aligned} \tag{46}$$

* Suivant la direction de la liaison $\langle ij \rangle$, les incompatibilités stériques conduisent à deux valeurs de K :

$$\begin{aligned}
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{1}, \vec{2}, \vec{4}, \vec{5} & \quad K_{//} = x_{//} \cdot x_{\backslash\backslash} \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{3}, \vec{6} & \quad K_{\perp} = x_{\perp}^2
 \end{aligned} \tag{47}$$

* Il y a deux types de compatibilités stériques :

- compatibilité C_1 : liaison $\langle ij \rangle$ non occupée

$$\begin{aligned}
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{1}, \vec{2}, \vec{4}, \vec{5} & \quad \emptyset(C_1^{//}) = x_{//} \cdot x_{\backslash\backslash} - y_{//} \cdot y_{\backslash\backslash} \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{3}, \vec{6} & \quad \emptyset(C_1^{\perp}) = x_{\perp}^2 - y_{\perp}^2
 \end{aligned} \tag{48}$$

- compatibilité C_2 : liaison $\langle ij \rangle$ occupée par une molécule

$$\begin{aligned}
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{1}, \vec{2} & \quad \emptyset(C_2^{//}) = x_{//} \cdot (x_{\backslash\backslash} + y_{\backslash\backslash}) \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{4}, \vec{5} & \quad \emptyset(C_2^{\backslash\backslash}) = x_{\backslash\backslash} \cdot (x_{//} + y_{//}) \\
 \cdot \text{ si } \langle ij \rangle // \vec{3}, \vec{6} & \quad \emptyset(C_2^{\perp}) = x_{\perp} \cdot (x_{\perp} + y_{\perp})
 \end{aligned} \tag{49}$$

* Soit N le nombre total de molécules, si on suppose que pour une configuration donnée du cristal, il y a $(\alpha^+ N)$ molécules dont le dipôle est parallèle au champ et $(\alpha^- N)$ molécules dont le dipôle est antiparallèle au champ, le dénombrement des compatibilités donne :

$\alpha^+ N$ facteurs $\phi(C_2^{\prime\prime})$; $\alpha^- N$ facteurs $\phi(C_2^{\prime})$; $(1-\alpha^+-\alpha^-)$ facteurs $\phi(C_2^{\perp})$
 $(\alpha^++\alpha^-)N$ facteurs $\phi(C_1^{\perp})$; $(2-\alpha^+-\alpha^-)N$ facteurs $\phi(C_1^{\prime\prime})$.

La fonction de partition du cristal s'écrit alors :

$$Z^N(E_1) = \frac{1}{[\phi(C_1^{\prime\prime})]^{2N} [\phi(C_2^{\perp})]^N} \times \sum_{\{s\}} \left\{ \left[\frac{\phi(C_1^{\prime\prime})\phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_1^{\perp})\phi(C_2^{\prime\prime})} \right]^{\alpha^+ N} \times \left[\frac{\phi(C_1^{\prime\prime})\phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_1^{\perp})\phi(C_2^{\prime})} \right]^{\alpha^- N} \right. \\ \left. \times \prod'_{\langle ij \rangle} [K - C_{ij}(s_i)C_{ji}(s_j)] \times \prod_{i=1}^N g(s_i) \right\} \quad (50)$$

où les $g(s_i)$ sont définis en (40).

α^+ et α^- varient dans chaque configuration $\{s\}$ et tout terme qui en dépend ne peut être factorisé.

La technique de *renormalisation de graphes* consiste à éliminer ces termes en les absorbant dans une nouvelle fonction de poids $b(s_i)$ définie par :

$$b(s_i) = a = e^L \left[\frac{\phi(C_1^{\prime\prime})\phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_1^{\perp})\phi(C_2^{\prime\prime})} \right] \quad \text{pour les états dipolaires } \vec{1} \text{ et } \vec{2} \\ = b = e^{-L} \left[\frac{\phi(C_1^{\prime\prime})\phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_1^{\perp})\phi(C_2^{\prime})} \right] \quad \text{pour les états dipolaires } \vec{4} \text{ et } \vec{5} \\ = 1 \quad \text{pour les états dipolaires } \vec{3} \text{ et } \vec{6} \quad (51)$$

De sorte que :

$$Z^N(E_1) = \frac{1}{[\phi(C_1^{\prime\prime})]^{2N} [\phi(C_2^{\perp})]^N} \times \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} [K - C_{ij}(s_i)C_{ji}(s_j)] \prod_{i=1}^N b(s_i) \quad (52)$$

En imposant la condition de fermeture (44) aux $b(s_i)$ définis en (51), les valeurs $a, b, x_{//}, y_{//}, x_{\backslash\backslash}, y_{\backslash\backslash}, x_{\perp}$ et y_{\perp} sont alors *définitivement fixées* et il est dès lors possible de développer $Z^N(E_1)$ en série de graphes *fermés*.

Sachant que $\sum_{s_i=1}^6 b(s_i) = 2a + 2b + 2$, $Z^N(E_1)$ s'écrit :

$$Z^N(E_1) = \frac{[K_{//}]^{2N} [K_{\perp}]^N (2a+2b+2)}{[\phi(C_1)]^{2N} [\phi(C_2)]^N} \times \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} \frac{K - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{K_{//}^2 K_{\perp}} \times \prod_{i=1}^N \frac{b(s_i)}{2a+2b+2} \quad (53)$$

c'est à dire :

$$Z^N(E_1) = Z_o^N(E_1) [1 + \sum_e \sum_{N_{G_e}} N_{G_e} W_{G_e}] \quad (54)$$

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

Les premiers graphes fermés sur le réseau sont ici les $3N$ triangles, ils ont tous le même poids :

$$W_{G_3} = - \frac{1}{K_{//}^2 K_{\perp}} \prod_i \sum_{s_i=1}^6 \frac{b(s_i)}{2a+2b+2} \prod_j C_{ij}(s_i) \quad \text{dans } G_3 \quad (55)$$

$$= \frac{a^2 b^2}{(2a+2b+1)^2 (a+2b+2)^2 (b+2a+2)^2}$$

D'après les relations (37) et (41) le facteur de corrélation diélectrique est égal à :

$$G_{\perp} = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{3}{2} \frac{\mu_{\perp}^2}{\langle \mu_{\perp}^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial L^2} [\text{Log } Z(L)] \quad (56)$$

Puisque $\langle \mu_1^2 \rangle_{L \rightarrow 0} = \mu_1^2$, les premiers termes du développement de G_1 sont :

$$G_1 = \frac{3}{2} \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} [\text{Log } Z_0(L)] + \frac{3}{2} \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} (1+3 W_{G_3}(L)) \quad (57)$$

Sachant que :

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

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial a}{\partial L} = - \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial b}{\partial L} = \frac{5}{4} \quad (58)$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2 a}{\partial L^2} = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2 b}{\partial L^2} = \frac{5}{4}$$

on obtient :

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} [\text{Log } Z_0(L)] = \frac{5}{6} \quad \text{et} \quad \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} [1+3W_{G_3}(L)] = +0.00556$$

Ce qui donne : $G_1 = 1.25 + 0.00835 = 1.25835$ (59)

3) Calcul de G_1 dans un cas de corrélations stériques plus restrictives

Dans ce cas d'encombrement stérique apparaissant simultanément de part et d'autre de la molécule (figure 28i), le calcul de G_1 se fait de la même façon que précédemment ; les paramètres nécessaires à son évaluation sont donnés dans le tableau suivant :

$\langle ij \rangle$ // $\vec{1}, \vec{2}, \vec{4}, \vec{5}$	$\langle ij \rangle$ // $\vec{3}, \vec{6}$
$x_{//} = a+b+2$	$x_1 = a+b$
$y_{//} = a+b$	$y_1 = 1$
$K_{//} = x_{//}^2$	$K_1 = x_1^2$
$\phi(C_{1//}^{\parallel}) = K_{//} - y_{//}^2$	$\phi(C_1^{\perp}) = K_1 - y_1^2$
$\phi(C_{2//}^{\parallel}) = K_{//} + x_{//} \cdot y_{//}$	$\phi(C_2^{\perp}) = K_1 + x_1 \cdot y_1$

La renormalisation des graphes implique que :

$$\begin{aligned}
 b(s_i) &= a = e^L \left[\frac{\phi(C_1^{\parallel}) \phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_2^{\parallel}) \phi(C_1^{\perp})} \right]^2 && \text{pour les états dipolaires } \vec{1} \text{ et } \vec{2} \\
 &= b = e^{-L} \left[\frac{\phi(C_1^{\parallel}) \phi(C_2^{\perp})}{\phi(C_2^{\parallel}) \phi(C_1^{\perp})} \right]^2 && \text{pour les états dipolaires } \vec{4} \text{ et } \vec{5} \\
 &= 1 && \text{pour les états dipolaires } \vec{3} \text{ et } \vec{6}
 \end{aligned} \tag{60}$$

La fonction de partition s'écrit :

$$\begin{aligned}
 z^N(L) &= \frac{[\phi(C_1^{\perp})]^N [K_{\parallel}]^{2N} [K_{\perp}]^N}{[\phi(C_2^{\perp})]^{2N} [\phi(C_1^{\parallel})]^{2N}} \times (2a+2b+2)^N \times \sum_{\{s\} < ij >} \prod' \frac{K-C_{ij}(s_i)C_{ji}(s_j)}{K_{\parallel}^2 K_{\perp}} \prod_{i=1}^N \frac{b(s_i)}{2a+2b+2} \\
 &= z_o^N(L) \left(1 + \sum_e \sum_{N_{G_e}} N_{G_e} W_{G_e} \right)
 \end{aligned} \tag{61}$$

Si on limite le développement à l'ordre 3 :

$$\begin{aligned}
 z^N(L) &= z_o^N(L) (1 + 3N W_{G_3}) \\
 \text{avec } W_{G_3} &= \frac{a+b}{(a+b+2)^4}
 \end{aligned} \tag{62}$$

Sachant que :

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

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial a}{\partial L} = - \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial b}{\partial L} = 1 \tag{63}$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2 a}{\partial L^2} = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2 b}{\partial L^2} = \frac{1}{4}$$

On trouve finalement :

$$G_1 = \frac{3}{2} \left(\frac{2}{3} - 0.00290 \right) = 1 - 0.00435 = 0.99565 \tag{64}$$

Comme nous l'avions fait remarquer précédemment, ce résultat était prévisible : si on développait G_{\perp} à l'infini, on trouverait $G_{\perp} = 1$.

4) Conclusion

Les expressions numériques de G_{\perp} trouvées pour les deux modèles (59) et (64) montrent bien l'efficacité de la *renormalisation* des graphes : le terme d'ordre 3 est une correction minime devant celui d'ordre 0 qui est le terme *prépondérant*.

En ce qui concerne la valeur de G_{\perp} , on voit que le facteur de corrélation diélectrique est *supérieur ou égal* à 1 : sa valeur passe de 1 pour des effets stériques très restrictifs à 1.25 pour des effets plus lâches.

Sous l'effet des corrélations d'origine stérique, les dipôles ont donc tendance à s'orienter parallèlement entre eux dans les plans smectiques.

Le calcul de G_{\perp} présenté ici n'est valable en toute rigueur que pour un milieu *uniaxial* caractérisé par un réseau hexagonal pur dans les plans smectiques : c'est à dire une phase smectique B droite.

Dans la mesure où, pour une phase smectique B *inclinée*, le réseau hexagonal, dans les plans smectiques, n'est que *faiblement déformé*, on peut considérer que le calcul de G_{\perp} reste valable dans ce cas.

Tous les composés qui possèdent une phase smectique B et dont les molécules portent un moment dipolaire permanent de composante μ_{\perp} non nulle devraient donc présenter un ordre local des dipôles dans les plans smectiques de type *ferroélectrique* : cela devrait être le cas de TBBA.

La valeur expérimentale du facteur de corrélation diélectrique se déduit de la mesure de la constante diélectrique statique ϵ .

Le facteur de corrélation diélectrique G , défini en (29), est relié à ϵ par la relation [22] :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{V} \left(\frac{\partial E_e}{\partial E} \right)_{E=0} \times NG \frac{\langle \mu^2 \rangle}{kT} \quad (65)$$

où V est le volume de l'échantillon et E_e le champ électrique local.

La présence du terme $(\partial E_e / \partial E)_{E=0}$ implique que la valeur de G , obtenue à partir de ϵ , dépend de la forme de l'échantillon.

Pour remédier à cet inconvénient, les expérimentateurs préfèrent mesurer le facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood g [21], défini, pour un système isotrope, par :

$$g = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \left\langle \sum_j \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \right\rangle_{\text{dans } \omega} / \langle \mu^2 \rangle \quad (66)$$

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

D'après la théorie de Kirkwood-Fröhlich [21,28] des liquides diélectriques polaires, ϵ et g sont reliés par :

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \frac{4\pi N}{V} g \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad (67)$$

La valeur de g ainsi obtenue est indépendante de la forme de l'échantillon et, dans le cas général, est différente de la valeur de G .

Cependant, dans le cas de corrélations de courte portée, telles les corrélations d'origine stérique dans la phase smectique B de TBBA, il a été montré [29] que $g = G$; la comparaison entre les facteurs de corrélation diélectrique théorique et expérimental est alors immédiate.

P. Bordewijk [25] a étendu la théorie de Kirkwood-Fröhlich aux milieux de symétrie *uniaxiale* et a établi ainsi des relations analogues à (67) permettant de déduire g_{\perp} et g_{\parallel} des mesures de ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel} .

Le facteur de corrélation dans les plans smectiques g_{\perp} est donné par :

$$\frac{2\pi N}{kT} g_{\perp} \mu^2 \sin^2 \theta = \frac{(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\perp}^{\infty}) [\epsilon_{\perp} + (\epsilon_{\perp}^{\infty} - \epsilon_{\perp}) \Omega_{\perp}^E]}{\epsilon_{\perp} [1 + (\epsilon_{\perp}^{\infty} - 1) \Omega_{\perp}^F]^2} \quad (68)$$

où Ω_{\perp}^E est un facteur qui dépend de l'anisotropie du tenseur $\overline{\epsilon}$, Ω_{\perp}^F est un facteur de forme moléculaire, $\epsilon_{\perp}^{\infty}$ est la constante diélectrique ϵ_{\perp} mesurée à "fréquence infinie" et θ représente l'angle entre le moment dipolaire et l'axe moléculaire.

Aucune mesure diélectrique n'a été faite jusqu'alors dans la phase smectique B de TBBA.

La seule étude expérimentale [26] que nous connaissons sur les phases smectiques B a été faite sur le composé 507 qui fait partie de la série p - pentoxybenzylidène alkyylaniline ; ce composé possède une phase smectique B *droite* [27] et l'évolution en fonction de la température de ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel} a été mesurée dans cette phase (figure 27).

Toute évaluation *précise* de g_{\perp} à partir de ces courbes se révèle impossible, car aucun renseignement ne nous est donné ni sur l'orientation du dipôle, ni sur la géométrie moléculaire ; ce qui rend difficile l'exploitation de (68) ; par contre, une étude de la variation de g_{\perp} en fonction de la température est possible.

Les valeurs de $\epsilon_{\perp}^{\infty}$ et de $4\pi N\mu^2/k$ ont été déterminées expérimentalement en phase isotrope [26] :

$$\epsilon_{\perp}^{\infty} \neq \epsilon_{\parallel}^{\infty} = 1.8 \quad \text{et} \quad 4\pi N\mu^2/k = 1400 \text{ K}$$

Lorsque ϵ_{\perp} est supérieur à ϵ_{\parallel} , le facteur Ω_{\perp}^E s'obtient en fonction de ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel} par la relation [25] :

$$\Omega_{\perp}^E = \frac{\epsilon_{\perp}}{2(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})} + \frac{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}^{1/2}}{4(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^{3/2}} \text{Log} \left(\frac{\epsilon_{\perp}^{1/2} - (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^{1/2}}{\epsilon_{\perp}^{1/2} + (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^{1/2}} \right) \quad (69)$$

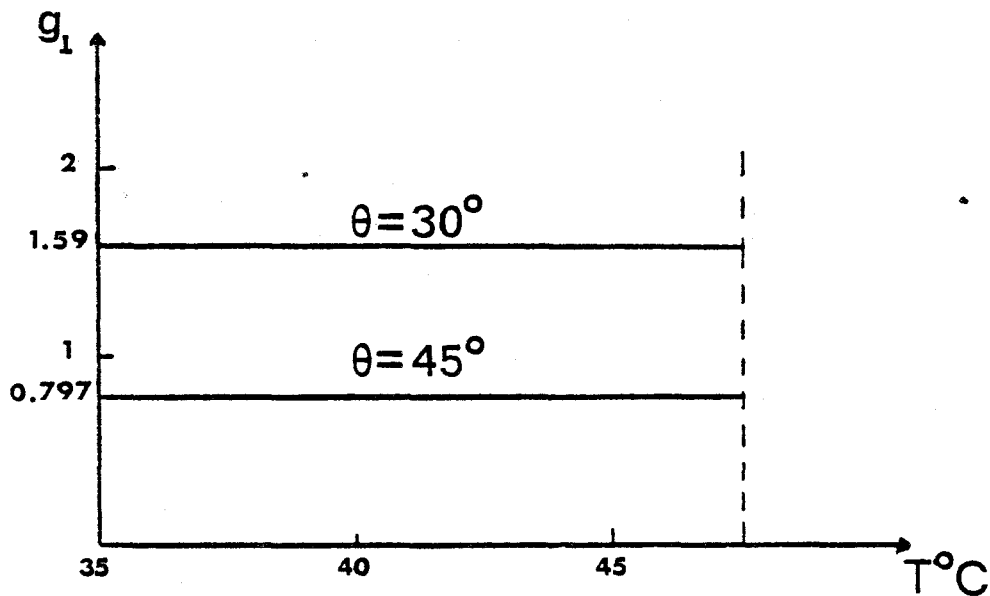
Le facteur de forme moléculaire Ω^f est donné par [25] :

$$\Omega^f = \frac{1}{2} \omega^2 - \frac{1}{4} \omega (\omega^2 - 1) \text{Log} \frac{\omega + 1}{\omega - 1} \quad (70)$$

où $\omega^2 = \frac{a^2}{a^2 - b^2}$; a et b représentent respectivement les longueurs

du grand axe et du petit axe de l'ellipse qui schématise la molécule. Pour une molécule sphérique, on a $\Omega^f = \frac{1}{3}$; pour une molécule telle que celle de TBBA, $\Omega^f \neq 0.466$. N'ayant aucune information précise sur la géométrie de la molécule du composé 507 nous avons choisi pour calculer g_1 cette dernière valeur de Ω^f ; nous avons par ailleurs vérifié que Ω^f n'avait pas d'influence notable sur la variation en température de g_1 .

Nous avons, pour chaque valeur de θ , calculé g_1 en fonction de la température T. La figure ci-dessous montre que, pour un angle θ donné, le facteur de corrélation diélectrique g_1 est quasiment constant sur toute la plage de température de la phase smectique B.



Ce comportement suggère naturellement que les corrélations sont liées à des phénomènes *indépendants de la température*.

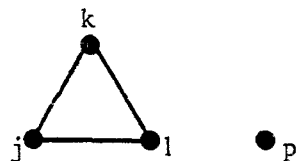
Il faut espérer que les difficultés expérimentales (liées à l'alignement des axes moléculaires entre les plaques du condensateur) seront bientôt surmontées ; la comparaison des facteurs de corrélation diélectrique expérimental g_1 et théorique G_1 permettrait de voir si effectivement les effets stériques ont une influence sur l'ordre local des dipôles dans les plans smectiques.

ANNEXE 1 DU CHAPITRE IV

Calcul de la correction $a_3(\vec{q})$ intervenant
à l'ordre 3 du développement de $D(\vec{q})$

Dans un réseau hexagonal plan, il est possible, dès l'ordre 3, de fermer des graphes sur le réseau. Aussi, en plus des graphes connectés, il faut compter, comme nous l'avons vu dans l'annexe 1 du chapitre III, les graphes suivants :

1) les graphes ouverts passant par les sites 1 ou p premiers voisins entre eux :



La contribution d'un graphe passant par 1, par exemple, est :

$$- \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \langle F \rangle^* \times B_{1k}^j \times B_{lj}^k \times H_{jk}^l e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}}$$

où $B_{lk}^j, B_{lj}^k, H_{jk}^l$ sont définis par les relations (IV-3)

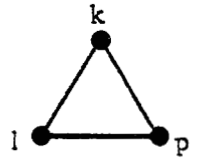
Les sites 1, j, k ne sont pas alignés : $B_{lk}^j = B_{lj}^k = -1$

La contribution de l'ensemble de ces graphes (8 au total) est égale à :

$$- \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \sum_{p \neq 1} PV(1) \left\{ \langle F \rangle^* \sum_{\substack{j,k \neq p \\ \text{tri} \\ ljk}} H_{jk}^l + \langle F \rangle \sum_{\substack{i,l \neq 1 \\ \text{tri} \\ pil}} H_{il}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{lp}} \quad (1)$$

2) les graphes ouverts passant par les sites 1 et p

(2 triangles par vecteur \vec{R}_{1p})



$$\left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times \frac{1}{4^3} \sum_{p \neq 1}^{PV(1)} \left\{ \sum_{\substack{\text{tri} \\ lpk}} H_{pk}^l \quad H_{lk}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (2)$$

3) Nous devons *retrancher* (Annexe 1 - Chapitre III), la contribution des triangles passant par l et (ou) p premiers voisins, de poids égal au poids des graphes fermés de trois côtés.

Ces graphes sont au nombre de 10 ; leur contribution est :

$$\left(\frac{1}{4}\right)^3 \times \left(\frac{z_0}{z}\right)^N \times |\langle F \rangle|^2 \times 10 \sum_{p>1}^{PV(1)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (3)$$

Nous avons déjà vu comment le terme $\left(\frac{z_0}{z}\right)^N$ s'éliminait (annexe 1 - Chapitre III).

La correction $a_3(\vec{q})$ s'obtient en faisant la somme de toutes ces contributions ; d'après les relations (IV-4) et (IV-5) on a :

$$-\frac{1}{9} a_3(\vec{q}) = \sum_{p \neq 1}^{PV(1)} \left\{ -10 |\langle F \rangle|^2 - \langle F \rangle^* \sum_{\substack{\text{tri} \\ ljk}}^{j, k \neq p} H_{jk}^l - \langle F \rangle \sum_{\substack{\text{tri} \\ pil}}^{i, l \neq 1} H_{il}^{p*} + \sum_{\substack{\text{tri} \\ lpk}} H_{pk}^l \quad H_{lk}^{p*} \right\} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{1p}} \quad (4)$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] LEVELUT A.M., 1976
 J. Physique Colloq. 37, C3-51

- [2] LEVELUT A.M., DOUCET J., LAMBERT M., 1974
 J. Physique 35, 773

- [3] LEVELUT A.M. et LAMBERT M., 1971
 C.R. Acad. Sc. Paris 272 1018

- [4] DOUCET J., LEVELUT A.M., LAMBERT M., LIEBERT L. et STRZELECKI L., 1975
 J. Physique Colloq. 36 , C1-13

- [5] DE VRIES A. et FISHEL D.L., - 1972
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16 , 311

- [6] DOUCET J., 1978
 Thèse d'Etat, Université de Paris Sud

- [7] URBACH W. et BILLARD J., 1972
 C.R. Acad. Sc. Paris 274B 1287

- [8] DELOCHE B, CHARVOLIN B, LIEBERT L et STRZELECKI L., 1975
 J. Phys. Colloq. 36 C1-21

- [9] VOLINO F., DIANOUX AJ et HERVET H. 1976
 J. Phys. Colloq. 37 C3-55

- [10] HERVET H., VOLINO F., DIANOUX A.J. et LECHNER R.E. 1974
 J. Phys. Lett. 35 L 151

- [11] LUZ Z., HEWITT R.C. *et* MEIBOOM S., 1975
J. Chem. Phys. 61 (5) 1758
- [12] DELOCHE B., 1977
Thèse d'Etat Université de Paris Sud
- [13] CHARVOLIN J. *et* DELOCHE B., 1976
J. Phys. Colloq. 37 C3-69
- [14] LEVELUT A.M., MOUSSA F., DOUCET J., BENATTAR J.J., LAMBERT M., DORNER B.,
Soumis au J. de Physique
- [15] DIANOUX A.J. *et* VOLINO F., 1979
J. Phys. 40, 181
- [16] NAGLE J.F., 1966
Phys. Rev. 152 190
- [17] BERGES J., PERRIN H. *et* JAFFRAIN M. 1975
C.R. Acad. Sc. Paris 281 441
- [18] DE JEU W.H., GOOSSENS W.J.A., BORDEWIJK P., 1974
J. Chem. Phys. 61 1085
- [19] DE JEU W.H.,
Sol. Stat. Phys ; suppl. 14 : Liquid Crystals, edited by
H. EHRENREICH, F. SEITZ, D. TURNBULL ,
Academic Press 1978
- [20] DESCAMPS M. *et* COULON G., 1977
Chem. Phys. 19 347
- [21] KIRKWOOD J.G. 1939
J. Chem. Phys. 7 911

- [22] DESCAMPS M., 1978
 Thèse d'Etat , Université de Lille I
- [23] NAGLE J.F. , 1974
 J. Chem. Phys., 61 883
- [24] STILLINGER F.H. et COTTER M.A., 1973
 J. Chem Phys. 58 2532
- [25] BORDEWIJK P., 1974
 Physica 75 146
- [26] BENGUIGUI L., 1980
 J. Physique 41 341
- [27] HARDOUIN F., ACHARD M.F., SIGAUD G. et GASPAROUX H., 1977
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39 241
- [28] H. FRÖHLICH
 Theory of dielectrics, Dielectric constant and dielectric loss
 (Clarendon Press, Oxford) 1949
- [29] NAGLE J.F. 1979
 Chem. Phys. 43 317
- [30] SLATER J.C. 1941
 J. Chem. Phys. 9 16

Chapitre V

CONCLUSION

Parmi les phases cristallines qui présentent un certain désordre d'orientation moléculaire, les phases *plastiques* des cristaux à *grosses* molécules tels que le tétrabromure de carbone et les phases *smectiques B* se caractérisent par l'existence de *fortes répulsions stériques* entre les enveloppes de Van der Waals de molécules premières voisines.

De plus, dans ces phases, les expériences de diffusion cohérente élastique de neutrons (ou de diffusion X) ont mis en évidence une diffusion diffuse intense et *structurée, évoluant peu avec la température*, même au voisinage de la transition cristal désordonné - cristal ordonné.

Nous avons cherché à savoir, dans ce travail, si les *corrélations* induites par ces effets *stériques* entre molécules proches voisines jouaient un rôle sur la *structuration* de la diffusion diffuse élastique, c'est à dire sur la *génération d'un ordre local orientationnel* des molécules en phase désordonnée.

Dans les deux cas envisagés, la phase plastique du tétrabromure de carbone (CBr_4) et la phase smectique B de TBBA, nous avons pu rendre compte de la diffusion diffuse expérimentale en nous basant sur un modèle de structure à orientations moléculaires *discrètes* et sur un modèle d'interaction *stérique* strict entre orientations d'équilibre de molécules proches voisines.

Par contre, la diffusion diffuse calculée dans l'hypothèse du désordre orientationnel seul, c'est à dire *en négligeant les corrélations d'origine stérique*, est en total désaccord avec l'expérience : elle est peu intense et non structurée.

Ceci montre, d'une part, que les *corrélations stériques* sont à l'origine d'un champ cristallin important, créant ainsi des puits de potentiel suffisamment *profonds* pour que la rotation des molécules se fasse par *sauts discrets*. D'autre part, ces *corrélations* sont donc

responsables, dans la phase désordonnée, de l'ordre local orientationnel des molécules détecté expérimentalement ; compte tenu du caractère *athermique* des corrélations stériques, cet ordre local ne doit pas évoluer avec la température : c'est ce qui est observé expérimentalement.

Dans le cas du tétrabromure de carbone, les répulsions stériques interviennent au niveau des atomes de Brome des molécules premières voisines le long des axes d'ordre 4, induisant ainsi des corrélations importantes dans les plans (111) : ce qui se traduit par une diffusion diffuse intense, anisotrope, de forme *ellipsoïdale*, localisée autour du point (2.1, -2.1, 0) (et des points équivalents par symétrie).

Dans le cas de la phase smectique B de TBBA, il existe une infinité de conformations moléculaires possibles. En admettant que les échanges de conformations moléculaires se font par rotation des benzènes autour de leur axe para, nous avons pu montrer que les effets stériques, qui se manifestent au niveau des noyaux benzéniques de molécules proches voisines, devaient nécessairement apparaître *simultanément de chaque côté* de l'axe moléculaire et être d'énergie *suffisamment grande* pour conduire à une diffusion diffuse théorique en accord avec les clichés X.

La carte d'isodiffusion dans le plan (hko)^{*} se caractérise essentiellement par la présence de *douze* taches diffuses *très intenses* situées en $(\pm 2, \pm 1, 0)$, $(\pm 5/2, \pm 1/2, 0)$ et $(\pm 1/2, \pm 3/2, 0)$; la présence de ces taches indique que les corrélations, induites par les *effets* stériques, créent à elles-seules, *dans les plans smectiques*, un ordre local des molécules *en chevrons*.

Le calcul théorique de la diffusion diffuse élastique, statique, par lequel nous avons pu aboutir à ces conclusions, a été mené dans un premier temps, à l'aide de la *méthode des graphes faibles*. Cette méthode, bien adaptée à l'étude des interactions "*par tout ou rien*" s'était déjà révélée fort efficace pour le calcul de la variation d'entropie à la transition ordre-désordre ou celui du facteur de corrélation diélectrique dans le cas du succinonitrile [1,2] par exemple.

Ces grandeurs s'expriment alors sous forme d'un développement en série de graphes *fermés très convergent*, on peut tronquer cette série aux premiers ordres du développement sans altérer la précision du résultat.

Nous avons, dans le cas de la glace I_h [3], étendu le domaine d'utilisation de cette méthode, au calcul de la diffusion diffuse élastique en écrivant celle-ci sous forme d'un développement en série *directe* de graphes connectés en chaque point du réseau réciproque.

Notre présente étude confirme, une nouvelle fois, l'efficacité de cette méthode. Que ce soit dans le cas du tétrabromure de carbone ou de la phase smectique B de TBBA, elle nous a permis de rendre compte de la diffusion diffuse expérimentale dans son ensemble : même répartition spatiale de l'intensité diffusée et localisation identique des maximums d'intensité.

Cependant, nous avons constaté que, lorsque la portée des corrélations devient trop longue, le développement en série de la diffusion ne converge pas rapidement au voisinage des maximums d'intensité de sorte que le comportement exact de l'intensité en ces points est inconnu.

L'analyse de la diffusion en ces points, aurait nécessité alors l'utilisation d'approximants de Padé [4] afin de connaître le comportement asymptotique de l'intensité. L'intérêt de la méthode, qui est de *se limiter aux premiers ordres* du développement, se trouvait alors perdu et nous avons préféré reformuler l'intensité diffusée à l'aide d'une méthode approchée inspirée de la méthode de Bethe.

Le but essentiel de ce travail a donc été de mettre au point une *méthode de perturbation* pouvant prendre en compte les *effets stériques* et permettant d'obtenir la *susceptibilité statique* $\bar{\chi}(\vec{q})$, donc l'intensité diffusée, sous une forme *analytique* ("fermée") à un degré d'approximation au moins égal à celui de Bethe.

Le principe de cette méthode est de traiter *exactement* les interactions stériques entre une molécule et ses γ premières voisines,

le reste du cristal se manifestant sous forme d'un champ fictif dont la force est déterminée de façon *autocohérente*. La perturbation du "cluster" des $\gamma + 1$ molécules conduit directement à la susceptibilité statique.

Nous avons présenté cette méthode sur le cas idéal d'un cristal cubique simple, formé de molécules linéaires prenant sur leur site trois orientations d'équilibre parallèles aux axes cubiques, deux molécules premières voisines ne pouvant simultanément occuper le côté qui les joint. Pour ce modèle, qui pourrait représenter les phases désordonnées de certains azides ou de certains bifluorures, la méthode de perturbation permet d'obtenir l'intensité diffusée élastique au niveau d'approximation de Bethe et prédit des *singularités* de la diffusion le long de directions bien précises de l'espace réciproque.

Nous l'avons appliquée ensuite au calcul de la diffusion élastique dans le cas de la phase plastique du tétrabromure de carbone et dans le cas de la phase smectique B de TBBA. Ces deux phases étant de structure *compacte* (respectivement cubique à faces centrées et hexagonale) les γ molécules premières voisines d'une même molécule sont premières voisines entre elles et interagissent donc entre elles. Il a donc été nécessaire de prendre en compte ces interactions, obtenant ainsi la susceptibilité statique $\bar{\chi}(\vec{q})$ à un degré d'approximation *meilleur* que celui de Bethe.

Les cartes d'isodiffusion obtenues par cette méthode sont en accord avec les résultats expérimentaux : les maximums d'intensité diffuse sont situés aux mêmes endroits, le contraste et la répartition spatiale d'intensité sont identiques.

Par rapport à la méthode de développement en série, la méthode de perturbation nous donne un renseignement supplémentaire essentiel : l'intensité diffusée *ne diverge pas* dans les zones de maximum d'intensité et sa valeur est connue.

L'existence de *fortes* répulsions stériques entre molécules proches voisines ne conduit donc pas à des *singularités* de la diffusion. Ces

effets stériques de grande énergie induisent toutefois *des corrélations de portée suffisamment longue* pour que le développement en série de la diffusion ne converge pas rapidement près des zones de maximum d'intensité.

La méthode de *perturbation* se révèle donc être une méthode tout aussi puissante que la méthode des graphes faibles pour étudier l'influence des *corrélations* d'origine *stérique* sur $\bar{\chi}(\vec{q})$. Mais, de plus, contrairement à la méthode des graphes faibles, son efficacité n'est en rien altérée lorsque la portée des corrélations devient relativement longue.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés *uniquement* à la phase *désordonnée* et plus particulièrement au rôle joué par les *corrélations* statiques d'origine *stérique* dans cette phase. Nous avons montré qu'elles influaient non seulement sur la diffusion diffuse élastique neutronique (ou X), mais également sur les propriétés diélectriques des composés polaires.

Dans le cas des phases smectiques B polaires, le calcul du facteur de corrélation diélectrique, par la méthode des graphes faibles, révèle que les effets stériques créent dans les plans smectiques, un ordre local des dipôles de type *ferroélectrique*.

Dans un avenir prochain, nous pensons élargir notre champ d'étude à celui de la *transition* de phase ordre-désordre orientationnels dans les cristaux moléculaires qui sont *le siège d'effets stériques importants*.

Bien sûr, ces interactions stériques, du fait de leurs fortes énergies répulsives, ne peuvent pas être *responsables* de la transition ; mais il est intéressant de connaître leur incidence sur certaines caractéristiques de la transition, telle la température critique par exemple.

Les transitions de phase de systèmes simples, pouvant être décrits par les modèles de Ising ou de Heisenberg, ont fait l'objet de nombreuses études théoriques : que ce soit par des méthodes exactes pour

les réseaux bidimensionnels [5] ou bien par des méthodes approchées pour les réseaux tridimensionnels de type champ moyen, Bethe, etc [6] ou basées sur les développements en série [7] .

Par contre, les études théoriques des transitions de phase *orientationnelles* dans les cristaux où les molécules peuvent en phase désordonnée prendre plusieurs orientations, sont plus rares.

Dans le domaine des cristaux *plastiques*, ce sont surtout les cristaux formés de *petites* molécules tels que CD_4 [8] ou N_2 [9] qui ont été étudiés. Dans ces cristaux, les effets stériques sont relativement *faibles* et dans le cas du méthane deutéré, par exemple, James et Keenan ont pu, par une théorie de *champ moyen*, prévoir les différentes transitions de phase de CD_4 en ne tenant compte uniquement que des interactions octopole-octopole.

En ce qui concerne les cristaux "*liquides*", la transition la plus étudiée est certainement la transition liquide isotrope-nématique. Il existe, dans ce cas, quelques exemples d'approches théoriques tenant compte *à la fois* des répulsions de corps durs, de courte portée et des forces attractives, relativement faibles et de plus longue portée. Elles consistent à traiter d'une part les interactions de *longue portée* par une théorie de *champ moyen* et d'autre part les interactions de *corps durs*, de courte portée, soit par des méthodes approchées à partir d'un modèle proche de la réalité [10,11] soit par des méthodes exactes de développement en série à partir d'un modèle plus schématique [12,13] .

Par rapport à ces différentes approches la *méthode de perturbation*, que nous avons exposée ici, a l'avantage de pouvoir prendre en compte *tous* les types d'interaction au *même* niveau d'approximation, en traitant *exactement* les interactions entre molécules premières voisines. Le niveau d'approximation ainsi atteint est meilleur que celui du champ moyen et au moins égal à celui de Bethe.

Pour obtenir la susceptibilité statique $\overline{\chi}(\vec{q})$ il suffit alors d'écrire la fonction de partition du "cluster" sous la forme :

$$z^c = \sum_{\{\vec{\mu}^0\}=1}^D \sum_{\{\vec{\mu}^\gamma\}=1}^D \prod_{\langle ij \rangle} A(\mu_\ell^i, \mu_k^j) \prod_{i=1}^\gamma \prod_{\ell=1}^D (b'_\ell)^{\mu_\ell^i} \prod_{m=1}^D (a'_m)^{\mu_m^0} e^{\beta E_{ij}}$$

C'est en fait la généralisation de l'expression (III-22) dans laquelle on a ajouté le terme dépendant de l'énergie E_{ij} relative à des interactions plus faibles (de type dipole-dipole par exemple).

Dans un avenir plus lointain, nous envisageons aborder l'étude des solutions solides. Les méthodes statistiques, que nous avons exposées lors du calcul de l'intensité diffusée élastique, semblent pouvoir être utilisées pour déterminer l'influence des corrélations intermoléculaires sur les taux des substituants ou bien sur le taux d'isomères lorsque les molécules peuvent se présenter sous plusieurs conformations.

BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION

- [1] DESCAMPS M. 1975
 Chem. Phys. 10 , 199

- [2] DESCAMPS M. et COULON G. 1977
 Chem. Phys. 19 , 347

- [3] DESCAMPS M. et COULON G. 1977
 Chem. Phys. 25 , 117

- [4] BAKER G.A.
 "Essentials of Padé Approximants", Academic Press, N.Y., 1975 p. 274

- [5] DOMB C. 1960
 Adv. in Phys., 9 , 164

- [6] DOMB C. 1960
 Adv. in Phys., 9 , 245

- [7] "Phase transitions and critical phenomena", édité par DOMB C. et
 GREEN M.S., Academic Press, N.Y. 1974 vol. 3

- [8] JAMES H.J. et KEENAN T.A. 1959
 J. Chem. Phys. 31 12

- [9] KOHIN B.C., 1960
 J. Chem. Phys., 33 882

- [10] ALBEN R. , 1971
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13 193

- [11] COTTER M.A. , 1977
 J. Chem. Phys. 66 1098

- [12] NAGLE J.F., YANAGAWA A. *et* STECKI J., 1976
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37 127

- [13] SALINAS S.R. *et* NAGLE J.F., 1976
 J. Phys. Soc. Japan, 41 1643

TABLE DES MATIERES

		Pages
CHAPITRE I	: <u>INTRODUCTION.</u>	1
CHAPITRE II	: <u>FORMULATION DE LA DIFFUSION DIFFUSE ÉLASTIQUE SOUS UNE FORME ANALYTIQUE À L'AIDE D'UNE MÉTHODE DE PERTURBATION PRENANT EN COMPTE LES CORRÉLATIONS D'ORIGINE STÉRIQUE.</u>	11
A)	EXPRESSION GÉNÉRALE DE LA SUSCEPTIBILITÉ STATIQUE $\overline{\chi}(\vec{q})$	12
B)	FORMULATION GÉNÉRALE DE LA DIFFUSION DIFFUSE COHÉRENTE ELASTIQUE NEUTRONIQUE $S_{diff}(\vec{q})$ EN FONCTION DE $\overline{\chi}(\vec{q})$	14
C)	EVALUATION DE $\overline{\chi}(\vec{q})$ A L'AIDE D'UNE MÉTHODE DE PERTURBATION	16
	1) <i>Modèle de structure et hypothèses d'interaction</i>	18
	2) <i>Principe de la méthode</i>	18
	a - Détermination des propriétés d'équilibre du "cluster"	
	b - Perturbation du "cluster" et calcul de $\overline{\chi}(\vec{q})$	
D)	EXPRESSION DE LA DIFFUSION DIFFUSE ELASTIQUE $S_{diff}(\vec{q})$	27
E)	DISCUSSION ET CONCLUSION	29
CHAPITRE III	: <u>ÉTUDE DES CORRÉLATIONS STATIQUES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU TÉTRABROMURE DE CARBONE</u>	32
A)	STRUCTURE ET DÉSORDRE ORIENTATIONNEL OBSERVÉS EXPÉRIMENTALEMENT	33
B)	CALCUL DE LA DIFFUSION DIFFUSE ELASTIQUE NEUTRONIQUE PAR LA MÉTHODE DES GRAPHES FAIBLES	41
	1) <i>Modèle de structure et hypothèses d'interaction</i>	41
	2) <i>Calcul de $S_{diff}(\vec{q})$ par la méthode des graphes faibles</i>	44
	a - Expression générale de $S_{diff}(\vec{q})$	
	b - Développement en série directe de $D(\vec{q})$	
	. Fonction de partition du cristal	
	. Développement de $D(\vec{q})$	
	3) <i>Résultats, comparaison avec l'expérience et discussion</i>	50

C)	CALCUL DE $S_{diff}(\vec{q})$ PAR LA METHODE DE PERTURBATION	58
	1) Décompte des configurations réalisables du "cluster"	62
	2) Calcul des $\delta\langle\mu_l^0\rangle$ et des $\delta\langle\mu_m^j\rangle$	63
	a - Formulation de $\delta\langle\mu_l^0\rangle$	
	-i- Evaluation de $Z^C(l)$	
	-ii- Evaluation de Z^C	
	b - Formulation des $\delta\langle\mu_m^j\rangle$	
	3) Obtention des "�quations aux différences"	68
	a - Détermination des propriétés d'équilibre du "cluster"	
	b - "Equation aux différences"	
	4) Obtention de $\overline{\chi}(\vec{q})$	72
	5) Calcul de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$	73
	a - Calcul et résultats	
	b - Conclusion	
	Annexe 1	80
	Annexe 2	84
CHAPITRE IV	: <u>INFLUENCE DES CORRÉLATIONS D'ORIGINE STÉRIQUE SUR</u> <u>L'ORDRE LOCAL DANS LES MÉSOPHASES SMECTIQUES B :</u> <u>ÉTUDE DE LA PHASE SMECTIQUE V DE TBBA</u>	92
A)	GENERALITES SUR TBBA	94
	1) Les phases smectiques A et C	95
	2) Les phases cristallines VIII et IX	96
	a - La phase cristalline VIII	
	b - La phase cristalline IX	
	3) Les phases VI et VII obtenues par refroidissement	97
	a - La phase VII	
	b - La phase VI	
B)	RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS DANS LA PHASE SMECTIQUE V	98
	1) Diffusion X et ordre local	99
	2) Résonance magnétique nucléaire et conformation moléculaire	106

C)	CALCUL DE LA DIFFUSION DIFFUSE X ET INTERPRETATION DE L'ORDRE LOCAL OBSERVE EXPERIMENTALEMENT	106
	1) Modèle de structure et hypothèses d'interaction	108
	2) Développement en série directe de la diffusion diffuse $S_{diff}(\vec{q})$	110
	a - Expression de l'intensité diffusée	
	b - Carte d'isodiffusion théorique obtenue dans le plan (hko)* et comparaison avec les résultats expérimentaux	
	3) Calcul de l'intensité diffuse élastique par la méthode de perturbation	119
	a - Propriétés d'équilibre du "cluster"	
	b - Obtention des "équations aux différences" et de $\bar{\chi}(\vec{q})$	
	c - Calcul de $S_{diff}(\vec{q})$ et discussion	
	4) Etude de la diffusion diffuse créée par des effets stériques relâchés	129
	a - Méthode	
	b - Résultats et discussion	
	5) Conclusion	137
D)	INFLUENCE DES EFFETS STERIQUES SUR L'ORDRE LOCAL DES DIPOLES DANS LES PLANS SMECTIQUES	140
	1) Introduction	140
	2) Calcul de G_1 dans le cas de corrélations stériques peu restrictives	145
	a - Formulation de G_1 à partir de la fonction de partition du cristal	
	b - Développement en série de G_1	
	3) Calcul de G_1 dans un cas de corrélations stériques plus restrictives	153
	4) Conclusion	155
	Annexe 1	159
CHAPITRE V	: <u>CONCLUSION</u>	164

