

N° d'ordre : 540

50376
1982
17

50376
1982
17

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

(U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

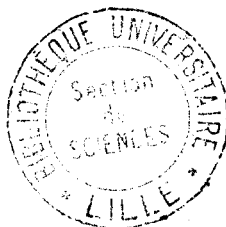
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marcel MORE

L'EXEMPLE DU TETRABROMURE DE CARBONE DANS L'ETUDE DES CRISTAUX A DESORDRE ORIENTATIONNEL



Soutenue le 19 mars 1982 devant la Commission d'Examen :

M. R. FOURET	Professeur à l'Université de Lille I	Président-Rapporteur
M. R. PICK	Professeur à l'Université de Paris VI	Rapporteurs
M. W. PRESS	Senior Scientist KFA (Jülich)	
M. B. DORNER	Senior Scientist ILL (Grenoble)	
M. R. WERTHEIMER	Professeur à l'Université de Lille I	Examineurs
M. B. HENNION	Ingénieur CEA (Saclay)	
M. J. LEFEBVRE	Maître-Assistant à l'Université de Lille I	

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. J. CORTOIS

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.	BKOUCHE 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.	BOSCQ 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
Mlle 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
Mlle 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. JOURNAL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle 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. LOCQUENEUX 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
M ^{lle}	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
M ^{me}	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle}	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Organique
M.	PERROT 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
M ^{me}	SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M.	SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SOMME Jean	Géographie
M ^{lle}	SPIK 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
M ^{me}	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mes parents

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 FOURET.

Monsieur FOURET a toujours porté un très grand intérêt à ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur PICK de l'Université de Paris VI et Monsieur PRESS, "Senior Scientist" à la K.F.A. de Jülich, Monsieur le Professeur WERTHEIMER, de l'Université de LILLE I et Monsieur DORNER, "Senior Scientist" à l'Institut Laue Langevin de Grenoble ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie vivement. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir.

Bernard HENNION et Jacques LEFEBVRE font aussi partie du Jury. Ils ont activement participé aux expériences de diffusion neutronique. Leur compétence en la matière est très grande et leur aide ne m'a jamais fait défaut. Je voudrais leur exprimer ici toute ma gratitude.

Je voudrais aussi remercier MM. G. DOLLING et B. POWELL de Chalk River, C. ZEVEN et R. CURRAT de l'I.L.L., J.C. DAMIEN de LILLE pour leur aimable collaboration à ce travail et pour leurs conseils avisés.

Je remercie aussi les personnels des laboratoires extérieurs (Laboratoire Léon Brillouin et I.L.L.) chez qui j'ai toujours trouvé une aide efficace.

Je tiens aussi à remercier les collègues du laboratoire qui ont participé, à un moment ou à un autre, d'une manière ou d'une autre, à l'élaboration de ce travail. Monsieur MULLER a passé de longues heures

à fabriquer les multiples monocristaux qui ont souvent été voués à la "casse". Je voudrais le remercier vivement pour tout ce temps passé.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique, à ceux qui ont réalisé et mis au point diverses pièces de matériel, à ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire : à M. RAFFAUD qui a fait les dessins, à l'atelier de reproduction qui a assuré l'impression du texte et à C. PARSY qui s'est acquittée avec beaucoup de compétence du travail ingrat de dactylographie.

CHAPITRE 1

Introduction

L'étude des changements d'états de la matière a depuis fort longtemps suscité l'intérêt des scientifiques et a fait l'objet de nombreuses études. Depuis longtemps, la thermodynamique a fixé les lois macroscopiques des changements de phase. Cependant si les lois générales sont assez bien connues, il n'en est pas de même des mécanismes. Ainsi en est-il par exemple du comportement de la matière lors du passage gaz-liquide au point critique où les fluctuations de densité sont si grandes qu'elles donnent lieu aux phénomènes d'opalescence critique, la théorie hydrodynamique étant alors incapable d'expliquer le phénomène.

Ainsi, depuis quelques années, les problèmes de transition de phase ont retrouvé un regain d'intérêt et particulièrement ceux concernant les transitions de phase *solide-solide*. La raison en est la réussite des théories dynamiques des solides et particulièrement des solides moléculaires, théories capables d'expliquer en détail la plupart des spectres (rayons X, IR, Raman, RMN ou neutrons) obtenus avec des solides "normaux" (harmoniques ou faiblement anharmoniques). Encouragés par ces résultats, les physiciens du solide ont alors cherché à expliquer les mécanismes (la dynamique) qui régissent le passage d'une substance d'une variété cristalline à une autre lorsqu'on change les conditions extérieures (pression, température, ...).

Schématiquement et suivant Ehrenfest (1933), les transitions sont classées en transition du premier ou du second ordre selon que la transition est due à des discontinuités dans des grandeurs physiques reliées à des dérivées premières (par exemple l'entropie) ou secondes (comme la chaleur spécifique) de l'énergie libre. On notera aussi la notion importante de paramètre d'ordre introduite en 1937 par L.D. Landau qui caractérise le changement de symétrie qui accompagne le passage d'une phase à l'autre lors d'une transition du second ordre mais qu'il est parfois possible de définir avec certaines restrictions dans une transition du premier ordre.

Au niveau de l'explication des mécanismes responsables du changement de phase, on distingue habituellement :

- 1 - Les transitions de type displacif (comme dans le titanate de Baryum BaTiO_3) : la transition est due au "gel" d'une vibration particulière d'un ion ou d'un groupement d'atomes. Ce mode particulier dont la fréquence tend vers zéro à la température de transition est, dans ce cas, appelé "mode mou" (soft mode).

2 - les transitions ordre-désordre : l'exemple type est la transition para-ferromagnétique. Une tentative d'interprétation est basée sur le modèle d'Ising qui suppose que chaque noeud du réseau est occupé par un moment magnétique qui ne peut s'orienter que parallèlement ou antiparallèlement à un champ magnétique extérieur. Ce modèle à deux "spins" a été généralisé à des cas qui mettent en jeu plus de deux orientations. C'est ainsi qu'on a commencé à étudier les cristaux plastiques ou encore cristaux à désordre orientationnel. Contrairement aux liquides cristallins (dits "cristaux liquides") pour qui une relative "solidification" a pour effet le gel du désordre orientationnel laissant subsister par ailleurs un arrangement au hasard des centres de gravité, la transition *liquide-solide plastique* est telle que les centres de gravité forment un réseau cristallin alors qu'en chaque site la molécule a une orientation statistiquement aléatoire. A plus basse température une transition *solide-solide* conduit généralement à une phase ordonnée.

3 - les transitions dues à un couplage "spin-phonon" (couplage translation-rotation): la transition est due à une mise en ordre orientationnelle gouvernée par un changement intervenant dans la dynamique des vibrations.

Nous rappelons ici deux exemples récents bien connus concernant des transitions *solide-solide* dans des cristaux plastiques.

Le méthane (CD_4) [1-12] appartient à la deuxième catégorie. La transition Phase I - Phase II est faiblement du premier ordre. Elle est de type ordre-désordre ; les deux phases sont cubiques à faces centrées ; les centres de masse des molécules restent pratiquement dans les mêmes positions moyennes lors de la transition. La différence essentielle est le "gel" au voisinage de la température de transition T_c de l'orientation de 6 molécules parmi les 8 possibles dans les 8 sous réseaux de la phase de symétrie $Fm\bar{3}c$. La symétrie de chacun des 6 sites devient $\bar{4}2m$. Lorsqu'on passe de la phase I à la phase II, il apparaît en des points particuliers du réseau réciproque une diffusion "critique" dont l'intensité "diverge" quand la température approche $T_c (= 27K)$. Cette diffusion correspond aux réflexions de Bragg de "surstructure" dans la phase II. Un paramètre d'ordre a pu être trouvé et parce que la transition est presque du second ordre, il décrit le changement de symétrie.

Le cyanure de Potassium KCN [13-18] a une structure du type (NaCl) dans la phase qui apparait immédiatement sous le point de fusion. A $T_c = 168$ K, le cristal acquiert une structure orthorhombique. Le facteur de Debye Waller de valeur élevée dans la phase cubique indique des déplacements importants des centres de masse. Ces déplacements se couplent avec les rotations. A la transition, les constantes élastiques C_{11} et C_{44} ont un comportement anormal surtout C_{44} qui décroît très vite. Ceci a pour effet une distorsion du réseau qui tend à devenir orthorhombique. En même temps, l'ion CN s'oriente dans la direction b du réseau orthorhombique. Ce cristal illustre évidemment la catégorie 3. Le mécanisme décrit ici [16-17] est une généralisation du couplage spin-phonon qui explique la transition dans NH_4Cl [19-21].

L'étude du tétrabromure de carbone (CBr_4) que nous avons entreprise s'insère bien dans le schéma qui a été décrit ci-dessus. La comparaison avec les nombreux résultats obtenus pour le méthane semblait a priori être intéressante. La molécule tétraédrique ressemble à celle du méthane, encore qu'elle soit plus grosse et que les forces d'interaction soient différentes ; le changement de phase *solide-plastique-solide ordonné* se produit alors à 320 K. Dans la phase de haute température, le facteur de Debye Waller est assez grand et ceci suggère que le couplage translation-rotation est important.

Dans une première partie, nous étudierons les structures des phases qui encadrent la transition. Le chapitre II est consacré à l'étude de la phase ordonnée qui est monoclinique mais qui toutefois rappelle le réseau cubique à faces centrées que forment les centres de masse dans la phase plastique. Dans le chapitre III, est décrite la structure de la phase I, phase de haute température. Cette phase est cubique à faces centrées et les molécules y sont orientationnellement désordonnées. Cependant, un ordre partiel y règne qui n'est pas sans rappeler l'orientation des molécules de la phase monoclinique.

Il faut souligner ici le rôle qu'a joué dans tout ce travail la technique de diffusion (cohérente dans notre cas) des neutrons. Correspondant à des longueurs d'ondes de quelques Ångströms pour des énergies cinétiques de l'ordre du térahertz (THz), les neutrons "thermiques" sont l'outil idéal pour l'investigation des solides aussi bien dans leur arrangement spatial (à cause de $\lambda_{\text{neutron}} \sim 1 \text{ Å}$) que dans leurs mouvements

($E_{\text{neutron}} \sim$ Energie des phonons). Les longueurs de diffusion cohérente des atomes de brome et de carbone ont permis d'étudier la phase I par diffraction neutronique alors que la structure de la phase II a pu être obtenue par diffraction des rayons X.

La diffusion des neutrons a encore permis :

- d'une part l'étude de la dynamique des corrélations angulaires des molécules voisines et l'ordre local qui en résulte.

- et d'autre part, dans certaines conditions où l'effet des corrélations n'est pas visible, les mouvements monomoléculaires c'est à dire la dynamique des molécules individuelles (chapitre IV).

Ce chapitre (IV) est en quelque sorte une étude des mouvements de rotation : rotation diffusive pour une molécule (l'extrémité d'un vecteur attaché à la molécule exécute un mouvement brownien sur une sphère) mais cependant, corrélée localement sur des distances réduites pour les mouvements de molécules voisines.

Le chapitre V est consacré à l'étude des mouvements de translations. Les vibrations (petits mouvements de translation), au moins pour des vecteurs d'onde petits, se propagent comme des ondes planes. On parle alors de mouvements "collectifs" par opposition aux mouvements "monomoléculaires" dont nous avons parlé plus haut. Pour des vecteurs d'onde plus grands (à partir de $q = 0.2$ ou 0.3 en unités réduites) et dans pratiquement toutes les directions, les branches de phonons disparaissent à cause du désordre. Ce chapitre met aussi en évidence des effets dus au couplage translation-rotation.

Après la conclusion qui tente de faire la synthèse des résultats acquis et indique les échecs ou les perspectives dans la compréhension des phénomènes liés à la transition de phase, on pourra trouver :

- en annexe A, les problèmes expérimentaux rencontrés et les solutions qui ont été apportées ;

- en annexe B, des rappels théoriques sur la théorie harmonique et sur la diffusion des neutrons par les phonons ;

- en annexe C, un lexique sommaire de quelques fonctions angulaires adaptées à la symétrie cubique ;

- en annexe D, un résumé des problèmes de résolution pour les spectromètres à 3 axes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] W. Press,
J. Chem. Phys. 1972, 56, 2597.

- [2] W. Press and A. Hüller
Acta Cryst., 1973, A 29, 252.

- [3] W. Press,
Acta Cryst., 1973, A 29, 257.

- [4] A. Hüller and W. Press,
Phys. Rev. Letters, 1972, 29, 266.

- [5] W. Press, A. Hüller, H. Stiller, W. Stirling and R. Currat,
Phys. Rev. Letters, 1974, 32, 1354.

- [6] W. Press and A. Hüller,
Phys. Rev. Letters, 1973, 30, 1207.

- [7] W.G. Stirling, W. Press and H. Stiller,
J. Phys. C., 1977, 10, 3959.

- [8] A. Hüller,
Phys. Rev. B., 1974, 10, 4403.

- [9] H.M. James and T.A. Keenan,
J. Chem. Phys., 1959, 31, 12.

- [10] H. Yasuda,
Progr. Theor. Phys. 1971, 45, 1361.

- [11] T. Yamamoto, Y. Kataoka and K. Okada,
J. Chem. Phys., 1977, 66, 2701.

- [12] K. Maki, Y. Kataoka and T. Yamamoto,
J. Chem. Phys., 1979, 70, 655.

- [13] D.L. Price, J.M. Rowe, J.K. Rush, E. Prince, D.G. Hinks and S. Susman (1972)
J. Chem. Phys. 56, 3697.

- [14] J.M. Rowe, D.G. Hinks, D.L. Price, S. Susman and J.J. Rush (1973)
J. Chem. Phys. 58, 2039.

- [15] K.H. Michel and J. Naudts (1977)
J. Chem. Phys. 67, 547.

- [16] K.H. Michel and J. Naudts (1978)
J. Chem. Phys. 68, 216.

- [17] J.M. Rowe, J.J. Rush, N.J. Chesser, K.H. Michel and J. Naudts (1978)
Phys. Rev. Letters 40, 455.

- [18] D. Fontaine, R. Pick and Yvinec (1977)
Solid State Comm. 21 1095.

- [19] Y. Yamada, M. Mori and Y. Noda (1972)
J. of Phys. of Japan 32 1565.

- [20] Y. Yamada, H. Takatera and D.L. Huber (1974)
J. of Phys. of Japan 36 641.

- [21] Y. Yamada, Y. Noda, J.D. Axe and G. Shirane (1974)
Phys. Rev. B 9 , 4429.

CHAPITRE 2

Structure de la phase de
basse température

- II.1 HISTORIQUE
- II.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES - DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE ET DES PARAMETRES
 - a) Fabrication du cristal
 - b) Collection des intensités
 - c) Paramètres - extinctions systématiques
- II.3 OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE - CORRECTIONS DES DONNEES BRUTES
 - a) Correction d'absorption
 - b) Facteur de Lorentz-polarisation
 - c) Facteur d'interférence
 - d) Facteur de structure
 - e) Facteur de Debye Waller
- II.4 DETERMINATION DE LA STRUCTURE
 - a) Normalisation des facteurs de structure
Ponctualisation de la structure
 - b) Statistique de Wilson
 - c) Détermination des phases des facteurs de structure
 - d) Affinement des paramètres
- II.5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE OBTENUE
 - a) Paramètres de position
 - b) Facteurs de température atomique - rigidité de la molécule
 - c) Distances interatomiques et angles
 - d) La maille pseudocubique
- II.6 CONSIDERATIONS ENERGETIQUES

II . STRUCTURE DE LA PHASE DE BASSE TEMPERATURE

II.1 HISTORIQUE

La première détermination du groupe d'espace de la phase de basse température ($T < 319$ K) à la pression atmosphérique fut faite par Finbak et Hassel [1] en 1937. Ces auteurs font référence à un travail de Mark. [2] en 1924 mais démontrent que les résultats obtenus alors sont erronés. La maille de CBr_4 est, d'après eux, monoclinique avec $a = 21.12 \text{ \AA}$, $b = 12.26 \text{ \AA}$, $c = 24.14 \text{ \AA}$ avec $\beta = 125^\circ 5'$. Les mesures effectuées à cette époque n'ont pas permis d'obtenir la structure. Plus récemment, en 1962, Harris [3] tente de trouver la structure à partir de clichés de Weissenberg. Les paramètres trouvés sont :

$a_1 = 20.9 \text{ \AA}$, $a_2 = 21.2 \text{ \AA}$, $a_3 = 12.1 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 30'$ et le groupe d'espace est $C 2/c$. La maille contient alors 32 molécules. La structure n'a pu cependant être déterminée, probablement à cause du maclage des cristaux employés.

II.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES - DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE ET DES PARAMETRES

a) Fabrication du cristal (voir aussi Annexe A)

Le produit de base, (Koch Light Laboratories), a été purifié sous sa forme pulvérulente par sublimation sous vide de façon à enlever toute trace de brome libre reconnaissable à la couleur légèrement brunâtre de la poudre. Des monocristaux sont alors choisis dans la poudre obtenue. Ils sont ensuite examinés au microscope polarisant et triés car beaucoup d'entre eux sont maclés. Cette opération doit être effectuée rapidement, car la vitesse de sublimation est élevée à la pression atmosphérique. Le cristal choisi est ensuite scellé dans un capillaire de quartz où il peut être conservé pendant la durée de l'expérience. Les cristaux retenus avaient une forme quasi sphérique d'environ 150 \mu m de diamètre. Le choix de la taille des échantillons est en effet lié au problème de l'absorption des rayons X par le brome (cf. § II.3, a ci-dessous).

b) Collection des intensités

Les expériences de diffraction ont été réalisées à la température ambiante (21°C) sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 à quatre cercles. La radiation $M_o K\alpha$ a été sélectionnée par un monochromateur en graphite pyrolytique. L'intensité de chaque raie a été enregistrée sur une largeur de 1.2° à la vitesse de 0.01° par seconde. 3304 réflexions ont été mesurées en utilisant la technique $\theta-2\theta$ dans l'intervalle $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$. Le bruit de fond de chaque raie est compté de part et d'autre du pic en un temps égal à la moitié du temps de balayage du pic. Les photons X sont transformés en impulsions électriques par un cristal photoscintillateur (NaI dopé en Tl) et celles-ci sont comptées par une chaîne de comptage. Une correction de temps mort du scintillateur et de la chaîne de comptage est automatiquement appliquée. Au cours de l'expérience, l'intensité de trois réflexions [($\bar{2}$, 2, 6), ($\bar{4}$, 0, 0), (5, $\bar{3}$, 0)] a été testée toutes les heures de façon à déceler un dérèglement éventuel du cristal. Aucun changement significatif de leur intensité n'a été observé. La source de rayons X était alimentée par 50 kV et 30 mA (1500 Watts).

c) Paramètres - extinctions systématiques

Les paramètres du réseau peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés à partir de la position angulaire de 25 réflexions soigneusement choisies.

La maille obtenue est monoclinique avec :

$$a = 21.43 \pm 0.04 \text{ \AA}, b = 12.12 \pm 0.02 \text{ \AA}, c = 21.02 \pm 0.04 \text{ \AA}, \beta = 110.88 \pm 0.30^\circ \\ \text{à } 21^\circ \text{ Celsius}$$

On note les absences systématiques des raies d'indices :

$$\begin{array}{ll} h k \ell & \text{pour } h + k \neq 2n \\ h 0 \ell & \text{pour } \ell \neq 2n \\ 0 k 0 & \text{pour } k \neq 2n \end{array}$$

Le fait que la structure est centrosymétrique (cf. § II.4b, ci-dessous) conduit sans ambiguïté au groupe d'espace C 2/c. Le volume d'une maille est 5101.02 \AA^3 , la densité étant $D_x = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$, on en déduit que le nombre Z de molécules par maille est égal à 32.

II.3 OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE - CORRECTIONS DES DONNEES BRUTES

Nous ne détaillerons pas ici les techniques cristallographiques relatives à la détermination des structures. Les méthodes que nous avons employées sont maintenant bien connues dans l'analyse cristallographique. Nous nous bornerons à suivre pas à pas le chemin qui conduit de la collection des données à la description de la structure en indiquant à chaque pas le pourquoi et le comment du calcul employé.

La structure vue par les rayons X est déterminée quand la fonction "densité électronique" $\rho(\vec{r})$ est connue en chaque point \vec{r} du réseau. Or, $\rho(\vec{r})$ étant périodique dans l'espace :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp \{ -i (2\pi \vec{h} \vec{r}) \} \quad (\text{II-1})$$

où v est le volume d'une maille
 \vec{h} est un "vecteur du réseau réciproque".

$F(\vec{h})$ est le facteur de structure. C'est en général un nombre complexe,

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})| e^{i\varphi(\vec{h})} \quad (\text{II-2})$$

mais réel dans le cas d'une structure centrosymétrique.

Dans ce dernier cas, $e^{i\varphi(\vec{h})}$ est simplement égale au signe de $F(\vec{h})$ ou encore $\varphi(\vec{h}) = 0$ ou π . $F(\vec{h})$ n'est pas directement accessible par l'expérience qui ne permet d'obtenir que $|F(\vec{h})|$ à partir de l'intensité diffusée :

$$I(\vec{X}) = I_0 \alpha_e^2 A \cdot LP \cdot |F(\vec{X})|^2 \cdot |G(\vec{X})|^2 e^{-2W(\vec{X})} \quad (\text{II-3})$$

\vec{X} est un vecteur quelconque du réseau réciproque $\vec{X} = \frac{\vec{n} - \vec{n}_0}{\lambda}$ ou $|\vec{X}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$
 \vec{n} et \vec{n}_0 sont des vecteurs unitaires selon les rayons incidents et réfléchis
 λ la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence.

I_0 est l'intensité du rayonnement incident

α_e est la longueur de diffusion d'un électron

Les différents facteurs intervenant dans (II.3) sont analysés en détail ci-dessous, ce sont :

- A la correction d'absorption
- LP le facteur de Lorentz-polarisation
- $F(\vec{X})$ le facteur de structure
- $G(\vec{X})$ le facteur d'interférence
- $W(\vec{X})$ le facteur de Debye Waller

a) Correction d'absorption

Si p et q sont les longueurs des parcours des rayons moyens incident et diffusé à travers la matière, le facteur de transmission est tel que :

$$A = \frac{1}{V'} \iiint e^{-\mu(p+q)} dx dy dz \quad (II-4)$$

v' est le volume du cristal

Le coefficient μ peut être calculé par

$$\mu = \frac{n}{V_c} \sum_i (\mu_a)_i \quad (II-5)$$

où n est le nombre de molécules par maille

V_c est le volume d'une maille

$(\mu_a)_i$ sont des coefficients d'absorption relatifs à chaque type d'atome. Les Tables Internationales de Cristallographie [4]

donnent :

$$\left. \begin{aligned} (\mu_a)_{Br}^{Mok \alpha} &= 1060 \\ (\mu_a)_c^{Mok \alpha} &= 1.25 \end{aligned} \right\} 10^{23} \text{ cm}^2$$

soit $\mu = 266 \text{ cm}^{-1}$

L'expression (II.4) ne peut en général être intégrée que numériquement. Son inverse A^{-1} (facteur d'absorption = facteur par lequel l'intensité apparente doit être multipliée pour fournir la "vraie" intensité) est tabulé dans le cas d'un cristal sphérique dans les Tables Internationales de Cristallographie pour μR variant de 0 à 10 et θ de 0° à 90° (le parcours p+q total dans le cristal dépend en effet de θ). On peut montrer que pour une sphère il n'y a pas de taille optimum ; l'énergie totale réfléchie décroît continuellement depuis $R = 0$ (où elle est maximum) jusqu'en $R = \infty$ (où elle est nulle).

Cependant, le choix de R est fait de telle sorte que les corrections pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ne soient pas trop différentes soit : $\mu R \lesssim 2$. C'est pourquoi nous avons choisi : $2R \sim 150 \mu\text{m}$.

b) Le facteur de Lorentz-polarisation

Le terme de polarisation traduit simplement le fait que lors d'une réflexion le facteur de réflexion de la composante de l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est différent de celui de la composante parallèle. Pour un faisceau incident non polarisé d'intensité unité, le terme de polarisation est pour un angle d'incidence θ .

$$P(hkl) = \frac{1}{2} + \frac{\cos^2 2\theta}{2} = P_{\perp} + P_{\parallel} \quad (\text{II-6})$$

Dans le cas du diffractomètre automatique Philips, le faisceau incident se réfléchit d'abord sur le monochromateur, le plan d'incidence étant vertical ; le faisceau obtenu se réfléchit ensuite sur le cristal ; le plan d'incidence est alors horizontal. Le facteur de polarisation est dans ce cas :

$$P(hkl) = \frac{Q + \cos^2 2\theta}{1+Q} \quad \text{avec } Q = \cos^2 2\alpha \quad (\text{II.7})$$

où α est l'angle d'incidence sur le monochromateur
et θ l'angle d'incidence sur le cristal.

Il faut aussi tenir compte du fait que pendant le temps dt , le cristal tourne de $d\theta = \omega dt$. La mesure de l'intensité d'une raie est en effet effectuée, en tournant le cristal depuis $\theta_0 - \epsilon$ jusqu'en $\theta_0 + \epsilon$; θ_0 correspond à l'angle de Bragg et ϵ est la demi largeur de balayage.

L'intensité obtenue résulte donc d'une "intégration" effective de l'énergie réfléchie $E(\theta)$ pour une position θ du cristal. Le calcul montre que le facteur correctif correspondant est, pour la géométrie utilisée avec le diffractomètre automatique, (réflexion dans la strate équatoriale)

$$L(hkl) = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{II-8})$$

C'est bien évidemment $(LP)^{-1} = \frac{\sin 2\theta (1+Q)}{Q + \cos^2 2\theta}$ qui sera appliqué à $I_{\text{mesuré}}$ pour obtenir l'intensité "vraie".

c) Le facteur d'interférence

L'intensité totale diffusée (II-3) représente le flux d'énergie diffusée par tous les atomes du cristal dans l'angle solide unité. Chaque atome occupe une position repérée par rapport à une origine fixée au cristal par le vecteur $\vec{r}_m + \vec{r}_j + \vec{u}_j$ dans lequel \vec{r}_m fixe l'origine d'une maille particulière \vec{r}_j la position d'un atome dans la maille, \vec{u}_j le déplacement de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre. L'intensité totale est donc obtenue en effectuant une sommation sur toutes les mailles et sur tous les atomes contenus dans une maille. Le contenu d'une maille étant par définition le même à travers tout le cristal, la somme sur les mailles se factorise et

$$G(\vec{X}) = \sum_m e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{r}_m} \quad (\text{II-9})$$

est le facteur obtenu. Etant donné que \vec{r}_m est une "translation du réseau direct", soit $\vec{r}_m = u \vec{a}_1 + v \vec{a}_2 + w \vec{a}_3$ où $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les translations primitives du réseau et u,v,w des entiers, il s'ensuit que II-9 n'est différent de zéro que si \vec{X} est un "vecteur du réseau réciproque". Soit $\vec{X} = h \vec{A}_1 + k \vec{A}_2 + l \vec{A}_3$ ($\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$ sont définis par des relations du type $\vec{A}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ et h,k,l sont entiers). $G(\vec{X})$ est par suite appelé "facteur d'interférence" puisqu'il n'est différent de zéro que pour une suite de valeurs discrètes de \vec{X} .

d) Le facteur de structure

Puisque $\rho(\vec{r})$ s'exprime selon (II-1) en série de Fourier avec les coefficients $F(\vec{h})$, la Transformée de Fourier inverse s'écrit :

$$F(\vec{X}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{II-10})$$

la somme étant étendue au volume d'une maille.

L'expression (II-10) est le plus souvent transformée en :

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{II-11})$$

définissant ainsi le facteur de diffusion atomique f_j .

Avec $\rho(\vec{r}) = \sum_n \rho_n(\vec{r} - \vec{r}_n)$ on a :

$$f_n = \iiint \rho_n(\vec{r}) e^{i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{II-12})$$

f_n fait donc intervenir la densité électronique autour du noyau n. Cette densité dépend de l'atome considéré. Les valeurs de f_n sont obtenues par des calculs quantiques (puisque la densité électronique est proportionnelle au carré de la fonction d'onde) et tabulées suivant les valeurs du module $|\vec{X}|$. Le calcul de f_n présente des difficultés lorsque la fréquence de l'onde incidente est voisine d'une des fréquences de résonance correspondant à une discontinuité d'absorption photoélectrique. Dans notre cas, il s'agit de la raie d'absorption K du Brome. L'électron correspondant ne peut être considéré comme libre et f doit être corrigé. On écrit dans ce cas :

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

Contrairement à f_0 , $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont pratiquement indépendants de $\sin \theta/\lambda$. On notera que pour le brome, la discontinuité d'absorption K est telle que $\lambda_K = 0.9 \text{ \AA}$ comparée à $\lambda_{M_0 K\alpha} = 0.71 \text{ \AA}$ utilisée dans l'expérience.

Les corrections pour $M_0^{K\alpha}$ sont en fonction de $\sin \theta/\lambda$:

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0.0	0.6	0.9	1.3
$f_0 \text{ Br}$	35.0	16.1	10.6	7.2
$\Delta f'$	- 0.3	- 0.3	- 0.3	- 0.3
$\Delta f''$	2.6	2.5	2.4	2.3

Ces valeurs ainsi que celles que nous utilisons pour f_0 Brome et f_0 Carbone sont issues des Tables Internationales de Cristallographie (vol. 3).

c) Le facteur de Debye Waller

A toute température T, les atomes effectuent des oscillations autour de leur position d'équilibre, ce qui a pour effet de réduire l'intensité diffusée. Le facteur tenant compte de cet effet, facteur de Debye Waller peut s'écrire sous la forme : $e^{-W_j(\vec{X})}$.

En première hypothèse, on peut supposer que chaque atome est soumis à un potentiel harmonique isotrope, de sorte que $W(\vec{X})$ est proportionnel à l'amplitude quadratique moyenne du déplacement de l'atome j . Dans le cas d'une translation (vibration) :

$$\begin{aligned} W_j(\vec{X}) &= 2\pi^2 \langle u_{jx}^2 \rangle x^2 & \text{a)} \\ &= \frac{1}{2} Q^2 \langle u_{jx}^2 \rangle & \text{b)} \end{aligned} \quad (\text{II-13})$$

où $\langle u_{jx}^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de translation de l'atome j dans la direction Ox et

$$|\vec{Q}| = 2\pi |\vec{X}| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

On peut même encore simplifier en supposant que le déplacement de tous les atomes est identique dans tout le cristal et dans ce cas

$$W(\vec{X}) = B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad \text{c)} \quad (\text{II-13})$$

Le facteur B , indépendant de j , est appelé "facteur de température global" et l'expression approchée II-13 c) est l'approximation la plus simple qui peut être faite (cf. § II-4-a).

Puisque $x^2 = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}$ pour un cristal cubique, on écrira donc dans ce cas :

$$W_j(\vec{X}) = (h^2 + k^2 + \ell^2) \beta_j \quad \text{d)} \quad (\text{II-13})$$

où β_j est appelé facteur de température isotrope.

Cependant, dans le cas où le cristal est anisotrope, une généralisation de II-13 d) consiste à écrire :

$$W_j(\vec{X}) = h^2 \beta_{11}^j + k^2 \beta_{22}^j + \ell^2 \beta_{33}^j + 2hk \beta_{12}^j + 2h\ell \beta_{13}^j + 2k\ell \beta_{23}^j \quad \text{e)} \quad (\text{II-13})$$

Les coefficients $\beta_{\mu\nu}^j$ forment un tenseur symétrique du second ordre.

Une autre forme du facteur de Debye Waller s'écrit :

$$W_j = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} Q_{\mu} Q_{\nu} \langle u_j^{\mu} u_j^{\nu} \rangle$$

qui est une généralisation de II-13 b). Soit puisque $\vec{Q} = 2\pi(h_1\vec{A}_1 + h_2\vec{A}_2 + h_3\vec{A}_3)$ et $\vec{u} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$ avec $\vec{A}_i\vec{a}_j = \delta_{ij}$ et $(h_1, h_2, h_3) \equiv (h, k, \ell)$

$$W_j = 2\pi^2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} U_j^{\mu\nu} h_{\mu} h_{\nu} \quad \text{avec} \quad U_j^{\mu\nu} = \langle u_j^{\mu} u_j^{\nu} \rangle \quad \text{f)} \quad (\text{II-13})$$

Les coefficients $U_j^{\mu\nu}$ forment encore un tenseur symétrique du second ordre et peuvent être évalués à partir des coefficients $\beta_{\mu\nu}^j$. C'est l'usage qui a introduit ces différentes notations. On peut remarquer que les (β_j) et les (U_j) sont caractéristiques du mouvement d'un atome particulier j . Nous verrons par la suite (cf. § II-5-b) qu'on peut définir des coefficients relatifs au mouvement d'une molécule considérée comme un bloc rigide. Il en résulte que dans cette hypothèse, les mouvements des atomes individuels ne sont pas indépendants.

II.4 DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La mesure des intensités décrites par (II-3) même après les corrections apportées ne nous fournit que la valeur $|F(\vec{X})|$, alors que la fonction "densité électronique" nécessite en plus la connaissance de la phase de $F(\vec{X})$. C'est là tout le problème de la détermination de la structure. Nous n'expliquerons ici que la méthode utilisée dans le cas du tétrabromure de carbone.

a) Normalisation des facteurs de structure

Ponctualisation de la structure

Ayant appliqué les corrections d'absorption, de Lorentz polarisation etc..., nous voudrions obtenir les facteurs de structure donnés par (II-11) et en déduire les coordonnées \vec{r}_j définissant la position des atomes dans la maille. Il nous faut cependant "corriger" $I(\vec{X})$ des effets de température dus au facteur de Debye Waller. Ceci est à priori assez compliqué puisque ce facteur est différent selon l'atome j considéré. Une méthode approchée consiste à utiliser l'expression (II-13) c) où l'on a défini un facteur de température global identique pour tous les atomes. Les facteurs de structure observés sont alors tels que :

$$\left| F_{\text{obs}}(\vec{X}) \right|^2 = a^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \left| F(\vec{h}) \right|^2 \quad (\text{II-14})$$

où a^2 est un facteur constant encore appelé "facteur d'échelle".

Soit encore :

$$|F(\vec{h})|^2 = k(|X|) |F_{\text{obs}}(\vec{X})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Il est intéressant pour la suite du calcul de remplacer la densité électronique des N atomes de la maille par celle de N atomes ponctuels. Ceci revient à remplacer $F(\vec{h})$ par les facteurs de structure normalisés $E(\vec{h})$ tels que :

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{|F(\vec{h})|^2}{\epsilon(\vec{h}) \sum_j f_j^2} = \frac{k(|X|) |F_{\text{obs}}(\vec{X})|^2}{\epsilon(\vec{h}) \sum_j f_j^2} \quad (\text{II-16})$$

où $\frac{1}{\epsilon(\vec{h})}$ tient compte des extinctions systématiques dues à la symétrie du groupe spatial. ($1/\epsilon(\vec{h}) = 1$ s'il n'y a pas d'extinctions).

$$\text{D'après (II-11)} : |F(\vec{h})|^2 = \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \exp [i 2 \pi \vec{h} (\vec{r}_j - \vec{r}_k)]$$

D'où l'on déduit que :

$$\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}} = \sum_j f_j^2$$

$$\text{car } \langle \exp i 2 \pi \vec{h} (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \rangle_{\vec{h}} = 0 \quad \text{pour } \vec{r}_j - \vec{r}_k \neq 0$$

et en supposant $1/\epsilon(\vec{h}) = 1$, il vient :

$$\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}} = 1$$

La relation est vraie lorsque la moyenne est faite pour tous les vecteurs \vec{h} . Supposons qu'elle soit encore vraie pour un ensemble de vecteurs \vec{h}_i tels que $|\vec{h}_i|$ soit compris dans un intervalle 2Δ centré autour de $X_i = |X_i|$ soit $X_i - \Delta \leq X \leq X_i + \Delta$: Après sommation sur les \vec{h}_i contenus dans l'intervalle, on trouve, $\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle_{\vec{h}_i}$ étant égale à 1 :

$$k(|X|) = \frac{\sum_{\vec{h}_i} \epsilon(\vec{h}_i) \sum_j f_j^2}{\sum_{\vec{h}_i} |F_{\text{obs}}(\vec{h}_i)|^2} = \left[a^2 e^{-\frac{1}{2} B X^2} \right]^{-1} \quad (\text{II-17})$$

La courbe $\text{Log}(k(\bar{X}))$ en fonction de χ^2 est approximativement une droite (la droite de Wilson) de pente $+\frac{1}{2} B$ et d'ordonnée à l'origine égale à $-2 \text{Log } a$ (cf. Fig. II-1).

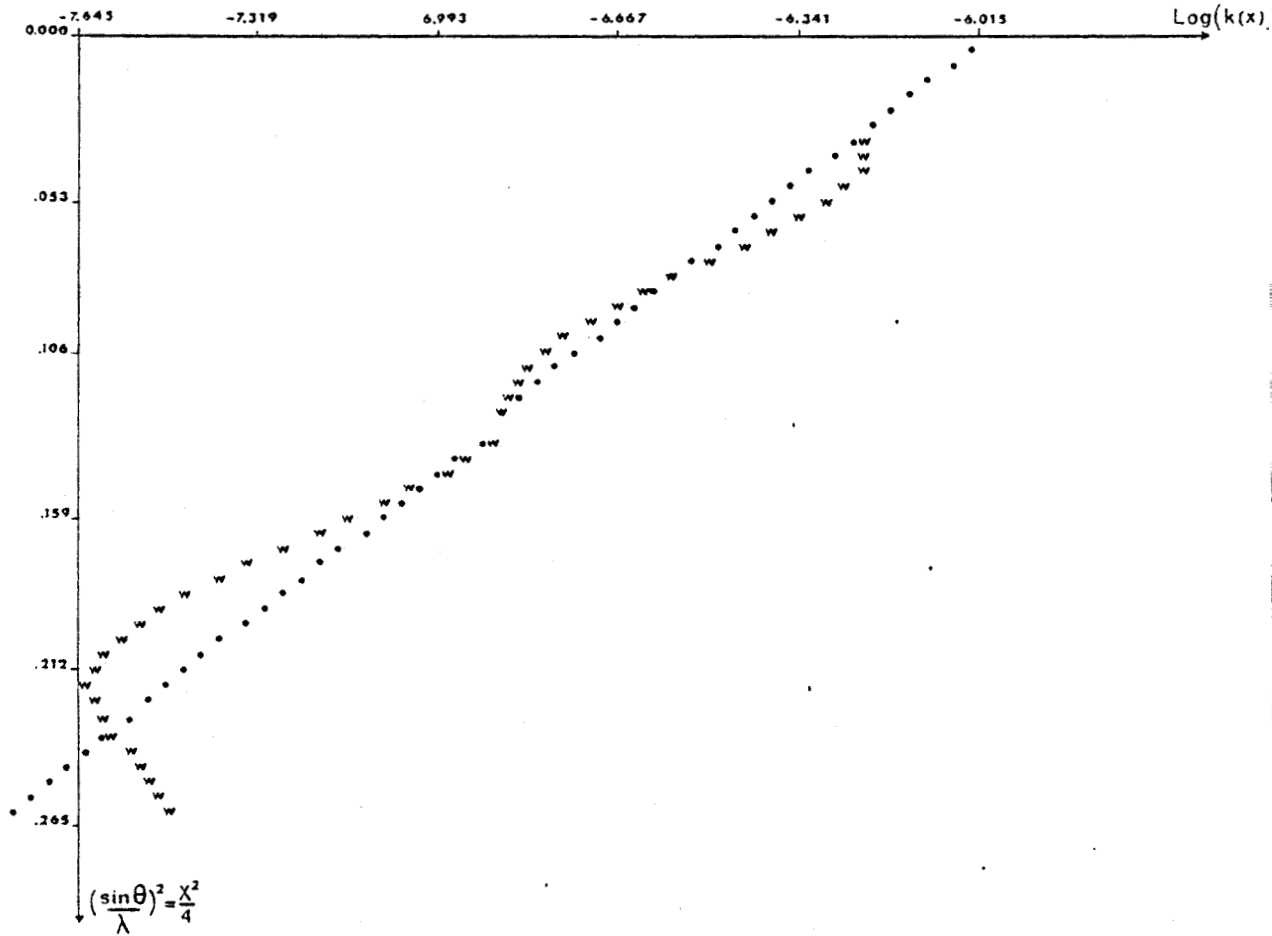


FIGURE II-1 : Courbes de Wilson (W) et des moindres carrés (.)



b) Statistique de Wilson

Le calcul des $E(\vec{h})$ par l'intermédiaire de (II-16) permet de plus des considérations d'ordre statistique. Wilson [5] a montré que la probabilité pour que $E(\vec{h})$ soit supérieure à une valeur particulière E est :

$$P_c = 1 - \text{erf} \left(\frac{E}{\sqrt{2}} \right) \quad \text{pour une structure centrée}$$

$$P_{nc} = \exp(-E^2) \quad \text{pour une structure non centrée.}$$

L'application de ces critères à la structure de CBr_4 est résumée dans le tableau suivant :

	Expérience	THEORIE	
		Structure centrée	Structure non centrée
$\langle E^2 \rangle$.9987	1.000	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$.9157	.9680	.7360
$\langle E \rangle$.8063	.7980	.8860
$ E > 1$	31 %	31.7 %	36.8 %
$ E > 2$	3.9 %	4.6 %	1.8 %

La structure a de fortes chances d'être centrosymétrique.

c) Détermination des phases des facteurs de structure

Nous avons déjà dit que lorsque le cristal est centrosymétrique, la détermination des phases se réduisait à la détermination des signes des facteurs de structure. Nous ne parlerons ici que des signes bien que l'algorithme utilisé pour le calcul automatique soit plus général.

En développant le carré de la densité électronique, Sayre [6] a montré que :

$$|F(\vec{h})|^2 = A \sum_k F(\vec{h}) F(\vec{k}) F(\vec{h}-\vec{k}) \quad (\text{II-18})$$

où A est une constante positive.

Si $|F(\vec{h})|$ prend une valeur importante, $|F(\vec{h})|^2$ est grand (réel et positif). C'est donc que les termes les plus grands de la somme du second membre de (II-18) sont probablement eux aussi réels et positifs. Donc si on appelle $s(\vec{h})$ le

signe de $F(\vec{h})$ et si le symbole \approx signifie "probablement égal à", on a la relation de Sayre :

$$s(\vec{h}) s(\vec{k}) s(\vec{h}-\vec{k}) \approx + \quad (\text{II-19})$$

La probabilité correspondante établie par Cochran et Woolfson [7] est :

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ N^{-\frac{1}{2}} |E(\vec{h}) E(\vec{k}) E(\vec{h}-\vec{k})| \right\} \quad (\text{II-20})$$

où N est le nombre d'atomes.

Donc en principe, il suffit de générer de proche en proche des relations du type (II-19) en commençant par les réflexions de plus grands modules. Pour notre part, nous avons utilisé le programme MULTAN de Germain, Main et Woolfson (1967) [8]. Ce programme génère à partir d'un ensemble de réflexions de départ plusieurs ensembles de phases. Un certain nombre de tests sont effectués pour décider de l'intervalle de confiance accordé à chaque ensemble. Quelques détails de calcul sont donnés ci-dessous :

Parmi les 3304 réflexions de départ une première sélection n'en a gardé que 856 qui sont telles que l'intensité mesurée est supérieure à 3 fois l'écart standard $\sigma(I)$, soit : $I > 3\sigma(I)$. Pour le MULTAN nous ne garderons que 300 réflexions telles que $E(\vec{h}) > 1.6$. 2000 relations du type (II-19) peuvent être générées. 8 réflexions sont choisies comme base de départ. Trois d'entre elles fixent l'origine ; les 5 autres fournissent $2^5 = 32$ solutions (ou ensemble de phases de départ). Les phases suivantes sont alors générées et la solution finale ayant la meilleure figure de mérite est basée sur les réflexions de départ ci-dessous :

h	k	l	E	φ	
4	0	12	3.2	0	} Définition de l'origine
8	4	5	2.81	0	
11	1	0	3.89	0	
4	4	12	3.15	0	
2	2	6	4.54	π	
2	2	10	3.52	0	
7	1	5	2.87	π	
4	4	8	3.93	0	

Nous remarquons que ces 8 réflexions ont toutes été choisies parmi les plus intenses.

Connaissant la phase des facteurs de structure, nous sommes capables de calculer la densité.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(hkl) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

Le programme donne généralement une section (de Fourier) dans un plan particulier. Le calcul des distances et des angles entre les pics de $\rho(xyz)$ permet de reconnaître les atomes. La maille monoclinique est une maille multiple et contient 8 unités asymétriques qui contiennent chacune 4 molécules, donc 20 atomes. La section de Fourier basée sur la solution ayant la meilleure figure de mérite nous a fourni immédiatement 19 atomes sur 20 ; seul un carbone était absent. Quelques essais avec des groupes spatiaux non centrés ont tous échoués.

d) Affinement des paramètres

La méthode précédente nous permet de connaître les valeurs approchées des positions (x_j, y_j, z_j) des atomes j dans la maille. Par ailleurs, une estimation a été faite du facteur de température et du facteur d'échelle. Nous pouvons donc "reconstituer" en les recalculant les intensités mesurées. En fait, on compare le plus souvent les valeurs observées $|F_o|$ et calculées $|F_c|$ des modules des facteurs de structure.

Nous incluons dans l'expression du facteur de structure le facteur de température $W_j(X)$ qui en général varie avec le type d'atomes constituant la molécule. De sorte que :

$$F_c = a \sum_j f_j e^{-W_j(\vec{X})} e^{-i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (\text{II-21})$$

où $W_j(\vec{X})$ peut prendre suivant l'état d'avancement de l'affinement et la précision demandée l'une des formes précédemment introduites (II-13) c, d ou e. a est le facteur d'échelle. Les valeurs approchées de F_c calculées avec l'ensemble des paramètres de départ ne sont en général pas trop éloignées de celles de F_{obs} , de sorte qu'une méthode d'affinement par moindres carrés conduit le plus souvent à une solution acceptable.

Rappelons brièvement la méthode.

Nous disposons de N observations $F_o^i (i = 1, \dots, N)$: les N facteurs de structure observés. Nous les comparons aux N valeurs calculées $F_c^i (i = 1, \dots, N)$

dépendant de n paramètres [soit en général : 1 facteur d'échelle, $4 \times 5 \times 3$ coordonnées (4 molécules de 5 atomes ayant 3 coordonnées chacun), $4 \times 5 \times 6$ coefficients de température β^j dans le cas anisotrope (chaque atome est décrit par les 6 composantes indépendantes du tenseur symétrique d'ordre 2)]. Dans notre cas $n = 181$. Si les paramètres qu'on désignera par x_j varient de dx_j alors F_c^i prend la nouvelle valeur

$$F_c^i = F_{co}^i + \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_{co}^i}{\partial x_j} dx_j \quad (\text{II-22})$$

F_{co} est calculé avec l'ensemble des x_j^0 de départ.

On minimise alors la quantité :

$$\sum_{i=1}^N W_i (|F_o^i| - |F_c^i|)^2 = R_1 \quad (\text{II-23})$$

(où l'on a introduit les poids W_i affectés à chacune des mesures) par rapport aux variables x_j .

$$\text{Soit : } \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_{i=1}^N W_i (|F_o^i| - |F_c^i|)^2 = 0$$

Au premier ordre

$$\sum_{i=1}^N W_i (|F_o^i| - |F_c^i|) \frac{\partial |F_{co}^i|}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^N W_i \sum_{k=1}^n \frac{\partial |F_{co}^i|}{\partial x_k} \frac{\partial |F_{co}^i|}{\partial x_j} dx_k \quad (\text{II-24)-a}$$

Soit sous forme matricielle :

$$V_j = A_{kj} dx_k \quad (\text{II-24)-b}$$

La résolution du système d'équations "normales" (II-24) fournira les variations dx_k qui corrigeant les paramètres de départ permettront de minimiser les différences $|F_o^i| - |F_c^i|$. Le facteur de mérite, ou facteur résiduel, ou encore coefficient de reliabilité pondéré est obtenu en "normant" le facteur R_1 (II-23).

$$\text{Soit : } R_w = \frac{\sum_{i=1}^N W_i (|F_o^i| - |F_c^i|)^2}{\sum_i W_i |F_o^i|^2} \quad (\text{II-25)-a}$$

On définit aussi R non pondéré par :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N ||F_o^i| - |F_c^i||}{\sum_i |F_o^i|} \quad (\text{II-25})-b$$

On peut montrer par ailleurs que l'écart type sur la valeur de x_j est donnée par :

$$\sigma(x_j) = \frac{1}{N-n} \sum_i A_{jj}^{-1} W_i (|F_o^i| - |F_c^i|)^2 \quad (\text{II-26})$$

Les poids W_i affectés à la mesure des facteurs observés sont pris généralement égaux à $W_i = 1/\sigma^2(F_o^i)$ où $\sigma(F_o^i)$ est l'écart type de F_o^i mais on trouve aussi dans la littérature d'autres schémas de pondération.

Nous avons utilisé pour le calcul une version modifiée du programme bien connu ORFLS [9]. L'affinement avec des facteurs de température isotrope permet à R de converger jusqu'à 13.6%. L'affinement avec des facteurs anisotropes pour les atomes de brome donne finalement :

$$R \neq R_w = 7.0 \%$$

II.5 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE OBTENUE

a) Paramètres de position

L'unité asymétrique contient 4 molécules dont les coordonnées réduites sont reportées dans le tableau II-1.

Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart type estimé. Les atomes de carbone ont été placés aux centres de masse des bromes formant une molécule et dans la suite on supposera toujours que leur mouvement est isotrope. La figure II-2 représente deux projections dans les plans (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}, \vec{c}) des quatre molécules.

	x	y	z
C(1)	.3450 (30)	.7090 (70)	.8710 (40)
Br(1)	.3545 (5)	.7726 (8)	.7904 (5)
Br(2)	.2697 (4)	.7690 (9)	.8935 (6)
Br(3)	.4248 (4)	.7368 (10)	.9488 (6)
Br(4)	.3322 (5)	.5591 (8)	.8527 (6)
C(2)	.6260 (30)	.1840 (70)	.6230 (40)
Br(5)	.7064 (4)	.1023 (8)	.6432 (5)
Br(6)	.6296 (4)	.2636 (6)	.7038 (4)
Br(7)	.5516 (3)	.0892 (7)	.6002 (5)
Br(8)	.6167 (4)	.2821 (7)	.5458 (5)
C(3)	.3790 (30)	-.0590 (70)	.6200 (40)
Br(9)	.4578 (5)	-.1497 (9)	.6389 (7)
Br(10)	.3906 (5)	.0411 (7)	.6930 (5)
Br(11)	.3029 (4)	-.1581 (9)	.6035 (6)
Br(12)	.3656 (5)	.0272 (9)	.5451 (5)
C(4)	.5960 (30)	.4680 (70)	.8780 (40)
Br(13)	.6025 (4)	.5475 (7)	.8037 (4)
Br(14)	.6762 (4)	.4902 (10)	.9542 (5)
Br(15)	.5214 (4)	.5257 (8)	.8942 (5)
Br(16)	.5844 (6)	.3107 (9)	.8608 (6)

TABLE II-1 COORDONNEES ATOMIQUES



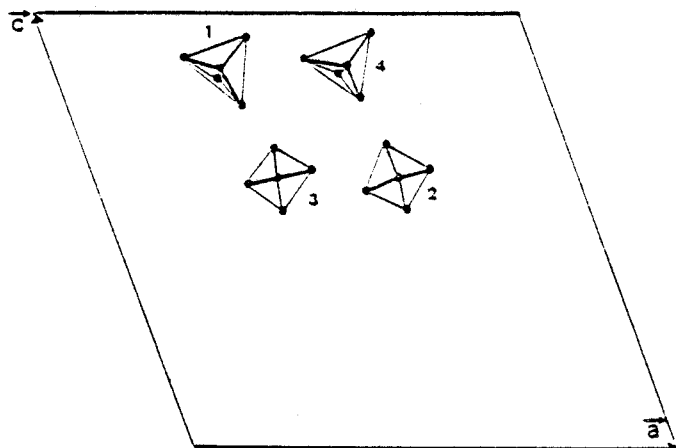
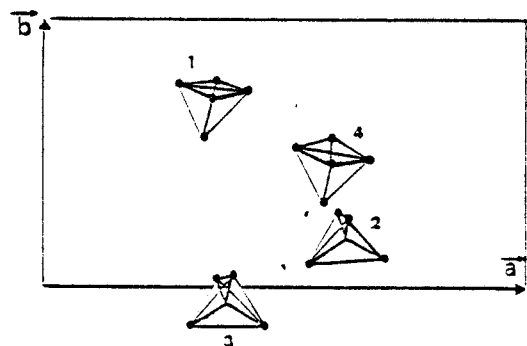


FIGURE II-2 : Les quatre molécules de l'unité asymétrique dans la maille monoclinique.



Les molécules de la maille monoclinique sont obtenues par les opérations de symétrie du groupe spatial C 2/c soit :

$$\begin{array}{ccc}
 X & Y & Z \\
 -X & -Y & -Z \\
 \frac{1}{2} + X & \frac{1}{2} + Y & Z \\
 \frac{1}{2} - X & \frac{1}{2} - Y & -Z \\
 -X & Y & \frac{1}{2} - Z \\
 X & -Y & \frac{1}{2} + Z \\
 \frac{1}{2} - X & \frac{1}{2} + Y & \frac{1}{2} - Z \\
 \frac{1}{2} + X & \frac{1}{2} - Y & \frac{1}{2} + Z
 \end{array}$$

(II-27)



b) Facteurs de température atomiques - rigidité de la molécule

La Table II-2 contient les facteurs de température atomiques anisotropes. Ils sont exprimés dans un système d'axes orthogonaux. Tous les atomes de carbone sont supposés avoir le même mouvement.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C(1)	.0507	.0507	.0507	0	0	0
Br(1)	.1076	.0866	.0452	-.0218	.0167	-.0124
Br(2)	.0413	.1057	.1193	.0293	.0039	.0009
Br(3)	.0639	.1301	.0719	.0121	-.0111	-.0257
Br(4)	.0961	.0367	.1127	.0026	.0103	-.0092
C(2)	.0507	.0507	.0507	0	0	0
Br(5)	.0622	.0758	.1387	.0215	-.0293	-.0084
Br(6)	.0872	.0650	.0376	-.0350	.0397	.0093
Br(7)	.0605	.0706	.1245	-.0404	-.0239	-.0031
Br(8)	.0965	.0671	.0943	-.0227	-.0263	.0089
C(3)	.0507	.0507	.0507	0	0	0
Br(9)	.0616	.0850	.1208	.0216	-.0215	-.0042
Br(10)	.0981	.0419	.0758	-.0080	.0262	.0135
Br(11)	.0678	.0949	.0976	-.0276	-.0150	.0055
Br(12)	.0900	.0789	.0523	-.0211	.0017	.0242
C(4)	.0507	.0507	.0507	0	0	0
Br(13)	.0800	.0550	.0405	.0096	.0212	-.0078
Br(14)	.0515	.1286	.0526	.0062	-.0220	-.0032
Br(15)	.0560	.0730	.0923	.0203	-.0059	-.0126
Br(16)	.0969	.0602	.1256	-.0127	.0181	-.0154

TABLE II-2 FACTEURS DE TEMPERATURE ANISOTROPES



Les coefficients U_j^{uv} ci-dessus sont ceux qui interviennent dans l'expression (II-13-f) du facteur de Debye Waller. Ils ne sont pas indépendants lorsque les atomes forment des blocs rigides, "les molécules", capables seulement de mouvements d'ensemble : en principe des translations des centres de masse et des rotations d'ensemble autour des centres de masse.

La position de l'atome c de la molécule j située dans la maille m est maintenant repérée par le vecteur :

$$\vec{R} = \vec{r}_m + \vec{r}_j + \vec{r}_c + \vec{u}_{j,c}^m \quad (\text{II-28})$$

\vec{r}_m repère la maille, \vec{r}_j la molécule dans la maille, \vec{r}_c l'atome dans la molécule et $\vec{u}_{j,c}^m$ la position de l'atome c de la molécule j dans la maille m par rapport à sa position de repos. On peut montrer (Lefebvre 1971 [10]) que le facteur de Debye Waller de l'atome c est :

$$W_c^j(\vec{Q}) = \frac{1}{2} Q^2 \mathcal{L}_c^j = \tau^j \mathcal{L}_c^j \quad (\text{II-29})$$

où \mathcal{L}_c^j est le vecteur ligne $((\frac{\vec{Q}}{Q})_\alpha, \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{c\gamma} (\frac{\vec{Q}}{Q})_\beta)$ α et $\beta = 1 \text{ à } 3$

$\frac{\vec{Q}}{Q}$ est un vecteur unitaire dans la direction de \vec{Q}

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ le tenseur antisymétrique de Levi Civita.

tel que $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = 0$ lorsque deux des indices sont égaux
 $= 1$ si $(\alpha\beta\gamma)$ est une permutation cyclique de (xyz)
 $= -1$ si $(\alpha\beta\gamma)$ est une permutation non cyclique de (xyz)

et τ^j est le tenseur $\tau^j = \begin{pmatrix} T^j & S^j \\ S^j & L^j \end{pmatrix} \quad (\text{II-30})$

T^j, L^j, S^j sont des tenseurs d'ordre 2

T^j et L^j sont symétriques ; S^j ne l'est pas et traduit la corrélation des mouvements de translation et de rotation. On peut montrer que S^j est identiquement nul si la molécule est centrosymétrique. On choisit d'autre part $\text{Trace}(S_j) = 0$ ce qui permet de déterminer complètement la matrice.

Le nombre d'éléments indépendants dans τ^j est donc 6 pour T^j , 6 pour L^j et 8 pour S^j soit 20 coefficients par molécule, alors que les U_c^{ij} , de même que les β^{ij} comptaient (6 coefficients x 4 atomes (Br)) + 1 coeff (carbone) = 25 coefficients par molécule. Les équations permettant d'exprimer τ^j en fonction des U^{ij} forment donc un système surabondant.

On utilise une procédure de moindres carrés pour déterminer les coefficients "T,L,S" à partir des U_C^{ij} . La formulation des équations normales commencée par Cruikshank (1956) [11] a été poursuivie et développée par Shomacker et Trueblood (1968) [12]. Les résultats obtenus pour le tétrabromure de carbone sont présentés dans la Table II-3.

	$T(\text{Å}^2 \times 10^4)$			$L(\text{rad}^2 \times 10^4)$			$S(\text{Å}^3 \times \text{rad} \times 10^4)$		
Molécule 1	413 (65)	75 (68)	3 (52)	158 (51)	28 (53)	-29 (40)	-23 (71)	-36 (44)	-33 (28)
		483 (56)	-47 (70)		148 (28)	36 (57)	-35 (38)	67 (48)	28 (37)
			504 (65)			173 (56)	1 (27)	9 (39)	-43 (85)
		R.m.s. (ΔU^{ij}) = 0.0049 Å			$\sigma(U^{ij}) = 0.0086 \text{ Å}$				
Molécule 2	402 (164)	-105 (103)	-120 (169)	101 (127)	47 (44)	-37 (152)	2 (117)	12 (44)	-49 (80)
		474 (192)	38 (101)		225 (147)	26 (41)	11 (49)	37 (209)	33 (47)
			577 (162)			84 (127)	50 (86)	8 (43)	-40 (207)
		R.m.s. (ΔU^{ij}) = 0.012 Å			$\sigma(U^{ij}) = 0.0207 \text{ Å}$				
Molécule 3	446 (49)	-19 (31)	-52 (57)	68 (35)	55 (13)	-40 (47)	4 (32)	72 (14)	-14 (30)
		511 (58)	79 (31)		172 (55)	1 (13)	7 (15)	51 (64)	24 (15)
			559 (50)			132 (35)	6 (27)	-2 (13)	-56 (64)
		R.m.s. (ΔU^{ij}) = 0.0037 Å			$\sigma(U^{ij}) = 0.0064 \text{ Å}$				
Molécule 4	459 (72)	40 (76)	-61 (51)	117 (53)	-4 (71)	-86 (42)	8 (84)	-23 (45)	-82 (31)
		515 (60)	-54 (74)		103 (40)	28 (65)		-8 (52)	36 (44)
			505 (77)			112 (53)		-5 (40)	1 (96)
		R.m.s. (ΔU^{ij}) = 0.0055 Å			$\sigma(U^{ij}) = 0.0096 \text{ Å}$				

TABLE II-3 COEFFICIENTS T,L,S (LES ECARTS TYPE SONT ENTRE PARENTHESES)

La molécule i est située autour de l'atome de carbone C(i). Le tenseur S n'a pas de valeurs significatives et pourra être pris égal à zéro. On peut aussi noter les écarts type importants des valeurs T et L évaluées pour la molécule 2 (et seulement pour elle). Ceci n'est peut être pas fortuit et nous en discuterons plus loin. On remarquera que les tenseurs T et L sont pratiquement diagonaux, indiquant que les ellipsoïdes correspondants ont leurs axes principaux dans les directions du système de référence orthogonal choisi pour évaluer leurs valeurs.

Les U^{ij} peuvent être recalculés à partir des coefficients TLS . Soient U_c^{ij} ces valeurs et U_o^{ij} celles données par la structure et écrites dans la table II. La comparaison entre la racine carrée $\langle \Delta U^{ij} \rangle^{1/2} = \langle U_o^{ij} - U_c^{ij} \rangle^{1/2} = \text{Rms} (\Delta U^{ij})$ et l'écart type estimé $\sigma(U_c^{ij})$ montre que ces quantités sont du même ordre de grandeur (Table III). C'est donc que le modèle de la molécule rigide est une bonne approximation.

On pourra voir sur la figure II-3, un tracé automatique (programme ORTEP) des ellipsoïdes thermiques des 4 molécules contenues dans l'unité asymétrique.

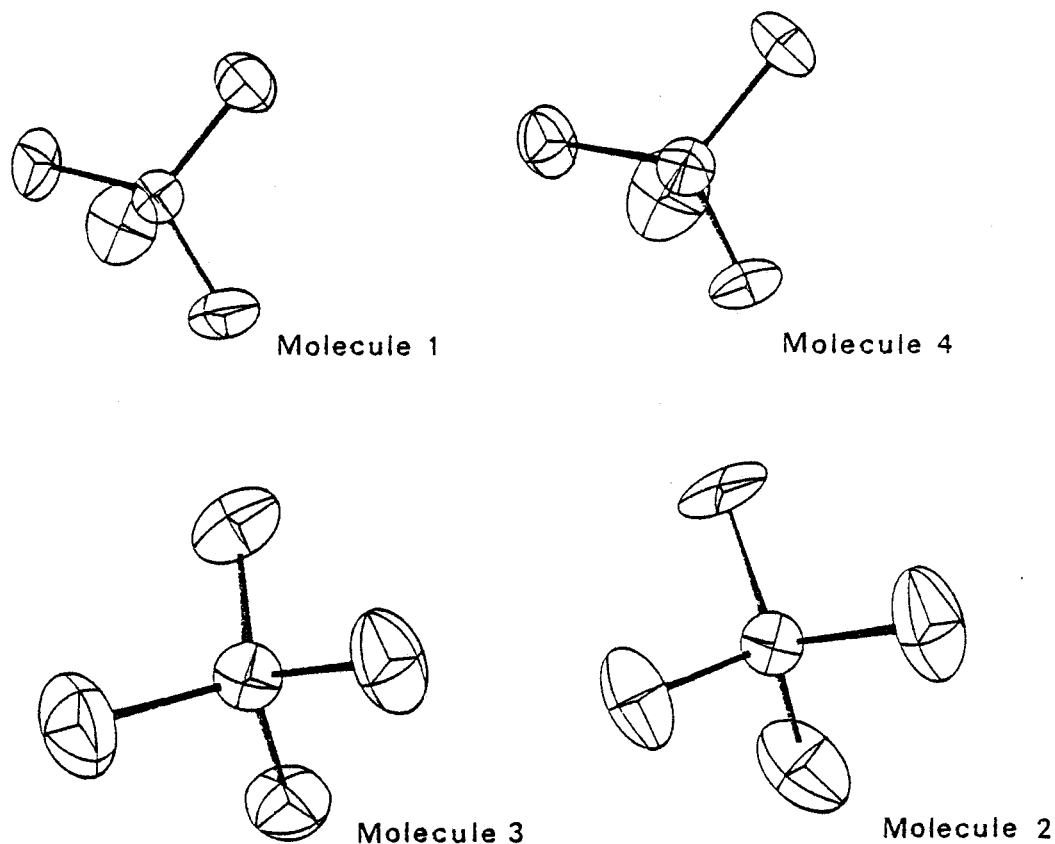


FIGURE II-3 : Les quatre molécules de l'unité asymétrique et leurs ellipsoïdes thermiques
[projection sur le plan (\vec{a}, \vec{c})]

Les figures (II-2) et (II-3) montrent que les projections dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) et dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) des molécules (1) et (4) sont approximativement identiques ; il en est de même pour les molécules (2) et (3). Toutes les molécules contenues dans la maille sont obtenues par des opérations de symétrie du type (II-27), c'est à dire que la moitié aura l'orientation (1) ou (4) et l'autre moitié l'orientation (2) ou (3). Le premier type, "orientation" (1) - (4) ou A est constitué de molécules ayant un axe d'ordre trois presque parallèle à la direction \vec{b} . Le second type, "orientation" (2) - (3) ou B est formé de molécules ayant un axe 4 presque parallèle à \vec{b} . La figure (II-4) permet de voir l'empilement schématisé des molécules A et B dans la maille. Les séquences sont respectivement A,A , B,B , A,A suivant \vec{a} ou \vec{c} et A,B,A,B suivant \vec{b} .

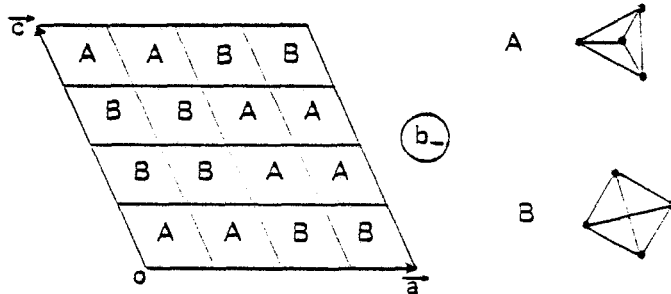
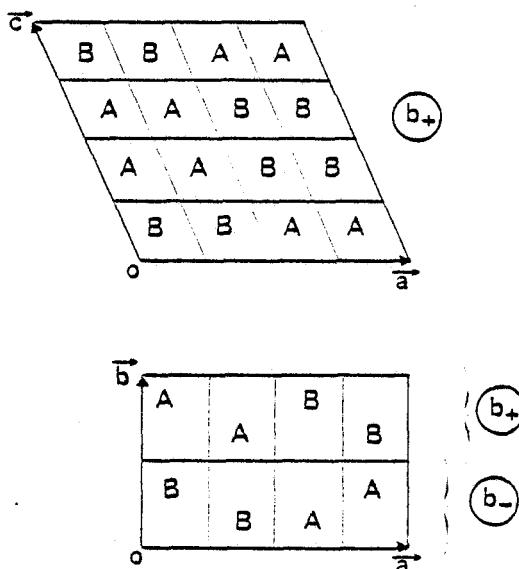


FIGURE II-4 :

Séquences dans la maille monoclinique.



c) Distances interatomiques et angles

La Table II-4 donne les principaux angles et distances entre les atomes :

<u>Distances et angle intramoléculaires</u>	
C-Br	1.912 (39) Å
Br-Br	3.123 (71)
Br-C-Br	109.48 ± 2.50°
<u>Plus petite distance intermoléculaire</u>	
Br-Br	3.776 (16) Å

TABLE II-4

La valeur moyenne de la distance intramoléculaire Br-Br bien que déterminée avec assez peu de précision est compatible avec la valeur moyenne de la distance C-Br = 1.912 Å. Pour un tétraèdre parfait où l'angle Br-C-Br = 109,47° et la distance C-Br = 1.912 Å, la distance Br-Br est en effet égale à 3.12 Å. On peut en conclure que la molécule moyenne n'est pas déformée et est parfaitement tétraédrique. Pour la distance C-Br, Kitaigorodsky (1955) [13] donne 1.85 Å et dans les Tables Internationales de Cristallographie [14] C-Br = 1.94 Å. La plus petite distance intermoléculaire Br-Br = 3.776 Å est égale à deux fois le rayon de Van der Waals donné par le potentiel de Scott et Sheraga (1965) [14].

d) La maille pseudo-cubique

Bien que la maille soit strictement monoclinique, plusieurs remarques permettent de supposer qu'il existe une maille approchée de symétrie plus grande. Par exemple, le nombre de raies de diffraction intenses est relativement faible. Les tenseurs thermiques T et L sont pratiquement scalaires. L'angle β de la maille monoclinique est très proche de 109°47 qu'on trouve entre deux directions [111] du cube. Enfin, la fig II-1 montre la ressemblance quant à l'orientation des molécules 1 et 4 et des molécules 2 et 3.

Finbak et Hassel (1937) [1] avaient donné le paramètre d'une pseudo maille cubique. Cependant, l'angle β calculé avec leurs valeurs est de 125°3' alors que la valeur mesurée est 110.88°.

Si nous effectuons la transformation :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= -2\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3 \\ \vec{B} &= \vec{a}_2 + \vec{a}_3 \\ \vec{C} &= 2\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3 \end{aligned} \tag{II-31}$$

\vec{A} , \vec{B} , \vec{C} représentant les vecteurs fondamentaux de la maille monoclinique et \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 les vecteurs de base de la maille cubique ; avec $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a = 8.82 \text{ \AA}$ nous obtenons les paramètres donnés dans la Table II-5.

	Calculé	Expérimental	Finbak & Hassel (1937)
A	21.60 Å	21.43 Å	24.94 Å
B	12.47	12.12	12.47
C	21.60	21.02	21.60
B	109.47°	110.88°	125.26°

TABLE II-5 PARAMETRES

La correspondance entre les deux réseaux caractérisée par les relations (II-31) peut être visualisée sur la figure (II-5) ci-dessous.

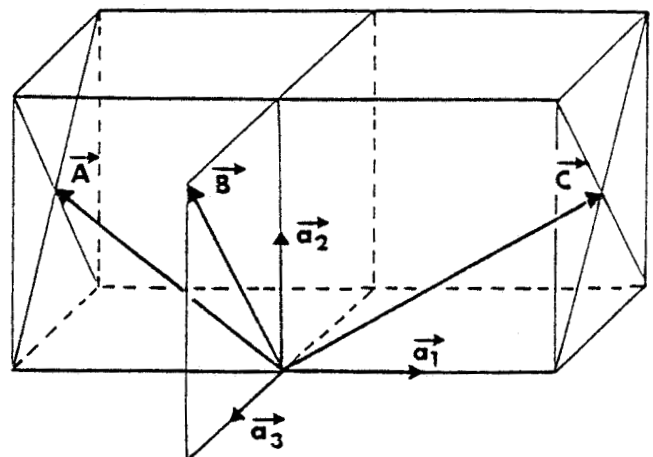


FIGURE II-5 :

Axes cristallographiques dans les mailles monoclinique ($\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$) et pseudo-cubique ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$).



Nous pouvons utiliser la transformation (II-31) pour décrire le réseau. Un vecteur \vec{OM} peut être écrit :

$$\vec{OM} = X\vec{A} + Y\vec{B} + Z\vec{C} = \vec{OO'} + x\vec{a}_1 + y\vec{b}_1 + z\vec{c}_1 \quad (\text{II-32})\text{-a}$$

où 0 et 0' sont les origines respectives des réseaux monoclinique et cubique.

Soit encore :

$$\begin{aligned} \vec{OM} &= (-2X + 2Z) \vec{a}_1 + (X + Y + Z) \vec{a}_2 + (-X + Y - Z) \vec{a}_3 \\ &= (x + x_0) \vec{a}_1 + (y + y_0) \vec{a}_2 + (z + z_0) \vec{a}_3 \end{aligned} \quad (\text{II-32})\text{-b}$$

$$\text{avec } \vec{OO'} = x_0\vec{a}_1 + y_0\vec{a}_2 + z_0\vec{a}_3$$

Choisissant l'origine 0' du réseau cubique au point occupé par l'atome C(1), on trouve : $(x_0 = 1.05, y_0 = 1.92, z_0 = -0.51)$. En se référant à cette origine, les coordonnées des autres atomes de Carbone peuvent être calculées (Table II-6). Les translations entre les atomes de carbone et l'origine sont celles du réseau cubique faces centrées [les exemples donnent approximativement $(-1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2})$, $(-1, -2, 2)$]. Dans la Table II-6 sont aussi écrites les coordonnées des atomes de brome par rapport aux coordonnées de l'atome de carbone appartenant à la même molécule.

Tous les sites moléculaires ont la symétrie approchée $\bar{4}2m$ (D_{2d}). Par exemple, dans la molécule (1), Br(1) et Br(2) sont approximativement dans un plan (010) et Br(3), Br(4) sont dans un plan (100). Un axe $\bar{4}$ de la molécule est aligné suivant la direction \vec{a}_3 du réseau. Les autres axes $\bar{4}$ du tétraèdre sont dans les directions des axes d'ordre 2 du réseau cubique.

Remarquons cependant que le choix du changement de base (II-31) n'est pas unique. Par suite de l'équivalence des vecteurs de base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, on aurait pu choisir $\vec{B} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$ ou $\vec{B} = \vec{a}_1 - \vec{a}_3$ etc... et les valeurs de \vec{A} et \vec{C} correspondantes. On aurait eu au total 6 possibilités. On peut penser que dans la phase I (haute température) ces 6 possibilités sont également probables et que la phase basse température ne représente en fait qu'un mono-domaine parmi les 6 possibles.

VALEURS EFFECTIVES					Valeurs prévisibles pour des molécules d'orientation 42m dans un réseau cubique avec $\alpha = \rho\sqrt{2} = 177$ (ur) $\beta = \rho\sqrt{3} = 125$ (ur)		
	x	y	z		x	y	z
C(1)	0	0	0		0	0	0
Br(1)	-180	-8	135		-α	0	β
Br(2)	195	6	113		α	0	β
Br(3)	-4	184	-129		0	α	-β
Br(4)	-11	-182	-118		0	-α	-β
C(2)	-1057	-492	-557		-1000	-500	-500
Br(5)	-121	18	-183		-β	0	-α
Br(6)	154	163	-5		β	α	0
Br(7)	102	-192	2		β	-α	0
Br(8)	-136	11	184		-β	0	α
C(3)	-570	-986	-551		-500	-1000	-500
Br(9)	-119	7	-188		-β	0	-α
Br(10)	123	185	16		β	α	0
Br(11)	120	-191	-6		β	-α	0
Br(12)	-123	-2	175		-β	0	α
C(4)	-487	17	-498		-500	0	-500
Br(13)	-162	10	147		-α	0	β
Br(14)	-8	177	-135		0	α	-β
Br(15)	181	-2	115		α	0	β
Br(16)	-12	-187	-129		0	-α	-β
C(1')	-1104	-1933	1933		-1000	-2000	2000
Br(1')	181	135	-8		α	β	0
Br(2')	-195	113	6		-α	β	0
Br(3')	4	-130	184		0	-β	α
Br(4')	11	-119	-182		0	-β	-α

TABLE II-6 Coordonnées réduites ($\times 10^3$) de quelques atomes dans le système cubique. L'origine est prise en C(1). Les coordonnées des atomes de brome sont prises par rapport à celles du centre de masse de la molécule. C(1') est obtenu à partir de C(1) par la translation $-x, y, \frac{1}{2} - z$.



II.6 CONSIDERATIONS ENERGETIQUES

Chaque molécule est approximativement entourée de 12 premières voisines et de 6 secondes voisines. La distance entre le centre de masse d'une molécule et ceux de ses premières voisines varie de 5.30 Å à 6.60 Å. Le centre de masse des secondes voisines est situé à des distances allant de 7.5 à 9.3 Å. De manière à déterminer la stabilité de la structure précédemment déterminée nous avons calculé l'énergie potentielle de chaque molécule entourée de ses molécules premières voisines. Chacune des molécules est tournée autour de ses axes (4) ou (3) en laissant les molécules voisines fixées dans les positions données par la structure. L'énergie potentielle est calculée par sommation des interactions brome-brome en utilisant le potentiel donné par Scott et Sheraga [14].

$$V = -\frac{A}{r^6} + B \exp(-Cr) \quad (\text{II-33})$$

$$\text{où } \left. \begin{array}{l} A = 5180 \\ B = 34600 \\ C = 2.78 \end{array} \right\} \text{ si } V \text{ est exprimé en kcal/mole et } r \text{ en } \text{Å}$$

Les potentiels carbone-carbone et carbone-brome sont négligés ainsi que les interactions brome-brome entre secondes voisines. On peut s'attendre en effet à ce que les interactions carbone-carbone et carbone-brome entre deux molécules voisines soient "écranées" par celles des bromes et que l'effet des secondes voisines se traduise par une petite correction aux résultats obtenus.

Le calcul montre que :

a) bien que légèrement différentes, ce qui nécessite 4 molécules dans l'unité assymétrique pour décrire la maille, toutes les molécules du type A ou de type B se comportent approximativement de la même façon en ce qui concerne les rotations autour des axes 4 et 3.

b) la rotation est plus aisée autour des axes 3 qu' autour des axes 4 moléculaires.

c) pour les molécules (2) et (3), les puits de potentiel sont moins profonds pour des rotations effectuées autour de certains axes d'ordre 3 moléculaires (ex/ axe C₂-Br₇ ou C₃-Br₁₁).

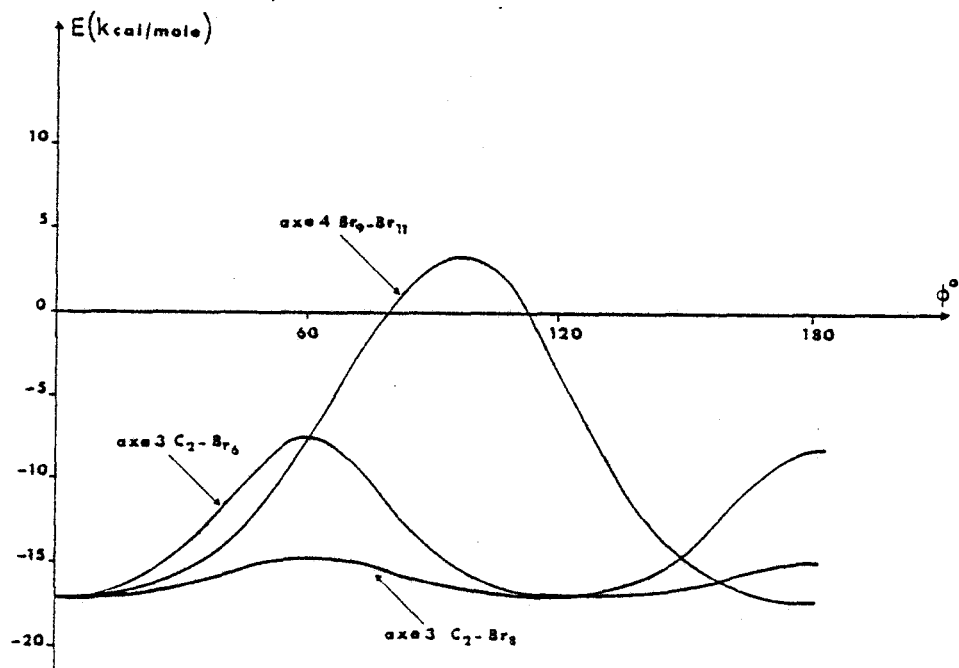


FIGURE II-6 : Variations du potentiel cristallin pour des rotations autour d'axes de symétrie moléculaires particuliers.

La figure II-6 schématise ces principaux résultats et on peut voir que pour une rotation de la molécule 3 autour de l'axe 3 C_2-Br_8 , la hauteur de la barrière de potentiel est d'environ 2.5 kcal/mole. A $T = 325$ K, l'énergie thermique $kT \approx 0.64$ kcal mole⁻¹ et la hauteur de la barrière est seulement de quelques kT ., c'est à dire guère plus que celle qui a pu être déterminée dans la phase cubique à haute température.

Cette remarque appelle deux commentaires :

a) il faut à notre avis être très prudents quant à la conclusion. Le potentiel utilisé n'est pas forcément le mieux adapté. L'énergie de réseau qu'on peut déduire est de l'ordre de 17 kcal/mole qu'on peut comparer à celle

mesurée par Bradley & Drury (1959) [15] qui est égale à 13 kcal/mole dans le réseau monoclinique. Ces auteurs proposent d'ailleurs un potentiel de la forme :

$$E = \lambda/r^6 - \mu/r^n \quad \text{avec } n = 9$$

On pourrait aussi tenir compte d'une délocalisation de la charge électrique. Aucune mesure précise n'a été faite à ce jour pour des systèmes contenant des atomes de brome mais on peut penser que le potentiel pourrait être amélioré en prenant sur chaque brome une charge de l'ordre de -0.2 électron et sur le carbone $q = 0.8$ électron. Quoiqu'il en soit, le modèle proposé plus haut même s'il n'est que qualitatif montre l'anisotropie du potentiel dans la phase monoclinique.

b) Bien qu'aucune observation précise n'en ait été faite dans la détermination de la structure (More, Baert & Lefebvre 1978 [16]), Powers & Rudman (1980) [17]), divers auteurs prévoient un certain degré de désordre dans la phase de basse température. On signalera par exemple des études de diffusion Raman (Shinoda (1978) [18], Ebisuzaki (1978) [19]), une expérience de résonance magnétique nucléaire (Pettitt & Wasylishen (1979) [20]), une mesure de la résistivité thermique (Andersson & Ross (1980) [21]) ; toutes ces expériences semblent indiquer qu'il reste un certain désordre à des températures très inférieures à celles de la transition. Nos résultats ne permettent pas de trancher. Nous avons signalé précédemment certaines anomalies sur les valeurs des tenseurs T et L de certaines molécules. Par ailleurs, le facteur de reliabilité n'est que de 7 % aussi bien pour notre affinement que celui de Powers & Rudman [17]. Cette valeur est en général plus faible pour les cristaux moléculaires.

Notons enfin qu'une étude de diffusion Raman par Debeau et Pick (1980) [22] dans la phase basse température ne signale aucune anomalie sauf peut-être une "faible persistance" en dessous de la température de transition mais disparaissant très vite, du désordre orientationnel. Ces auteurs confirment la grande polarisabilité des atomes de brome déjà signalée précédemment par Yvinec & Pick (1979) [23].

Des mesures à basse température pourraient sans doute permettre un meilleur affinement. Des résultats préliminaires sur échantillon de poudre

obtenus à 4.2 k par P. Convert et J. Lefebvre [24] à l'Institut Laue-Langevin indiquent que les paramètres sont alors :

$$\begin{aligned} a &= 20.89 \pm 0.04 \text{ \AA} \\ b &= 11.73 \pm 0.03 \text{ -} \\ c &= 20.51 \pm 0.04 \text{ -} \\ \beta &= 111,69 \pm 0.02^\circ \\ V &= 4670 \pm 31 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La maille reste monoclinique après quelques variations des paramètres. Il est cependant difficile de préciser le groupe spatial sans ambiguïté.

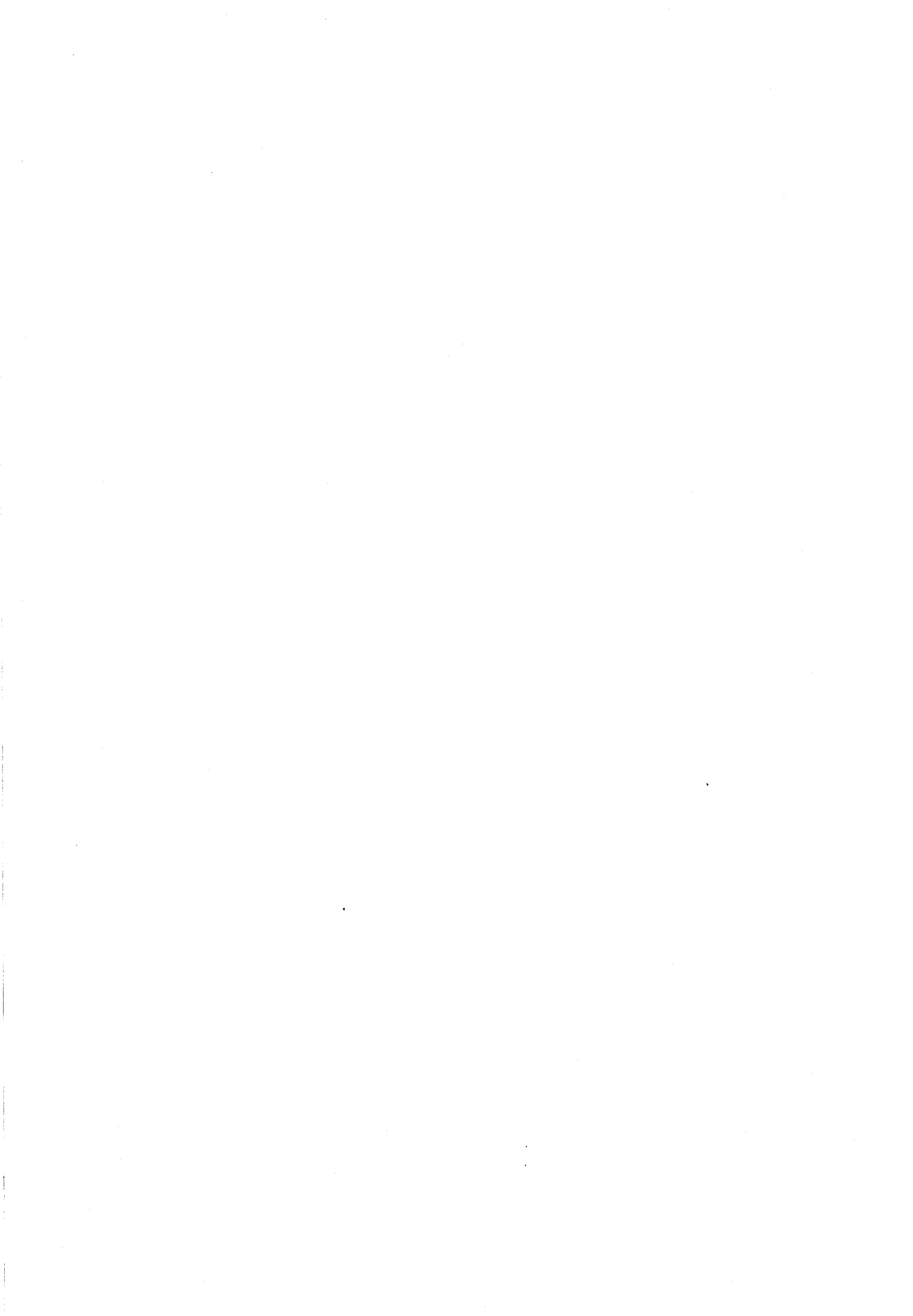


BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] Finbak C. et Hassel O. (1937)
Z. Phys. Chem. (B) 36 301-308
- [2] Mark H. (1924)
Ber. dtsh. Chem. Ges. 57 1820-1827
- [3] Harris M.T. (1962)
X ray diffract studies of Carbon Tetrabromide and Alloantin Dihydrate.
Thesis, New Brunswick, New Jersey. Ann. Arbor, Michigan University
microfilms Inc.
- [4] International Tables for X-ray Crystallography (1962)
Vol. III Birmingham : Kynoch Press
- [5] Wilson A.J.C. (1949)
Acta Cryst. 2 218
- [6] Sayre D. (1952)
Acta Cryst. 5 60
- [7] Cochran W. et Woolfson M.M. (1955)
Acta Cryst. 8 1
- [8] Germain G., Main P. et Woolfson M.M. (1967)
Acta Cryst. B-24 91
- [9] Busing W.R., Martin K.O. & Levy H.A. (1962) ORFLS
Report ORNL - TM - 305 Oak Ridge National Laboratory Tennessee
- [10] Lefebvre J.
Thèse de 3ème Cycle (1971) Lille

- [11] Cruikshank D.W.J. (1956)
Acta Cryst. 9 754
- [12] Shomacker V. & Trueblood K.N. (1968)
Acta Cryst. B 24 63-76
- [13] Kitaigorodsky A.I. (1955)
Organic Chemical Crystallography New York : Consultants Bureau
- [14] Scott R.A. & Scheraga H.A. (1965)
J. Chem. Phys. 42 2209-2215
- [15] Bradley R.S. & Drury T. (1959)
Trans. Faraday Soc. 55 , 1844-1847
- [16] More M., Baert F. & Lefebvre J. (1978)
Acta Cryst. B 33 3681-3684
- [17] Powers R. & Rudman R. (1980)
J. Chem. Phys. 72 1629-1634
- [18] Shinoda T. (1978)
Molec. Crystals liq. Crystals 44 , 277
- [19] Ebizuzaki Y. (1978)
"Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics" éditée par M. Balkanski (Flammarion)
p. 505-507
- [20] Pettitt B.A. & Wasylshen R.E. (1979)
Chem. Phys. Lett. 63 539
- [21] Andersson P. & Ross R.G. (1980)
Molecular Physics 39 6, 1359-1368
- [22] Debeau M. & Pick R.M. (1980)
Journal of Raman Spectroscopy 9 3, 157-161

- [23] Yvinec M. & Pick R.M. (1979)
J. Chem. Phys. 71, 3440
- [24] Convert P. & Lefebvre J.
Expérience sur D1B - communication personnelle



CHAPITRE 3

Structure de la phase de
haute température



III.1 INTRODUCTION

III.2 MESURE DES INTENSITES DES RAIES DE BRAGG

- a) Fabrication et conservation des cristaux
- b) Collection des intensités

III.3 DETERMINATION ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

- a) Résultats cristallographiques
- b) Modèle d'orientations discrètes (Frenkel)
- c) Modèle de distribution orientationnelle isotrope
- d) Développements en fonctions adaptées à la symétrie
- e) Commentaires sur les différents résultats

III.4 EFFETS DU COUPLAGE TRANSLATION-ROTATION

III.5 RELATIONS ENTRE DENSITE DE PROBABILITE ET POTENTIEL

III . STRUCTURE DE LA PHASE DE HAUTE TEMPERATURE

III.1 INTRODUCTION

Pour une température T comprise entre 319 K et 365 K, la phase solide (de haute température) est "plastique". Finbak et Hassel (1937) [1] ont en effet signalé la faible valeur des intensités observées dans cette phase et l'ont attribuée à des rotations des molécules. Une mesure de l'entropie de transition a contribué ensuite à faire admettre cette hypothèse.

En première approximation, le désordre peut être interprété en supposant que chaque molécule occupe au hasard une orientation parmi N orientations possibles, la symétrie moyenne restant cependant cubique (hypothèse de Frenkel). Dans ce cas, *en négligeant les corrélations* et l'entropie due à l'agitation thermique, l'entropie de transition est approximativement égale à :

$$\Delta S_t = R L_n N \quad (\text{III-1})$$

R étant la constante des gaz parfaits
 L_n le logarithme naturel de N.

Des mesures dans CBr_4 (Marshall, Staveley & Hart, 1956 ; Hildebrand & Scott 1950 [2], [3]) fournissent.

$$\Delta S_t = 4.98 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Une étude par Guthrie & Mc Cullough (1961) [4] montre que les orientations les plus favorables pour la structure désordonnée sont en général celles qui fournissent la plus grande correspondance entre les éléments de symétrie du réseau et ceux de la molécule.

Pour les molécules tétraédriques, il existe 4 classes de symétrie dans lesquelles deux ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule coïncident avec des éléments du réseau cubique. La classe de symétrie T_d correspond ainsi à 2 orientations distinctes possibles, D_{2d} à 6 orientations, C_{3v} à 8 orientations et C_{2v} à 12 orientations. En tenant compte de l'encombrement stérique et pour une structure "ferro-rotationnelle" pour laquelle les tétraèdres ont des

orientations identiques, T_d , C_{3v} et C_{2v} sont favorables dans un réseau cubique à faces centrées alors que D_{2d} est favorable pour un réseau cubique centré. L'ordre relatif pour la stabilité étant d'après les auteurs [4] : $T_d > C_{3v} > C_{2v}$.

L'entropie de transition étant de $4.98 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ soit approximativement $R \ln 12$ ($\ln = 4.94$), le désordre maximum correspondrait donc à $N = 12$ c'est à dire à la symétrie C_{2v} . Cependant, le reste de l'entropie n'est sans doute pas suffisant pour rendre compte de la part due à l'accroissement de l'agitation thermique qui ne manque pas de se produire lorsqu'on passe du solide ordonné au solide plastique. Aussi, Guthrie et Mc Cullough supposent que dans le cas typique d'une molécule tétraédrique, le désordre orientationnel correspond aux 10 orientations distinctes des symétries combinées T_d et C_{3v} , ce qui donne :

$$R \ln 10 = 4.58 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

et ils attribuent $0.4 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ à la variation d'entropie d'origine thermique entre les deux phases. ‡

Cette hypothèse n'est probablement pas réaliste dans le cas du tétra-bromure de carbone. Nous verrons au chapitre suivant que des corrélations existent entre les orientations des molécules de la phase plastique. Une évaluation de l'entropie de configuration à partir d'un modèle simple de corrélation conduit à la valeur $1.48 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (G. Coulon 1981 [5]).

L'expression III-1 est en fait trop simple pour être appliquée dans le cas général. Hüller et Press (1979) [6] en ont montré les faiblesses et précisé les conditions d'application.

En ce qui concerne la structure et (ou) la détermination du nombre N d'orientations distinctes à envisager, une étude directe par les méthodes traditionnelles est donc d'un grand intérêt.

III.2 MESURE DES INTENSITES DES RAIES DE BRAGG

a) Fabrication et conservation des cristaux

Les problèmes expérimentaux les plus importants furent ceux liés à la fabrication, à la conservation et au transport des monocristaux. Il faut rappeler ici les problèmes, déjà rencontrés lors de la détermination de la

‡ L'entropie due à la variation de volume est: $\Delta S_v = 0.14 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

structure de la phase basse température, dus à l'absorption des échantillons aux longueurs d'onde X les plus courantes et à la sublimation rapide du matériau à la pression atmosphérique. La vitesse de sublimation est encore accrue dans la phase plastique de sorte qu'il est impossible d'opérer autrement que sous tube scellé. Ceci impose des conditions particulières à la fabrication des échantillons. Il s'est avéré impossible de fabriquer les très petits cristaux utilisables sur le diffractomètre automatique du laboratoire et du fait de l'absorption importante des rayons X dans les cristaux fabriqués nous fûmes contraints d'utiliser les neutrons.

Des monocristaux de volume approximatif de $0,3 \text{ cm}^3$ ont été fabriqués par sublimation à 52° Celsius dans des sphères de quartz. Le dispositif de fabrication est détaillé dans l'annexe A. Le cristal une fois fabriqué est disposé à l'intérieur d'un four à alimentation portable pouvant fonctionner sous 12 volts (batterie de voiture par exemple). Une batterie interne permet une autonomie de 6 heures. A l'intérieur du four un gradient de quelques dixièmes de degré est maintenu pour interdire tout "déplacement" du cristal vers un éventuel point froid de la sphère de quartz (voir annexe A). La température est habituellement réglée à $52 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

b) Collection des intensités

Deux séries d'expérience furent faites : l'une au C.E.A. (Saclay) sur le spectromètre H9 qui permet de collecter 24 réflexions non équivalentes dans une seule strate $[1\bar{1}0]$; l'autre à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) où furent mesurées 30 réflexions indépendantes dans tout l'espace à l'aide du diffractomètre à quatre cercles D_{10} . La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 1,197 \text{ \AA}$ dans le premier cas et $\lambda = 1,2603 \text{ \AA}$ dans le deuxième. Des scans $\omega-2\theta$ furent effectués avec un pas de $0,1^\circ$ en 2θ . Le bruit de fond fut mesuré à la fin des expériences en enlevant le cristal du four d'aluminium. L'absorption vraie des neutrons ($\mu = 0,09 \text{ cm}^{-1}$) a été négligée. Il est probable que les deux raies de bas indice (111) et (200) qui sont les plus intenses du spectre (voir Table III-1) sont affectées d'extinction primaire due aux interférences destructives des ondes diffractées (théorie dynamique). Elles ont en conséquence été omises dans les affinements de structure.

III.3 DETERMINATIONS ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

a) Résultats cristallographiques

Le réseau de la phase I est cubique à faces centrées et l'on dénombre 4 molécules par maille ($Z = 4$). Le paramètre est $a = 8.82 \pm 0.01 \text{ \AA}$ à $T = 325 \text{ K}$.

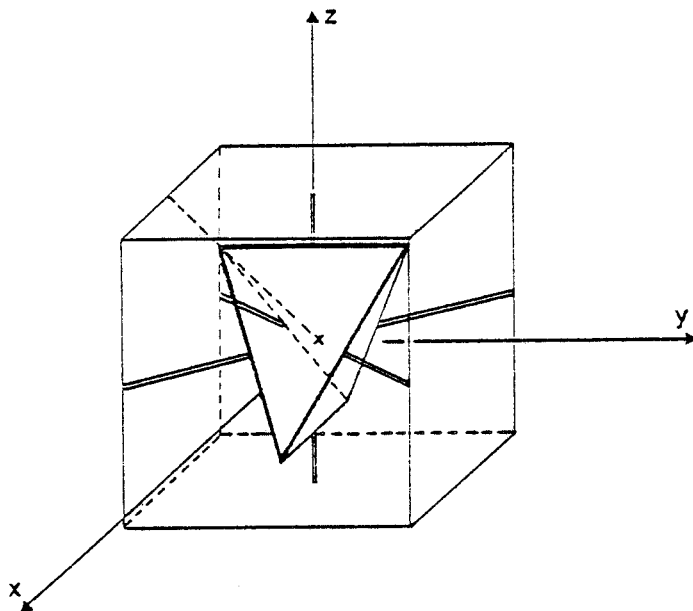
b) Modèle d'orientations discrètes (Frenkel)

Compte tenu des orientations observées dans la phase de basse température le désordre peut être décrit en supposant qu'en chaque site du réseau cubique, une molécule peut prendre 6 orientations distinctes de symétrie "locale" $\bar{4}2m (D_{2d})$.

Pour ces orientations [suggérées par Guthrie et Mc Cullough (1961)], un axe d'ordre 2 du tétraèdre moléculaire est aligné avec un axe d'ordre 4 - type [001] du réseau ; les autres axes 2 du tétraèdre moléculaire sont dans la direction des axes d'ordre 2 - type [110] du réseau ; les plans de symétrie du tétraèdre sont confondus avec deux plans de symétrie verticaux et quatre plans de symétrie diagonaux du réseau. Une des orientations est dessinée figure III-1.

FIGURE III-1 :

Molécule tétraédrique sur un site de symétrie D_{2d} .



Si ρ est égal à la distance intramoléculaire C-Br et avec $\alpha = \rho \sqrt{\frac{2}{3}}$ et $\beta = \frac{\rho}{\sqrt{3}}$, les coordonnées des atomes de brome pour les 6 orientations de symétrie D_{2d} envisagées sont :

orientation	coordonnées des 4 atomes de brome			
1	$\bar{\alpha} 0 \beta$	$\alpha 0 \beta$	$0 \alpha \bar{\beta}$	$0 \bar{\alpha} \bar{\beta}$
2	$\bar{\beta} \alpha 0$	$\bar{\beta} \bar{\alpha} 0$	$\beta 0 \bar{\alpha}$	$\beta 0 \alpha$
3	$0 \beta \bar{\alpha}$	$0 \beta \alpha$	$\alpha \bar{\beta} 0$	$\bar{\alpha} \bar{\beta} 0$
4	$\alpha 0 \bar{\beta}$	$\bar{\alpha} 0 \bar{\beta}$	$0 \bar{\alpha} \beta$	$0 \alpha \beta$
5	$\beta \bar{\alpha} 0$	$\beta \alpha 0$	$\bar{\beta} 0 \alpha$	$\bar{\beta} 0 \bar{\alpha}$
6	$0 \bar{\beta} \alpha$	$0 \bar{\beta} \bar{\alpha}$	$\bar{\alpha} \beta 0$	$\alpha \beta 0$

$\bar{\alpha}$ est écrit pour $-\alpha$. Les coordonnées obtenues pour les 3 dernières orientations sont obtenues à partir des 3 premières en appliquant l'inversion. En vertu de cette remarque, le facteur de structure est proportionnel à :

$$F \sim b_C + \frac{4}{8} b_{Br} \left\{ \cos \beta Q_z (\cos \alpha Q_x + \cos \alpha Q_y) + \text{permutations circulaires} \right\} \quad (\text{III-2})$$

où $b_C = 0.665 \cdot 10^{-12}$ cm et $b_{Br} = 0.68 \cdot 10^{-12}$ cm sont les longueurs de diffusion cohérente des atomes de carbone et de brome. Q_x, Q_y, Q_z sont les composantes du vecteur de diffusion. Il faut enfin tenir compte du facteur de température. La structure étant orientationnellement désordonnée il faut s'attendre à ce que les ellipsoïdes thermiques soient relativement grands. Nous avons utilisé des facteurs de température moléculaires T, L, S comme au chapitre II. Du fait de la symétrie $\bar{4}2m$, le tenseur se réduit aux 5 coefficients $T_{11}, T_{33}, L_{11}, L_{33}$ et S_{12} .

Un effet important qui doit être pris en compte est le raccourcissement apparent des projections dans la direction du vecteur de diffusion \vec{Q} des distances interatomiques. Cet effet est dû aux grandes amplitudes de rotation des molécules autour de leurs positions d'équilibre et a été étudié par Willis et Pawley (1970) [7]. On peut en tenir compte en écrivant :

$$F'_{\text{calc}} = S_c \left\{ b_c + \frac{2}{6} b_{\text{Br}} \sum_{j=1}^{12} A_j B_j \right\} \exp \left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle \right)$$

$$\text{avec } A_j = \cos \left[\sum_{\alpha=1}^3 Q_\alpha r_{j\alpha} (1 - \langle \omega_x^2 \rangle) \right]_{(\alpha=x,y,z)} \quad (\text{III-3})$$

$$B_j = \exp \left(-\frac{1}{2} Q^2 r_j^2 \sin^2 \theta_j \langle \omega_x^2 \rangle \right)$$

S_c est un facteur d'échelle, la somme sur j est étendue aux 3 x 4 atomes de brome correspondant aux trois premières orientations. $\langle \omega_x^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de rotation et

$$\sin^2 \theta_j = \frac{|\vec{Q} \wedge \vec{r}_j|^2}{Q^2 r_j^2} . \quad B_j \text{ est le facteur de Debye Waller de rotation.}$$

L'affinement montre que $S_{12} \neq 0$, $T_{33} \neq T_{11}$ et $L_{33} \neq L_{11}$ et les paramètres obtenus sont alors :

- distance C-Br = $1.91 \pm 0.03 \text{ \AA}$
- $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{\langle u^2 \rangle}{3} = 0.20 \pm 0.02 \text{ \AA}^2$
- $\langle \omega_x^2 \rangle = \langle \omega_y^2 \rangle = \langle \omega_z^2 \rangle = \frac{\langle \omega^2 \rangle}{3} = 0.05 \pm 0.01 \text{ rd}^2$

Le coefficient de reliabilité non pondéré

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \left| |F'_0|^i - |F'_c|^i \right|}{\sum_i |F'_0|^i}$$

est $R = 21 \%$.

Le coefficient de reliabilité pondéré R_w est égal à 15% .

On déduit en outre que : $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0.77 \text{ \AA}$

$$\text{et que } \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = 22.2^\circ$$

ce qui correspond à des déplacements considérables aussi bien en translation qu'en rotation.

Les facteurs de structure observés (colonne 2) et calculés (colonne 4) pour ce modèle sont donnés dans la Table III-1. Les résultats de l'affinement ayant ce modèle d'orientations discrètes pour base ne sont évidemment pas satisfaisants, cependant ils constituent quand même une bonne approximation et pourront être utilisés pour simplifier les calculs.

1 h k l	2 F_{obs}	3 $\sigma(F)$	4 F_{calc} (O_{2d})	5 F_{cal} rot. isotrope	6 F_{calc} harmoniques cubiques
111*	24.850	0.060	25.260	26.309	26.30
200*	18.750	0.060	15.733	18.112	18.476
220	1.480	0.110	1.888	2.815	1.697
311	1.750	0.120	0.901	0.911	1.189
222	1.850	0.120	4.515	1.035	2.344
400	5.480	0.080	3.413	2.836	5.640
331	3.220	0.090	5.022	4.222	3.088
420	3.510	0.100	4.099	4.575	3.270
422	5.340	0.110	6.847	5.299	6.508
333	9.360	0.070	8.757	5.237	9.450
115	5.680	0.110	5.709	5.237	5.544
440	1.380	0.330	2.039	4.409	1.591
531	2.110	0.170	2.618	3.726	2.791
600	5.530	0.110	4.551	3.498	5.544
442	4.670	0.120	3.628	3.498	4.428
620	2.490	0.180	2.361	2.608	2.745
533	3.010	0.110	2.189	2.049	2.988
622	2.150	0.210	1.566	1.363	1.359
444	2.270	0.150	1.553	1.304	2.462
551	1.480	0.560	0.579	0.994	0.809
711	1.270	0.580	1.180	0.994	1.321
640*	0.000	1.000	0.536	0.911	0.652
642	0.000	1.240	0.536	0.642	0.561
553	0.000	0.410	0.472	0.517	0.514
731	0.000	0.510	0.472	0.517	0.470
800	0.650	0.840	0.472	0.373	0.431
733	0.000	1.000	0.300	0.331	0.275
644	0.000	1.000	0.236	0.331	0.207
066	0.000	1.000	0.515	0.290	0.588
322	0.000	1.000	0.279	0.290	0.265

* LES REFLEXIONS MARQUEES D'UNE ASTERISQUE N'ONT PAS ETE PRISES EN COMPTE LORS DES AFFINEMENTS

Table III-1 TABLE DES FACTEURS DE STRUCTURE
(mesurés = F_{obs} , calculés = F_{calc})



c) Modèle de distribution orientationnelle isotrope

Les très grands déplacements rencontrés lors de l'étude du modèle précédent suggèrent d'essayer un modèle où la molécule effectuerait une rotation isotrope.

En première approximation, nous négligerons un couplage éventuel entre les mouvements de translation et de rotation. Mise à part la translation, la structure sera déterminée lorsqu'on connaîtra dans un repère lié au cristal la densité de longueur de diffusion (analogue à la densité électronique dans le cas des rayons X) des atomes de brome soit :

$$a(\vec{r}) = b_{Br} a(\theta, \varphi) \frac{\delta(r - \rho)}{r^2} \quad (\text{III-4})$$

$\delta(r - \rho) / r^2$ indique que la longueur r du vecteur \vec{r} doit être égale à $\rho = r_{C-Br}$. $a(\theta, \varphi)$ est la probabilité d'orientation du vecteur $\vec{r} / |\vec{r}|$. Dans le modèle de rotation isotrope, $a(\theta, \varphi) = \text{constante}$.

Nous allons établir ci-dessous l'expression du facteur de structure correspondant à ce modèle et commencer par rappeler les bases de la théorie de la diffusion des neutrons à laquelle nous nous référerons souvent par la suite.

La section efficace de diffusion des neutrons s'écrit dans le cas général (Van Hove (1954) [8])

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle b_{\vec{Q}}^+(0) \cdot b_{\vec{Q}}(t) \rangle \quad (\text{III-5})$$

Elle exprime en quelque sorte "l'efficacité" de la collision des neutrons incidents de vecteur d'onde \vec{k}_0 par unité d'angle solide $d\Omega$ centré sur la direction \vec{k} des neutrons diffusés analysés par le compteur par unité d'énergie transférée $d\omega$. Cette collision est effectuée avec un diffuseur dont l'état est caractérisé par $b_{\vec{Q}}(t)$ à l'instant t alors qu'il était $b_{\vec{Q}}(0)$ à l'origine des temps.

$$b_{\vec{Q}}(t) = \sum_{n,j} b_j e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{x}_n + \vec{u}_n(t) + \vec{r}_{nj}(t))} \quad (\text{III-6})$$

La somme sur n porte sur toutes les molécules. Les centres de masse de ces molécules sont situés aux extrémités des vecteurs $\vec{x}_n + \vec{u}_n(t)$; \vec{x}_n représente

la position au repos du centre de masse de la molécule n alors que $\vec{u}_n(t)$ caractérise son déplacement à l'instant t par rapport à la position de repos. La somme sur j porte sur tous les atomes d'une même molécule. La longueur de diffusion de l'atome j est b_j et cet atome j est repéré par rapport au centre de masse moléculaire par le vecteur $\vec{r}_{nj}(t)$. Si on suppose la molécule de CBr_4 rigide, ce que nous admettrons par la suite, $r_j(t) = 0$ si l'atome est un atome de carbone de longueur de diffusion cohérente b_c et $\vec{r}_j(t) = (\rho, \theta_j(t), \varphi_j(t))$ pour les atomes de brome de longueur de diffusion cohérente b_{Br} .

Dans le cas d'un découplage des translations et des rotations, c'est à dire lorsque les moyennes sur les translations peuvent être effectuées indépendamment de celles sur les rotations, (cas où le hamiltonien ne comporte pas de termes croisés de variables radiales et angulaires), (III-5) s'écrit en tenant compte de (III-6).

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{nn'} e^{i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_{n'}(0)} \rangle_T \quad (\text{III-7})$$

$$\times \sum_{jj'} \langle e^{i\vec{Q}\vec{r}_{nj}(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{r}_{n'j'}(0)} \rangle_R b_j b_{j'}$$

Le terme de diffusion élastique est obtenu en faisant tendre $t \rightarrow \infty$ (Marshall & Lovesey (1971) [9]). L'hypothèse ergodique implique que à $t \rightarrow \infty$ les mouvements moléculaires sont décorrélés de sorte que les fonctions de corrélation du type $\langle f_j(t) f_{j'}(0) \rangle$ se réduisent à $\langle f_j \rangle \langle f_{j'} \rangle$. Le terme $\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle^2$ s'écrit simplement dans ce cas e^{-2W} qui est le carré du facteur de Debye Waller (voir Annexe B) et :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{Nk}{k_0} e^{-2W} |F(\vec{Q})|^2 \delta(\omega) \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \quad (\text{III-8})$$

avec :

$$F(\vec{Q}) = \sum_j b_j \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle_R \quad (\text{III-9})$$

La moyenne est à prendre sur l'espace de configuration qui se réduit ici à celui des orientations de la molécule puisque $|\vec{r}| = \rho$ est fixé, soit :

$$\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle = \int e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} a(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{III-10})$$

où $a(\theta, \varphi)$ est la densité de probabilité que le vecteur unitaire $\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$ soit dans l'angle solide $\sin\theta \, d\theta \, d\varphi$.

Dans le modèle de distribution isotrope, la densité de probabilité normalisée est constante et vaut :

$$a_{\text{iso}}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi}$$

D'autre part : (Rose (1957) [10])

$$e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} = 4\pi \sum_{\ell m} (-i)^\ell j_\ell(Q\rho) K_{\ell m}(\theta_Q, \varphi_Q) K_{\ell m}^*(\theta_j, \varphi_j) \quad (\text{III-12})$$

$j_\ell(Q\rho)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ . Les angles θ_Q, φ_Q repèrent la direction du vecteur \vec{Q} et θ_j, φ_j , la direction du vecteur \vec{r}_j . Les fonctions $K_{\ell m}$ sont les harmoniques cubiques, combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques et ayant des propriétés de symétrie conformes à la symétrie cubique (von der Lage & Bethe (1947) [11] - Altman & Cracknell (1965) [12]).

(III-10) s'écrit alors :

$$\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle = \sum_{\ell m} (-i)^\ell j_\ell(Q\rho) K_{\ell m}(\theta_Q, \varphi_Q) \int K_{\ell m}^*(\theta_j, \varphi_j) \sin\theta_j \, d\theta_j \, d\varphi_j$$

Utilisant la relation d'orthogonalité des harmoniques cubiques et l'identité : $K_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, (voir Annexe C), on en déduit pour une distribution orientationnelle isotrope :

$$\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle = j_0(Q\rho) = \frac{\sin Q\rho}{Q\rho} \quad (\text{III-13})$$

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(Q) = b_c + 4b_{Br} \frac{\sin Q\rho}{Q\rho} \quad (\text{III-14})$$

ou

$$F'(Q) = \left\{ b_c + 4b_{Br} \frac{\sin Q\rho}{Q\rho} \right\} e^{-W}$$

La table III-1 (colonne 5) montre ce facteur $F'(Q)$ calculé avec les paramètres suivants :

$$\sigma = 1.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\langle u_x^2 \rangle = 0.20 \pm 0.02 \text{ \AA}^2$$

Le facteur de reliabilité pondéré est $R_w = 16 \%$ alors que $R = 28 \%$ si on tient compte de toutes les raies de la table III-1.

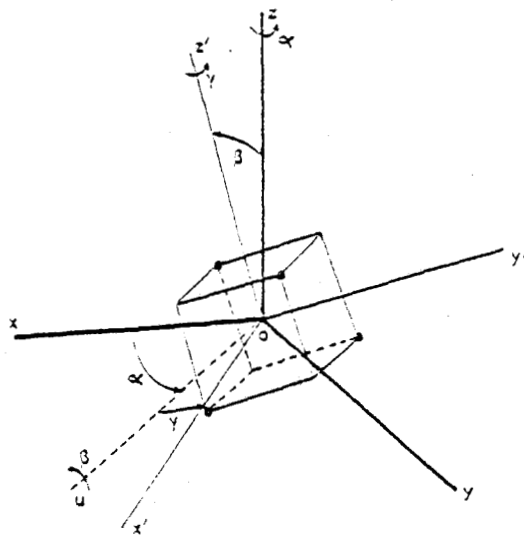
d) Développements en fonctions adaptées à la symétrie

La méthode c) précédente contient en fait toutes les bases d'un calcul plus élaboré qui a été utilisé par Kurki - Suonio (1967) [13], Seymour & Pryor (1970) [14] et surtout par Press et Hüller (1973) [15], Press (1973) [16] dans la détermination de la structure du méthane. Appliqué au départ à des symétries cubiques, tétraédriques ou hexagonales, le calcul a depuis lors été reformulé et généralisé pour des symétries différentes (Yvinec et Pick, Pick et Yvinec (1980) [17], [18] ; Prandl (1981) [19]). Nous l'avons utilisé pour déterminer la structure de la phase I de CBr_4 (More, Lefebvre & Fouret (1977) [20]).

Nous définissons $P(\Omega)$ comme la fonction de densité de probabilité pour qu'une molécule ait l'orientation Ω . Cette orientation est caractérisée par les angles d'Euler ($\Omega = \alpha, \beta, \gamma$) qui permettent par exemple de relier les coordonnées des atomes dans un système orthonormé lié au réseau (x, y, z) à celles définies dans un repère lié à la molécule (x', y', z') (voir figure II-2).

FIGURE III-2 :

Rotations successives permettant de passer du repère moléculaire (x', y', z') au repère cristallin (x, y, z).



Les rotations dans l'espace à 3 dimensions forment un groupe. Dans une représentation irréductible de ce groupe, les "vecteurs de base" sont les harmoniques sphériques $Y_{2m}(\theta, \varphi)$ alors que les opérateurs de rotation agissant

sur ces vecteurs de base sont représentés par les matrices de rotation de Wigner $D_{MM'}^{\lambda}(\Omega)$. Du fait de la symétrie (Td) de la molécule d'une part, de celle (Oh) du réseau cristallin d'autre part, on a pu bâtir des bases de "fonctions adaptées à la symétrie" [Von der Lage & Bethe (1947), Altmann & Cracknell (1965) [11], [12]] qui sont des combinaisons linéaires d' $Y_{\lambda m}(\theta, \varphi)$ invariantes par symétrie et qu'on appelle harmoniques cubiques $K_{\lambda m}(\theta, \varphi)$. Dans cette nouvelle base, les opérateurs de rotation sont des combinaisons linéaires de matrices de Wigner. James et Keenan (1959) [21] les appellent "rotateurs"

$$\text{Soit donc : } K_{\lambda \mu}(\theta, \varphi) = \sum_{m=-\lambda}^{+\lambda} Y_{\lambda m}(\theta, \varphi) S_{m\mu}^{(\lambda)} \quad (\text{III-15})$$

$$U_{mm'}^{\lambda}(\Omega) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} \sum_{\nu=-\lambda}^{+\lambda} D_{\mu\nu}^{\lambda}(\Omega) S_{\mu m}^{(\lambda)*} S_{\nu m'}^{(\lambda)} \quad (\text{III-16})$$

$$\text{et : } K_{\lambda m}(\theta'_k, \varphi'_k) = \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} K_{\lambda \mu}(\theta_k, \varphi_k) U_{\mu m}^{\lambda}(\Omega) \quad (\text{III-17})$$

($\Omega = \alpha, \beta, \gamma$) sont les angles d'Euler qui font passer les axes du repère cristallin (x,y,z) en coïncidence avec les axes du repère moléculaire :
(x',y',z') : $\vec{r}'_k = R(\Omega) \vec{r}_k$.

La fonction "densité de probabilité" $P(\Omega)$ doit être invariante à la fois par les opérations de symétrie du cristal (Oh) et de la molécule (Td). Elle peut donc être développée en fonction des "rotateurs" qui sont effectivement des fonctions de Ω "adaptées" à la symétrie. Pour des raisons de normalisation justifiant les facteurs $1/8\pi^2$ et $(2\lambda + 1)$ on écrit :

$$P(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\lambda, m, m'} (2\lambda + 1) A_{\lambda, m, m'}^{\lambda} U_{\lambda, m, m'}^{\lambda}(\Omega) \quad (\text{III-18})$$

$A_{\lambda, m, m'}^{\lambda}$, sont les coefficients à déterminer.

Du fait de la symétrie, λ doit être égal à l'un des entiers 0,4,6,8,... La théorie des groupes prévoit que pour $\lambda \leq 8$ les indices m et m' des rotateurs $U_{\lambda, m, m'}^{\lambda}(\Omega)$ doivent être égaux à 1, car les fonctions adaptées à la symétrie doivent appartenir aux représentations identité des groupes moléculaire et cristallin ou plus exactement comme cela a été montré par Yvinec et Pick (1980) [17] à la représentation identité du produit SM du groupe du site S et du

groupe cristallin M (représentation A_{1g} A_1 de $O_h \otimes T_d$). Ce dernier point permet d'ailleurs de montrer que pour $\ell = 9$ il existe un terme dans P (Ω) qui appartient à la représentation (A_{1u} A_2) de SM ou'il n'est pas possible de déterminer expérimentalement. Nous verrons cependant qu'il est impossible compte tenu du nombre d'informations obtenues lors d'une expérience de diffraction de poursuivre le développement aussi loin et nous déterminerons uniquement les termes A^0 , A^4 , A^6 et A^8 . Le choix du facteur de normalisation dans III-18 entraîne $A^0 = 1$ et il reste donc à déterminer les 3 derniers coefficients.

L'équation (III-10) est toujours utilisable mais la probabilité $a(\theta, \varphi)$ est maintenant à déterminer. Cependant $b(\theta, \varphi)$, partie angulaire de la densité de longueur de diffusion analogue à (III-4) exprimée dans le repère moléculaire est connue. Elle s'exprime sous forme d'un développement de fonction adaptées à la symétrie :

$$b(\theta_k, \varphi_k) = \sum_{\ell, m} b_{\ell m} K_{\ell m}(\theta_k, \varphi_k) \quad (III-19)$$

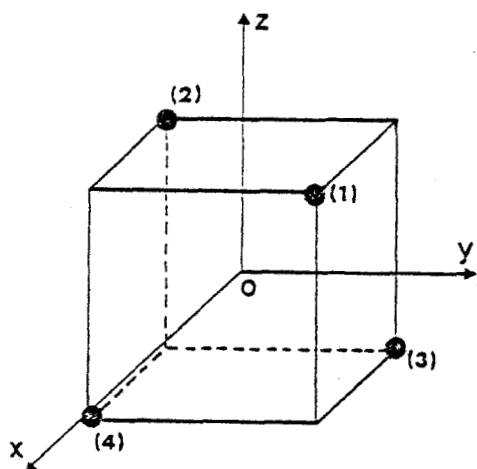
où par inversion :

$$b_{\ell m} = \int \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k b(\theta_k, \varphi_k) K_{\ell m}^*(\theta_k, \varphi_k) = K_{\ell m}^*(\theta_k^0, \varphi_k^0)$$

car :

$$b(\theta_k, \varphi_k) = \delta(\theta_k - \theta_k^0) \cdot \delta(\varphi_k - \varphi_k^0)$$

θ_k^0 et φ_k^0 sont les coordonnées angulaires des atomes de brome.



k	θ_k^0	φ_k^0	x_k^0	y_k^0	z_k^0
1	54°73	45°	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
2	54°73	225°	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
3	125°26	135°	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
4	125°26	-45°	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$

FIGURE III-3 : Coordonnées des atomes de brome dans le repère moléculaire.

Les valeurs des $k_{2m}(\theta_k^0, \varphi_k^0) \equiv K_{2m}(x_k^0, y_k^0, z_k^0)$ sont aisément calculées et on détermine :

$$b_{41} = -\sqrt{\frac{7}{3}}, \quad b_{61} = \frac{4}{9} \cdot \sqrt{26}, \quad b_{81} = \frac{\sqrt{33.17}}{27}$$

en unités de $1/\sqrt{4\pi}$.

$a(\theta, \varphi)$ exprimée dans le repère cristallin est alors par définition de $P(\Omega)$:

$$\begin{aligned} a(\theta, \varphi) &= \int_{\Omega} P(\Omega) b(\theta, \varphi) d\Omega \\ &= \langle b(\theta, \varphi) \rangle_{\Omega} \end{aligned}$$

Ce qui permet d'exprimer (III-10) par :

$$\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \rangle = \int_{\Omega} P(\Omega) d\Omega \int \exp(-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j) b(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (\text{III-21})$$

Utilisant (III-12) et (III-18) et tenant compte des propriétés des $K_{2m}(\theta, \varphi)$ et des $U_{mm}^2(\Omega)$ (Annexe C), on montre que :

$$\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \rangle = 4\pi \sum_{2m} (-i)^2 j_2(Q\rho) K_{2m}^*(\theta_Q, \varphi_Q) \sum_{m'} A_{mm'}^2 b_{2m'} \quad (\text{III-22})$$

Pour les raisons évoquées plus haut, seuls les coefficients A_{mm}^2 , avec $m = m' = 1$ et $2 = 0, 4, 6, 8, \dots$ sont différents de zéro. Ils seront utilisés comme paramètres ainsi que le facteur de température pris sous sa forme isotrope,

$$W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle$$

pour déterminer les facteurs de structure :

$$F'(Q) = e^{-W} \sum_j b_j \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \rangle$$

La table III-1 (colonne 6) fournit les valeurs des facteurs de structure calculés. Les coefficients de reliabilité sont respectivement $R = 0.15$ et $R_W = 0.078$ pour des paramètres égaux à :

$$\begin{aligned} \rho &= r_c - B_r = 1.92 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ \langle u_x^2 \rangle &= \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{\langle u^2 \rangle}{3} = 0.187 \pm 0.003 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

$$A_{11}^4 = -0.039 \pm 0.013$$

$$A_{11}^6 = -0.362 \pm 0.018$$

$$A_{11}^8 = 0.17 \pm 0.11$$

$$\text{facteur d'échelle} = 20.7 \pm 0.3$$

La partie angulaire de la densité de longueur de diffusion $a(\theta, \varphi)$ peut être déterminée par (III-20). Compte tenu de (III-19), (III-18), (III-17) et des propriétés des rotateurs $U_{mm'}^{\ell}(\Omega)$ (Annexe C) on a :

$$a(\theta, \varphi) = \sum_{\ell m} C_{\ell m} K_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (\text{III-23})$$

avec
$$C_{\ell m} = \sum_{m'} b_{\ell m'} A_{mm'}^{\ell}$$

et puisqu'ici $m = m' = 1$ on a :

$$C_{\ell 1} = b_{\ell 1} A_{11}^{\ell}$$

En unités de $1/\sqrt{4\pi}$, on trouve [20], [23]

$$C_{41} = 0.06 \pm 0.02$$

$$C_{61} = -0.82 \pm 0.04$$

$$C_{81} = 0.15 \pm 0.10$$

Ces valeurs ont été corroborées par les résultats obtenus par Dolling Powell et Sears (1979) [22] à partir de la diffraction sur poudre. Les paramètres déterminés lors de ces expériences sont à $T = 320 \text{ K}$

$$\langle u^2 \rangle = 3 \langle u_x^2 \rangle = 0.50 \pm 0.02 \text{ \AA}^2$$

$$C_{41} = 0.06 \pm 0.06$$

$$C_{61} = -0.75 \pm 0.11$$

Les figures III-4 et III-5 ci-après montrent la dépendance angulaire $a(\theta, \varphi)$ de la densité de longueur de diffusion du brome sur une sphère de rayon $\rho = r_{C-Br}$ dans le plan $(1\bar{1}0)$ d'une part et en projection stéréographique d'autre part.

On remarque que la probabilité maximale est obtenue lorsque le rayon vecteur \vec{r}_{C-Br} est dirigé suivant la direction $[110]$, les petits lobes apparaissant sur la figure 4 ne sont sans doute qu'un effet de la troncature de la série donnant $P(\Omega)$. Nous n'avons calculé les termes $A_{mm'}^{\ell}$, que jusqu'à $\ell = 8$ et l'on peut voir que le dernier terme ($\ell = 8$) n'est déterminé qu'avec une précision médiocre. Il est illusoire de vouloir déterminer des coefficients d'ordre supérieur avec le peu d'informations que nous avons.

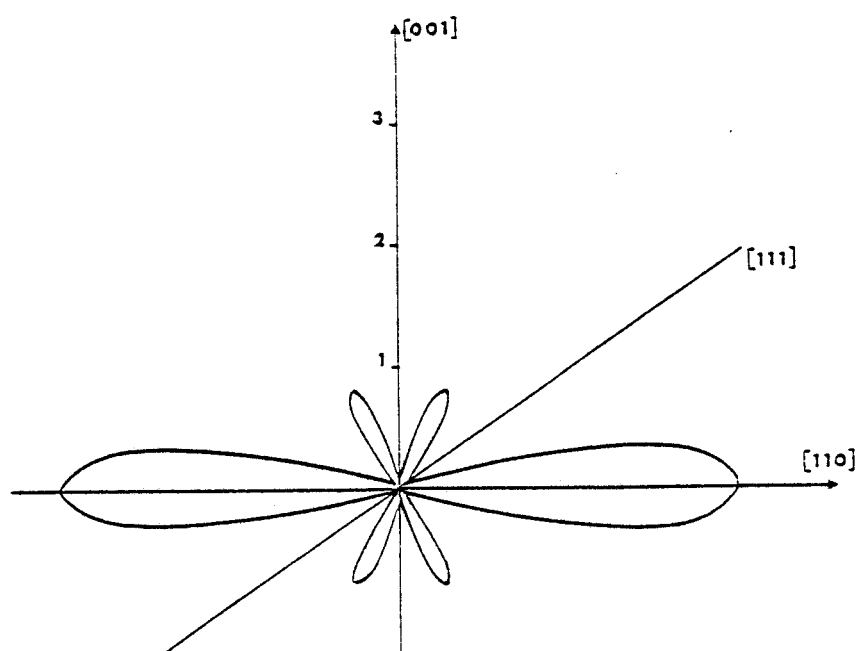


FIGURE III-4 : Dépendance angulaire dans le plan $[1\bar{1}0]$ de la densité de longueur de diffusion du brome sur une sphère de rayon $\rho = r_{C-Br}$

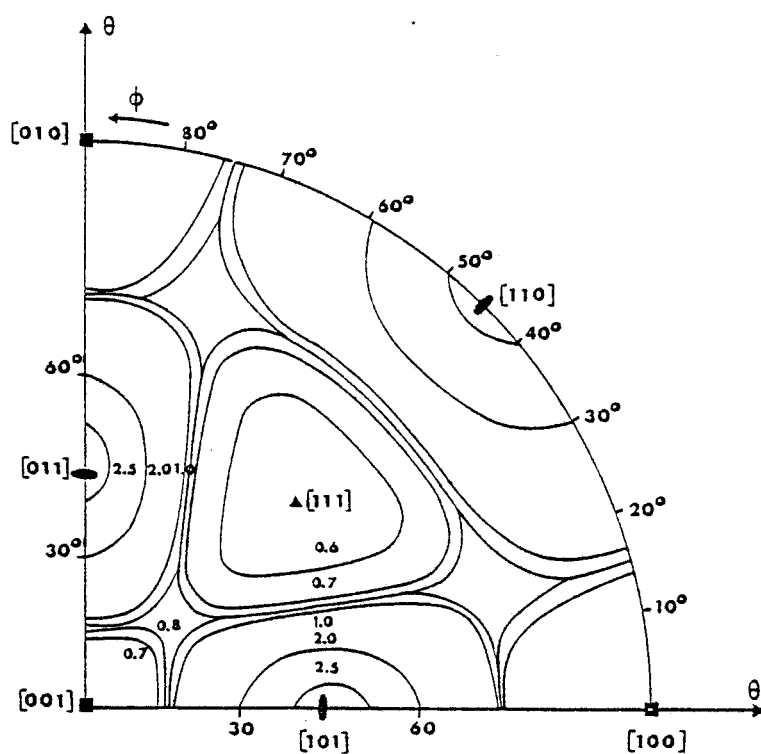


FIGURE III-5 : Projection stéréographique de la partie angulaire de la fonction de densité de probabilité du brome.



On observera encore que $P(\Omega)$ est minimum quand les axes de symétrie de la molécule et du cristal coïncident et que les maxima sont obtenus pour des rotations de 45° autour de l'un quelconque des axes $[100]$ du cristal.

e) Commentaires sur les différents résultats

Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont compatibles entre eux et avec ceux que l'on pouvait déduire à priori de la structure de la phase monoclinique.

En effet, le modèle à 6 orientations,

- d'une part reflète la structure pseudocubique de la phase monoclinique,
- d'autre part est compatible avec le résultat de l'affinement en harmoniques cubiques. En effet, dans le modèle à orientations discrètes, on trouve que les vecteurs \vec{r}_{C-Br} joignant l'atome de carbone à un brome ne coïncident pas avec les axes $[110]$ mais en sont relativement proches ($\pm 9,7^\circ$ de part et d'autre de $[110]$). Cependant, à cause du désordre dynamique, la probabilité de présence d'un brome est contenue dans l'ellipsoïde thermique correspondant à des rotations de $\pm 15^\circ$ par rapport à la direction d'équilibre. Les ellipsoïdes thermiques se chevauchent et la "valeur moyenne" de la densité de longueur de diffusion des bromes vue par les neutrons est alors obtenue dans la direction $[110]$. Ce modèle, enfin, suppose que chaque molécule peut, par un mécanisme jusqu'ici ignoré, se réorienter pour occuper une des six orientations prévues.

Dans l'autre représentation de la structure, le maximum de probabilité est obtenu dans toutes les directions $[110]$. Le fait de ne pouvoir mettre à la fois les 4 atomes de brome d'une même molécule suivant 4 directions $[110]$, sans déformation, indique que les molécules doivent se réorienter. Les directions cristallographiques où $a(\theta, \varphi)$ est minimum pourraient être des axes privilégiés pour la réorientation. Ce sont par exemple les axes $[001]$ ou les axes $[111]$.

III.4 EFFETS DU COUPLAGE TRANSLATION-ROTATION

Nous avons jusqu'ici complètement négligé les corrélations existant entre la position du centre de masse d'une molécule et son orientation. Cependant quel que soit le modèle utilisé, le paramètre $\langle u_x^2 \rangle$ du facteur Debye Waller a une valeur importante. La probabilité pour qu'une molécule se translate n'est donc pas négligeable. La figure III-6 montre que pour des molécules voisines ayant un atome de brome en vis à vis dans la direction [110] les nuages électroniques se recouvrent largement, ce qui donne naissance à des forces répulsives intenses. Ces forces répulsives ont des composantes angulaires tendant à faire tourner les molécules et des

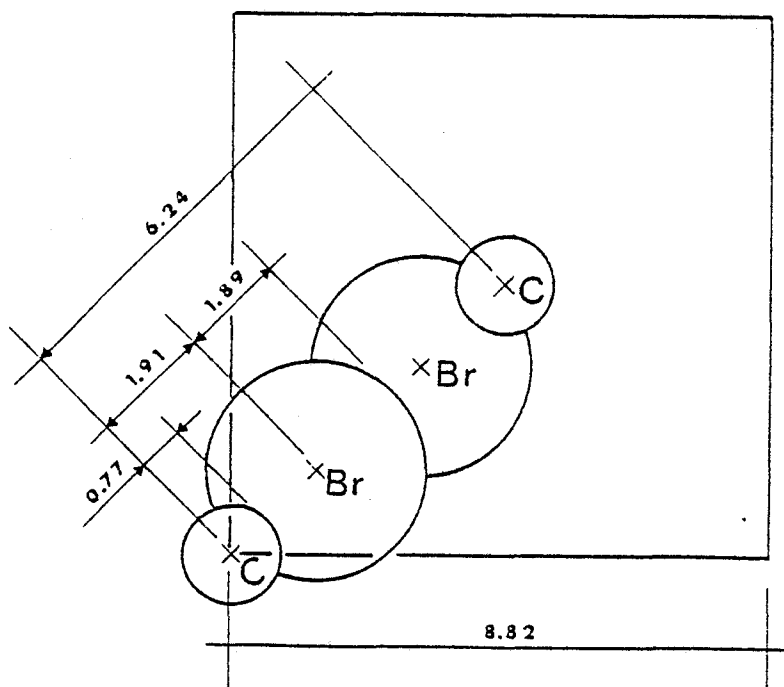


FIGURE III-6 : Rayons de van der Waals des atomes de carbone et de brome.

composantes radiales qui ont pour effet un éloignement des centres de masse. Ces translations doivent être prises en compte et leur existence nécessite une formulation nouvelle :

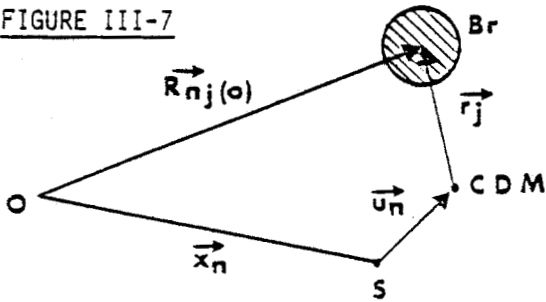
La section différentielle efficace élastique des neutrons peut s'écrire sous une forme voisine à (III-8) :

$$\frac{d^2_{\sigma}}{d\omega d\Omega'} = \frac{k}{k_0} \left| \sum_{n,j} b_j \langle e^{i\vec{Q}\vec{R}_{nj}(0)} \rangle \right|^2 \delta(\omega) \quad (\text{III-24})$$

b_j est la longueur de diffusion de l'atome j et (Figure III-7)

$$\vec{R}_{nj}(0) = \vec{x}_n + \vec{u}_n + \vec{r}_j$$

FIGURE III-7



O origine

S site

CDM centre de masse (carbone)

Br brome

$|\vec{r}_j| = 0$ pour les atomes de carbone

$|\vec{r}_j| = a$ pour les atomes de brome

Utilisant (III-12) et (III-17) :

$$\sum_j e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} = 4\pi \sum_{\lambda m \mu} i^{\lambda} j_{\lambda}(Q\rho) \sum_j K_{\lambda\mu}(\theta_j^{\circ}, \varphi_j^{\circ}) K_{\lambda m}^{*}(\theta_Q, \varphi_Q) U_{\lambda m}^{\lambda}(\Omega)$$

et (III-24) devient :

$$\frac{d^2_{\sigma}}{d\omega d\Omega'} = \frac{k}{k_0} \left| \sum_n e^{i\vec{Q}(\vec{x}_n + \vec{u}_n)} [b_c + 4b_{Br} \sum_{\lambda m} f_{\lambda m} U_{\lambda m}^{\lambda}(\Omega)] \right|^2 \delta(\omega) \quad (\text{III-25})$$

avec

$$f_{\lambda m}(\vec{Q}) = \pi i^{\lambda} j_{\lambda}(Q\rho) \sum_j K_{\lambda 1}(\theta_j^{\circ}, \varphi_j^{\circ}) K_{\lambda m}^{*}(\theta_Q, \varphi_Q) \quad (\text{III-26-a})$$

où on a tenu compte du fait que les fonctions adaptées à la symétrie doivent toujours appartenir à la représentation identité du groupe de symétrie de la molécule (indice 1) (l'autre indice m n'est plus forcément égal à 1 compte tenu d'une translation possible du centre de masse).

Les angles θ_j° et φ_j° caractérisent les atomes de brome dans le système de coordonnées moléculaires et

$$\sum_{j=1}^4 K_{\lambda 1}(\theta_j^\circ, \varphi_j^\circ) = 4b_{\lambda 1} \quad (\text{III-26-b})$$

$$f_{\lambda m}(\vec{Q}) = 4\pi i^2 j_\lambda(Q\rho) b_{\lambda 1} K_{\lambda m}^*(\theta_Q, \varphi_Q) \quad (\text{III-26-c})$$

La moyenne intervenant dans (III-24), (III-25) doit être prise à partir d'un hamiltonien qui contient explicitement des termes croisés de variables radiales et angulaires et qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H &= H_T + H_R + H_{TR} \\ &= H_T + H_R - \sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p \end{aligned} \quad (\text{III-27})$$

où H_T est le hamiltonien correspondant à la translation

H_R celui correspondant à la rotation

et nous avons écrit le hamiltonien correspondant au couplage :

$$H_{TR} = - \sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p \quad (\text{III-28})$$

\vec{u}_p est le déplacement du centre de masse de la molécule p

et $\vec{\mathcal{F}}_p$ la force agissant sur la molécule déplacée de \vec{u}_p . C'est une fonction qui dépend de l'orientation Ω_p de la molécule p et qui peut être développée en fonctions adaptées à la symétrie :

$$\vec{\mathcal{F}}_p = \sum_\lambda \vec{\mathcal{F}}_\lambda^{(\lambda)}(\Omega_p) \quad (\text{III-29})$$

Le hamiltonien H_{TR} doit être invariant par rapport aux opérations de symétrie du cristal et doit donc appartenir à la représentation complètement symétrique A_{1g} de O_h . Pour la symétrie cubique (O_h), le vecteur \vec{u}_p se transforme comme la représentation T_{1u} et de façon à obtenir un invariant de symétrie A_{1g} , $\vec{\mathcal{F}}_p$ doit appartenir à la même représentation T_{1u} . Les tables de Altman et Cracknel (1965) [11] nous indiquent que λ peut alors prendre les valeurs 1,3,5,7,... pour lesquelles existent un ou plusieurs ensembles de fonctions T_{1u} . Les coefficients $f_{\lambda m}$ liés à la symétrie de la molécule sont nuls pour $\lambda = 1$ et $\lambda = 5$. Il ne reste donc finalement que $\lambda = 3$ et $\lambda = 7$.

La moyenne d'ensemble dans III-25 doit être prise à l'aide de l'opérateur densité $\rho_D = e^{-\beta H} / Z$ qui s'écrit si on suppose H_{TR} petit :

$$\rho_D = \frac{Z_T Z_R}{Z} \frac{e^{-\beta H_T}}{Z_T} \frac{e^{-\beta H_R}}{Z_R} \left\{ 1 + \beta \sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p + \frac{1}{2} \beta^2 \left[\left(\sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p \right)^2 - \sum_p \langle \mathcal{F}_p^2 \rangle \langle u_p^2 \rangle \right] + \dots \right\} \quad (\text{III-30})$$

où l'on a développé $e^{-\beta H_{TR}}$ et où :

$$\begin{aligned} Z_T &= \int e^{-\beta H_T} d\vec{r} \\ Z_R &= \int e^{-\beta H_R} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{III-31})$$

$$Z = \int e^{-\beta H_T} e^{-\beta H_R} \left(1 + \beta \sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p + \frac{1}{2} \beta^2 \left[\left(\sum_p \vec{\mathcal{F}}_p \cdot \vec{u}_p \right)^2 + \dots - \sum_p \langle \mathcal{F}_p^2 \rangle \langle u_p^2 \rangle \right] \right) d\vec{r} d\Omega$$

Puisque :

$$\begin{aligned} \langle u_{p\alpha} \rangle_T &= \langle u_\alpha \rangle_T = 0 \\ \langle u_{p\alpha}^2 \rangle_T &= \langle u_\alpha^2 \rangle_T = \langle u_X^2 \rangle \\ \langle \mathcal{F}_{p\alpha}^2 \rangle_R &= \langle \mathcal{F}_\alpha^2 \rangle_R \end{aligned}$$

on a :

$$z = z_T z_R \left[1 + \frac{1}{2} \beta^2 \langle u_x^2 \rangle_T \sum_{\ell' \alpha} \langle \mathcal{F}_\alpha^{\ell'}(\Omega) \rangle_R^2 + \dots \right] \quad (\text{III-32})$$

Les crochets $\langle \dots \rangle_T$ et $\langle \dots \rangle_R$ symbolisent des prises de moyenne par rapport aux variables de translations et de rotation et à cause de la symétrie de translation, ces valeurs moyennes ne dépendent plus explicitement de p .

Les $\mathcal{F}_\alpha^{\ell'}(\Omega)$ sont les composantes α du vecteur $\vec{\mathcal{F}}^{\ell'}$ (cf. III-29) suivant les valeurs de ℓ' ($\ell' = 3, 7$).

Nous utiliserons ensuite les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle_T &= e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \\ \langle u_{p\alpha} e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle_T &= -i \delta_{np} \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle_T \\ &= i \delta_{np} Q_\alpha \langle u_x^2 \rangle e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \\ \langle u_{p\alpha} u_{q\beta} e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle_T &= \left[\delta_{\alpha\beta} \langle u_x^2 \rangle - \langle u_x^2 \rangle^2 Q_\alpha Q_\beta \right] e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \quad \text{si } p = q = n \\ &= \delta_{\alpha\beta} \langle u_x^2 \rangle e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \quad \text{si } p = q \neq n \\ &= 0 \quad \text{si } p \neq n, q \neq n, p \neq q \end{aligned} \quad (\text{III-33})$$

L'expression (III-25) peut alors s'écrire :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega'} = \frac{Nk}{k_0} |F(\vec{Q})|^2 \delta(\omega) \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \quad (\text{III-34})$$

avec :

$$F(\vec{Q}) = e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \left\{ F_0(\vec{Q}) + F_1(\vec{Q}) + F_2(\vec{Q}) + \dots \right\}$$

et

$$F_0(\vec{Q}) = b_c + 4b_{Br} \sum_{\ell m} f_{\ell m}(\vec{Q}) \langle u_{1m}^{\ell}(\Omega) \rangle_R \quad a)$$

$$F_1(\vec{Q}) = i\beta \langle u_x^2 \rangle_T \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \left[b_c \langle \sum_{\ell' \ell''} \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) \rangle_R + 4b_{Br} \sum_{\ell \ell' m} f_{\ell m}(\vec{Q}) \langle \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) u_{1m}^{\ell}(\Omega) \rangle_R \right] \quad b)$$

$$F_2(\vec{Q}) = -\frac{1}{2} \beta^2 \langle u_x^2 \rangle_T \sum_{\alpha} \left[b_c \langle \sum_{\ell' \ell''} \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell''}(\Omega) \rangle_R + 4b_{Br} \sum_{\ell \ell' \ell'' m} f_{\ell m}(\vec{Q}) \langle \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell''}(\Omega) u_{1m}^{\ell}(\Omega) \rangle_R \right] \\ - \frac{1}{2} \beta^2 \langle u_x^2 \rangle_T^2 \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta} \left[b_c \langle \sum_{\ell' \ell''} \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) \mathcal{F}_{\beta}^{\ell''}(\Omega) \rangle_R + 4b_{Br} \sum_{\ell \ell' \ell'' m} f_{\ell m}(\vec{Q}) \langle \mathcal{F}_{\alpha}^{\ell'}(\Omega) \mathcal{F}_{\beta}^{\ell''}(\Omega) u_{1m}^{\ell}(\Omega) \rangle_R \right] \quad c)$$

L'indice k dans les expressions $F_k(\vec{Q})$ indique la puissance à laquelle doivent être élevées les composantes $\mathcal{F}_{\alpha}^{\ell}(\Omega)$, chaque terme est ainsi proportionnel à $(\mathcal{F}_{\alpha}^{\ell}(\Omega) \cdot \langle u^2 \rangle / T)^k$ soit puisque $\langle u^2 \rangle \ll T$ à $(\mathcal{F}_{\alpha}^{\ell}(\Omega))^k$. Pour un couplage faible on ne retiendra que le premier terme du développement c'est à dire ici $F_1(\vec{Q})$.

Les valeurs moyennes sont prises par rapport aux variables de rotation, soit si A ne dépend que de Ω :

$$\langle A(\Omega) \rangle_R = \frac{\int e^{-\beta H_R} A \, d\Omega}{\int e^{-\beta H_R} \, d\Omega} = \frac{\int e^{-\beta V(\Omega)} A(\Omega) \, d\Omega}{\int e^{-\beta V(\Omega)} \, d\Omega} \quad (III-36) \\ = \int P(\Omega) A(\Omega) \, d\Omega$$

où la fonction $P(\Omega)$ définie précédemment est écrite ici $P(\Omega) = e^{-\beta V(\Omega)} / \int e^{-\beta V(\Omega)} \, d\Omega$.

Le terme (III-35-a) est exactement le facteur de structure rencontré précédemment lorsque le couplage translation-rotation avait été négligé.

Le terme (III-35-b) est le premier terme correctif.

Puisque $\vec{\mathcal{F}}$ est développé en termes de fonctions adaptées avec $\ell' = 3, 7, \dots$ on peut voir que $\langle \mathcal{F}_\alpha^{\ell'}(\Omega) \rangle = 0$. Le terme $F_1(\vec{Q})$ s'écrit donc :

$$F_1(\vec{Q}) = i\beta \sum_{\ell\ell'm\alpha} b_{Br} \langle u_x^2 \rangle_T f_{\ell m}(\vec{Q}) Q_\alpha \langle \mathcal{F}_\alpha^{\ell'}(\Omega) U_{1m}^\ell(\Omega) \rangle_R$$

m et α sont des indices x, y , ou z et spécifient une composante particulière

$\mathcal{F}_\alpha^{\ell'}(\Omega)$ ou $U_{1m}^\ell(\Omega)$ qui appartient à T_{1u} (voir annexe C). Pour que la valeur moyenne soit non nulle, il faut $m = \alpha$, $\ell' = \ell$.

Donc :

$$F_1(\vec{Q}) = 4\pi \sum_{\ell\alpha} b_{Br} i^{(\ell+1)} j_\ell(Q\rho) K_{\ell\alpha}^*(\theta_Q, \varphi_Q) \langle u_x^2 \rangle Q_\alpha C_{\ell 1}^{(1)} \quad (\text{III-37})$$

où

$$C_{\ell 1}^{(1)} = \frac{1}{kT} \frac{b_{\ell 1}}{3} \langle \vec{\mathcal{F}}_{T_{1u}}^\ell(\Omega) U_{1T_{1u}}^\ell(\Omega) \rangle_R \quad (\text{III-38})$$

L'expression (III-37) est exactement celle obtenue par Press, Grimm & Hüller (1979) [24] d'une autre manière.

Pour $\ell = 3$, les fonctions $K_{3\alpha}(\Omega)$ appartenant à T_{1u} sont :

$$K_{32}(q_x), K_{33}(q_y), K_{34}(q_z)$$

$$\text{où } q_x = \frac{Q_x}{|\vec{Q}|} \text{ etc...., } q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = 1$$

et

$$K_{32}(q_x) = \sqrt{\frac{7}{4}} (5q_x^3 - 3q_x)$$

et des expressions identiques pour $K_{33}(q_y)$, $K_{34}(q_z)$ obtenues par permutation circulaire de q_x, q_y, q_z .

Le terme d'ordre 3 est :

$$\begin{aligned}
 f_3 &= 4\pi b_{Br} i^4 j_3(Q\rho) \langle u_x^2 \rangle Q C_{31}^{(1)} \left[q_x K_{32}(q_x) + q_y K_{33}(q_y) + q_z K_{34}(q_z) \right] \\
 &= 4\pi b_{Br} j_3(Q\rho) \langle u_x^2 \rangle Q \tilde{C}_{31}^{(1)} K_{41}(\Theta_Q, \varphi_Q)
 \end{aligned} \tag{III-39}$$

où

$$\tilde{C}_{31}^{(1)} = C_{31}^{(1)} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{1}{kT} \frac{2b_{31}}{\sqrt{3}} \langle \mathcal{F}_\alpha^3(\Omega) U_{1\alpha}^3(\Omega) \rangle_R \tag{III-40}$$

($\alpha = x$ ou y ou z)

Le terme d'ordre 7 est :

$$\begin{aligned}
 f_7 &= 4\pi b_{Br} i^8 j_7(Q\rho) \langle u_x^2 \rangle Q \left\{ C_{71}^{(1)} \left[q_x K_{74}(q_x) + q_y K_{75}(q_y) + q_z K_{76}(q_z) \right] \right. \\
 &\quad \left. + C_{72}^{(1)} \left[q_x K_{710}(q_x) + q_y K_{711}(q_y) + q_z K_{712}(q_z) \right] \right\} \\
 &= 4\pi b_{Br} j_7(Q\rho) \langle u_x^2 \rangle Q \left[\tilde{C}_{71}^{(1)} \tilde{K}_1(\Theta_Q, \varphi_Q) + \tilde{C}_{72}^{(1)} \tilde{K}_2(\Theta_Q, \varphi_Q) \right]
 \end{aligned} \tag{III-41}$$

avec :

$$\tilde{K}_1(\Theta_Q, \varphi_Q) = -\frac{3\sqrt{11}}{\sqrt{85}} K_{81}(\Theta_Q, \varphi_Q) + \frac{9\sqrt{15}}{2\sqrt{26}} K_{61}(\Theta_Q, \varphi_Q)$$

et

$$\tilde{K}_2(\Theta_Q, \varphi_Q) = \frac{16}{5\sqrt{561}} K_{81}(\Theta_Q, \varphi_Q) + \frac{96\sqrt{2}}{55\sqrt{13}} K_{61}(\Theta_Q, \varphi_Q) - \frac{4\sqrt{7}}{11\sqrt{3}} K_{41}(\Theta_Q, \varphi_Q)$$

$\tilde{C}_{71}^{(1)}$ et $\tilde{C}_{72}^{(1)}$ peuvent être exprimés en fonction de $C_{71}^{(1)}$ et $C_{72}^{(1)}$.

Press, Grimm et Hüller (1979) [24] ont effectué un affinement de la structure sur la base de nos résultats expérimentaux. Leurs résultats sont reproduits dans le tableau 8.

TABLE 8

Facteur d'échelle	$\frac{u^2}{\text{Å}^2}$	$\rho_{CBP} \frac{\text{Å}}{\text{Å}}$	C_{41}°	C_{51}°	C_{81}°	$\tilde{C}_{31}^{(1)}$	$\tilde{C}_{71}^{(1)}$	$\tilde{C}_{72}^{(1)}$	R_w %
17.9	0.170 (20)	1.937 (23)	0.06 (2)	-0.83 (7)	0.14 (14)				7.7
19.0	0.177 (12)	1.924 (14)	-0.12 (4)	-0.75 (5)	0.33 (11)	0.04 (1)			5.1
20.6	0.192 (10)	1.926 (12)	-0.37 (9)	-0.57 (8)	0.85 (17)	0.10 (2)	0.05 (1)	-0.13 (4)	3.4

On constate que l'introduction des termes correctifs améliore l'affinement. Le meilleur accord $R_w = 3.4$ % n'est cependant obtenu qu'au prix de l'introduction de 3 nouveaux paramètres.

Les différents termes du développement (III-35) sont proportionnels à $\langle u^2 \rangle^k$ et inversement proportionnels à T^k

si $k = 0$, le couplage translation-rotation est négligé et d'après (III-35-a)

$$C_{\lambda 1}^{(0)} = b_{\lambda 1} \langle U_{11}^{\lambda}(\Omega) \rangle \quad (\text{III-42})$$

si $k \geq 1$, les termes correctifs sont d'autant plus grands que $\langle u^2 \rangle$ est grand. (Si $k = 1$, les coefficients $C_{\lambda 1}^{(1)}$ sont donnés par (III-38).

Les coefficients $C^{(0)}$ et $C^{(1)}$ étant connus, on est alors en mesure d'obtenir la probabilité d'orientation $P(\Omega)$ dans l'approximation d'ordre zéro (absence de couplage) ou $P(\Omega/R)$ dans l'hypothèse du couplage. On peut d'ailleurs développer :

$$P(\Omega/R) = \alpha^{(0)} + \alpha^{(1)} \cdot \vec{R}' + \frac{1}{2} \vec{R}' \cdot \alpha^{(2)} \vec{R}' + \dots$$

$$\text{où } \alpha^{(0)} = (P(\Omega/R))_{\vec{R} = \vec{R}_0} = P(\Omega) \quad (\text{III-43})$$

$$\alpha_{\alpha}^{(1)} = \left(\frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} P(\Omega/R) \right)_{\vec{R} = \vec{R}_0}$$

etc...

Les quantités primées X', Y', Z' représentent le trièdre moléculaire.
 Les grandeurs non primées X, Y, Z caractérisent le trièdre cristallin.
 et \vec{R}' est le vecteur joignant les deux origines (fig. III-8).

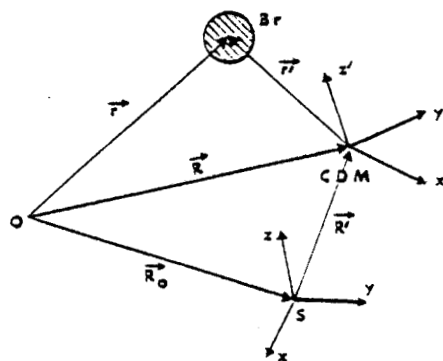


FIGURE III-8 :

Déplacement de l'origine
 du trièdre moléculaire

$$\vec{R}' = \vec{R} - \vec{R}_0$$

Pour de petits déplacements du centre de masse, $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{R}_0$, par rapport à la position \vec{R}_0 qu'avait la molécule s'il n'y avait pas de couplage, la fonction de distribution d'orientations est développée sous la forme [23]:

$$a(\vec{r}' | \vec{R}) = a^{(0)}(\vec{r}') + \vec{a}^{(1)}(\vec{r}') \cdot \vec{R}' + \frac{1}{2} \vec{R}' \vec{a}^{(2)}(\vec{r}') \vec{R}' + \dots$$

où : $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$

avec : (III-44)

$$a^{(0)}(\vec{r}') = \frac{1}{\rho^2} \delta(r' - \rho) \sum_{\ell m} C_{\ell m}^{(0)} K_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

$$\vec{a}^{(1)}(\vec{r}') = \frac{1}{\rho^2} \delta(r' - \rho) \sum_{\ell m} C_{\ell m}^{(1)} K_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

etc ...

ou encore de manière analogue à (III-20)

$$a(\vec{r}' | \vec{R}) = \int d\Omega P(\Omega | \vec{R}) b(\vec{r}') \tag{III-45}$$

Ce qui permet en principe d'évaluer $P(\Omega/R)$.

Il est plus intéressant de représenter la modification apportée à la probabilité d'orientation du vecteur \vec{r}_{C-Br} liant les atomes de carbone et de brome, $a(\theta, \varphi)$. La figure (III-9-a) est la même que la figure III-5 et représente la contribution $\sum_{\lambda m} C_{\lambda m}^{(0)} K_{\lambda m}(\theta, \varphi)$ à $a(\theta, \varphi)$. L'effet du couplage translation-rotation n'est pas pris en compte. La figure III-9b représente le premier terme correctif $K_{32}(\theta, \varphi)$ résultant d'une translation d'ensemble de la molécule dans la direction \vec{Ox} . Les courbes de niveau en traits pleins sont des contributions positives alors que les courbes en traits discontinus contribuent négativement. La figure III-9c montre un tel déplacement dans le réseau direct. Quelques points typiques tels que A,B,C,D dans les directions correspondant à des maximums de probabilité sont déplacés en A',B',C',D'. Les directions \vec{OA}' , \vec{OB}' , \vec{OC}' , \vec{OD}' sont les nouvelles directions des maximums. En comparant avec la somme $\sum_{\lambda m} C_{\lambda m}^{(0)} K_{\lambda m}(\theta, \varphi) + C_{31}^{(1)} K_{32}(\theta, \varphi)$ (Fig. 9a + Fig. 9b), on voit que les considérations géométriques précédentes entraînent que $C_{31}^{(1)}$ doit être > 0 , ce qui est vérifié par l'affinement. On vérifie facilement que les maximums situés initialement en $[101]$, $[110]$, $[\bar{1}01]$, $[\bar{1}10]$ sont respectivement déplacés vers les directions $[100]$, $[100]$, $[001]$, $[010]$. L'effet du déplacement sur la probabilité d'orientation sera d'autant plus important que $C_{31}^{(1)}$ sera plus grand. Néanmoins, à cause de la symétrie cubique, $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$, les déplacements suivant Ox , Oy et Oz sont en moyenne les mêmes de sorte que la probabilité d'orientation schématisée fig. III-9 garde la même forme symétrique avec cependant des courbes de niveau légèrement modifiées.

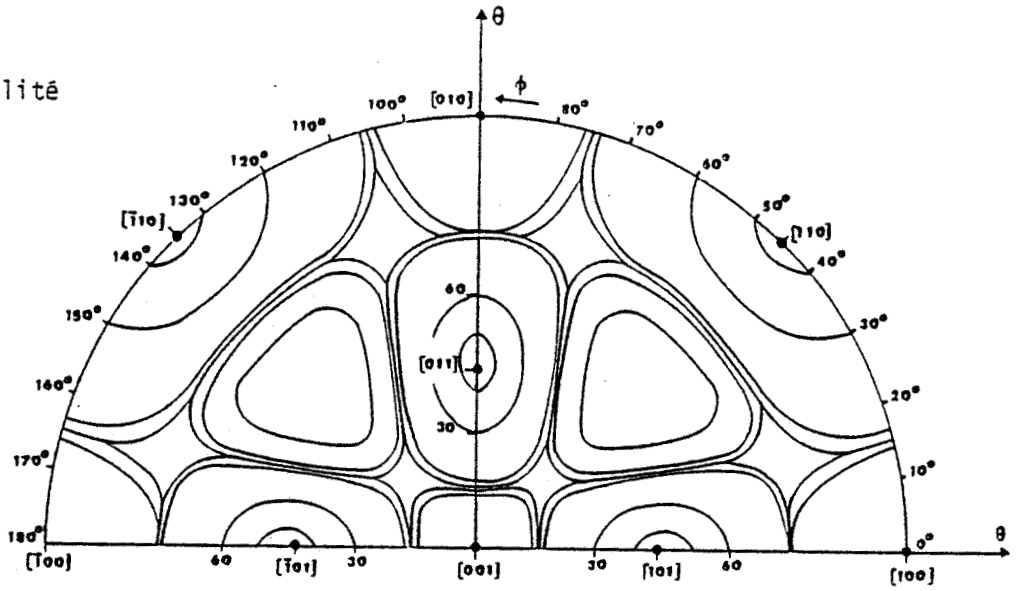
III.5 RELATIONS ENTRE DENSITE DE PROBABILITE ET POTENTIEL

Les coefficients $C_{\lambda m}$ ainsi que les coefficients $A_{\mu\nu}^{\lambda}$ déterminés par affinement de la structure peuvent être tels que la série, tronquée à un ordre λ donné, définissant la fonction de distribution d'orientation $P(\Omega)$ ne soit pas définie positive en tout point de l'espace Ω . C'est ce qui se produit pour CBr_4 si on limite λ à $\lambda_{\max} = 8$ (Hüller & Press 1979 [24]).

FIGURE III-9 :

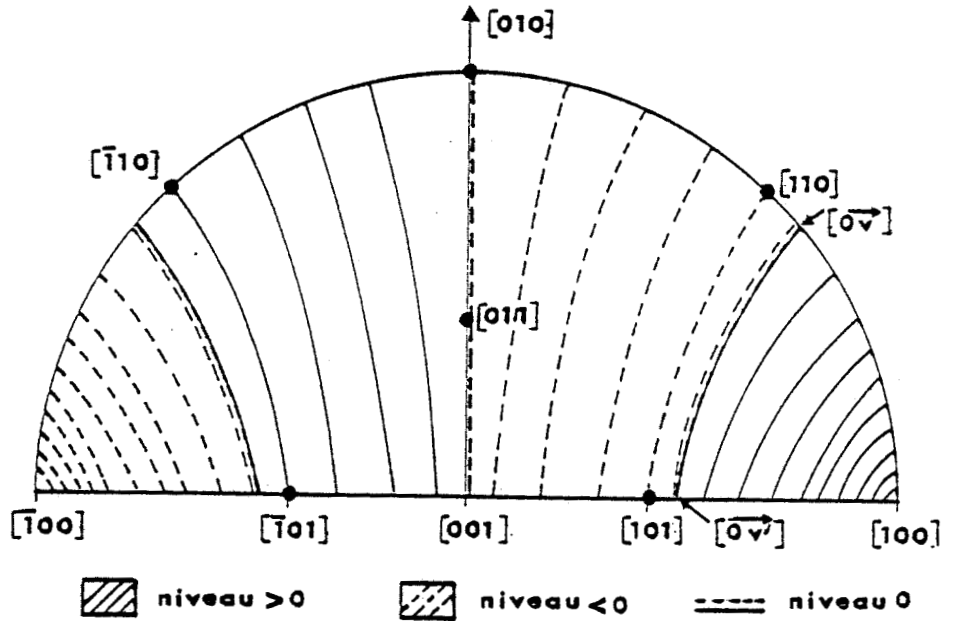
a) Densité de probabilité
angulaire :

$$\sum_{\lambda 1}^{(0)} C_{\lambda 1} K_{\lambda 1}(\theta, \varphi)$$



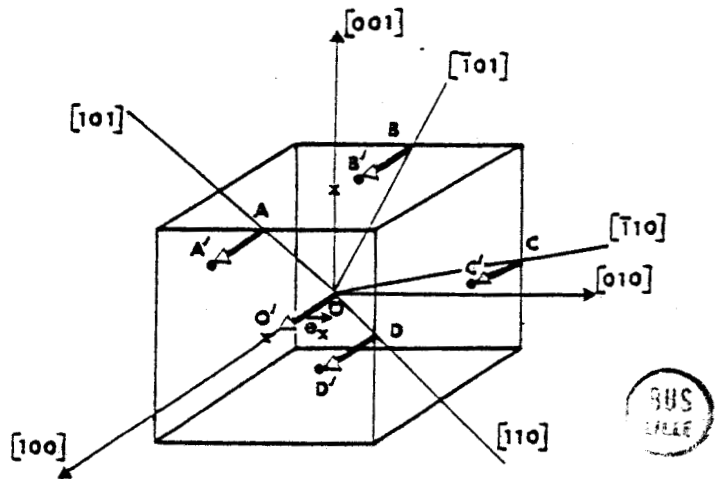
b) Terme correctif

$$K_{32}(\theta, \varphi)$$



* les écartements des courbes de
niveau ne sont donnés qu'à titre
indicatif.

c) Effets d'une translation suivant
[100] dans le réseau direct.



Diverses causes peuvent être à l'origine de ce défaut :

- a) les termes d'ordre λ supérieur à 8 devraient être pris en compte (on a vu cependant que déjà A_{11}^8 était très mal connu).
- b) les résultats des expériences pourraient être érronés, mais plusieurs expériences faites par des expérimentateurs différents sur monocristaux ou sur poudre donnent des résultats pratiquement identiques.
- c) les termes correspondant au couplage translation-rotation devraient être pris en compte.
- d) les termes correspondant à la diffusion d'origine thermique (TDS) n'ont pas été comptés.

Hüller et Press (1979) [24] montrent aussi qu'en affinant les paramètres du potentiel $V(\Omega)$ et compte tenu du fait que $P(\Omega) = e^{-\beta V(\Omega)} / Z_R$, la fonction de distribution $P(\Omega)$ sera nécessairement positive quels que soient les coefficients intervenant dans le développement de $V(\Omega)$.

$$P(\Omega) = \frac{e^{-\beta V(\Omega)}}{\int e^{-\beta V(\Omega)} d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\lambda m} (2\lambda + 1) A_{\lambda m}^{\lambda} U_{\lambda m}^{\lambda}(\Omega) \quad (\text{III-46})$$

Posons :

$$\beta \cdot V(\Omega) = x \cdot U_{11}^{(4)}(\Omega) + y \cdot U_{11}^{(6)}(\Omega) \quad (\text{III-47})$$

D'après [24] on écrit :

$$e^{-\beta V(\Omega)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \sum_{m=0}^n C_m^n x^m y^{n-m} (U_{11}^{(4)})^m (U_{11}^{(6)})^{n-m} \quad (\text{III-48})$$

et d'après (III-42)

$$\left. \begin{aligned} C_{01}^{(0)} &= b_{01} \langle U_{11}^{(0)}(\Omega) \rangle = 1 = \frac{1}{Z_R} \int e^{-\beta V(\Omega)} d\Omega & \text{a)} \\ C_{41}^{(0)} &= b_{41} \langle U_{11}^{(4)}(\Omega) \rangle = \frac{b_{41}}{Z_R} \int e^{-\beta V(\Omega)} U_{11}^{(4)}(\Omega) d\Omega & \text{b)} \\ C_{61}^{(0)} &= b_{61} \langle U_{11}^{(6)}(\Omega) \rangle = \frac{b_{61}}{Z_R} \int e^{-\beta V(\Omega)} U_{11}^{(6)}(\Omega) d\Omega & \text{c)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-49})$$

La première relation est la définition de Z_R . Compte tenu de (III-48), des valeurs de $C_{21}^{(0)}$ de la table 8 - ligne 2 par exemple ($C_{41}^{(0)} = -0.12$, $C_{61}^{(0)} = -0.75$) et des valeurs des intégrales du type $\int (U_{11}^{(4)})^m (U_{11}^{(6)})^{m'} d\Omega$ tabulées par Hüller & Press (1979) [24] jusqu'à $m + m' = 10$, les deux dernières relations déterminent dans le plan x, y le lieu des couples (x, y) solutions de (III-49-b) ou (III-49-c). Le point d'intersection des courbes b) et c) donne les valeurs de x et y dans (III-47).

Le développement (III-48) a été effectué numériquement jusqu'à $m + m' = 9$. La solution retenue, à la température de l'expérience est :

$$x = -.418$$

$$y = 4.26$$

ce qui signifie que le terme prépondérant du potentiel est le terme $l = 6$.

Les figures III-10 et III-11 représentent la variation du potentiel pour des rotations effectuées autour d'une part, d'une direction [100] (figure III-b) et [110] (figure III-11) d'autre part. Ces variations permettent de préciser les valeurs du potentiel pour les diverses orientations T_d , D_{2d} , C_{3v} et C_{2v} envisagées au début de ce chapitre. La symétrie D_{2d} est celle qui correspond au puits de potentiel le plus profond. On remarquera aussi un minimum relatif pour une rotation d'environ 35° autour de [110]. Ce point de selle permet sans doute de diminuer l'énergie d'activation nécessaire pour passer d'un puits de potentiel à un autre. Cette énergie serait, d'après notre calcul, égale à quelques kT .

Notons cependant que le calcul tel qu'il vient d'être effectué n'évitera pas les anomalies sur le signe de $P(\Omega)$, mais il exprime simplement le potentiel à partir des paramètres $C_{\lambda m}$ donnés par la structure. D'autre part, nous avons utilisé les paramètres correspondant à un affinement où l'effet du couplage entre translations et rotations était séparé du reste du potentiel. L'étude devrait être reprise pour exprimer quantitativement la correction. Les calculs sont toutefois assez laborieux. On notera seulement que l'effet du couplage est de réduire la hauteur de la barrière de potentiel et de faciliter la réorientation des molécules.

FIGURE III-10

Variations du potentiel pour
une rotation autour de la
direction $[100]^*$

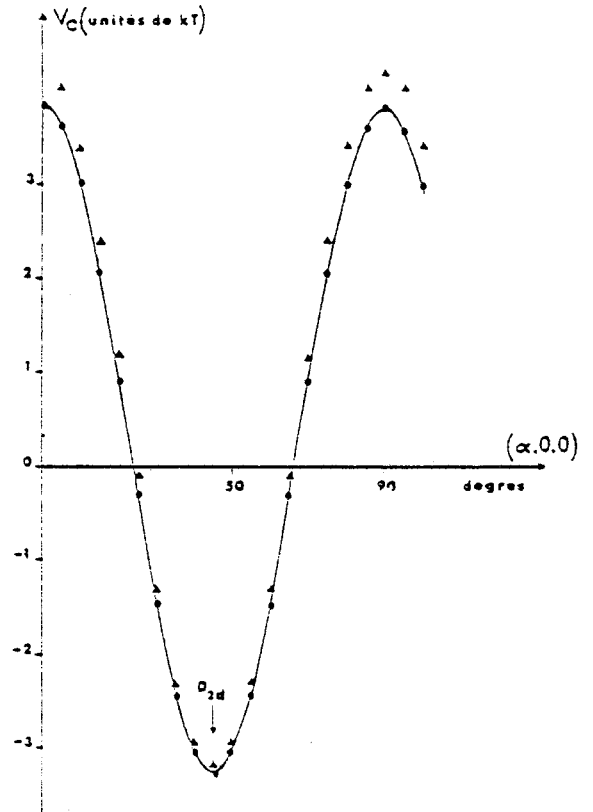
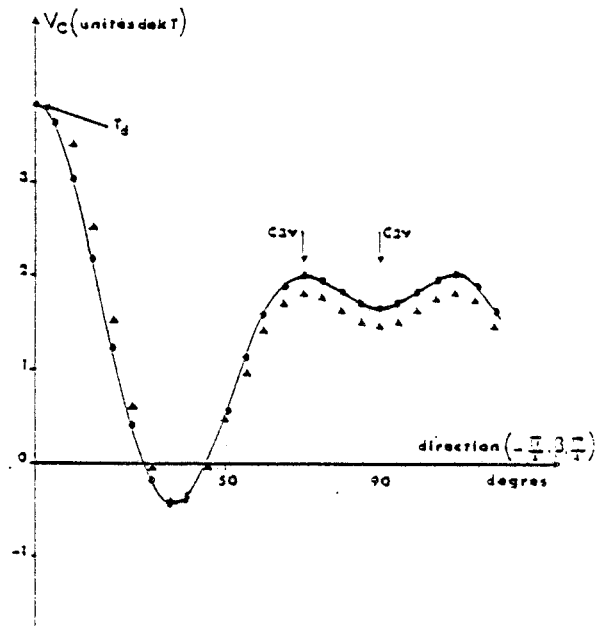


FIGURE III-11 :

Variations du potentiel pour
une rotation autour de la
direction $[110]^*$



* Les points marqués \blacktriangle correspondent à la variation du terme $U_{11}(\Omega)$ seul.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Finbak C. & Hassel O. (1937)
Z. Phys. Chem. (B) 36 301-308
- [2] Marshall J.G., Staveley L.A. & Hart K.R. (1956)
Trans. Faraday Soc. 52 19-31
- [3] Hildebrand J.H. & Scott R.L. (1950)
Solubility of Non Electrolytes p 59 : New York : Reinhold
- [4] Guthrie G.B. & Mc Cullough J.P. (1961)
J. Phys. Chem. Solids 18 53-61
- [5] Coulon G. (1981)
Thèse (Université Lille I)
- [6] Hüller A. & Press W.
in "Plastically crystalline State" Ed. by J. Sherwood John Wiley & Sons
- [7] Willis B.T.M. & Pawley G.S. (1970)
Acta Cryst. A 26 254
- [8] Van Hove L.
Phys. Rev. (1954) 95 249
- [9] Marshall W. & Lovesey S.W.
Theory of Thermal Neutron Scattering (1971) Oxford - Clarendon Press
- [10] Rose M.E.
Elementary Theory of Angular Momentum (1957) - John Wiley, New York
- [11] Lage F.C. von der & Bethe H.A. (1947)
Phys. Rev. 71 61-71

- [12] Altmann S.L. & Cracknell A.P. (1965)
Rev. Mod. Phys. 37 19-32

- [13] Kurki-Suonio K. (1967)
Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6 263

- [14] Seymour R.S. & Pryor A.W. (1970)
Acta Cryst. B 26 1487-1491

- [15] Press W. & Hüller A. (1973)
Acta Cryst. A 29 252

- [16] Press W. (1973)
Acta Cryst. A 29 257

- [17] Yvinec M. & Pick R.M. (1980)
J. de Physique 41 1045-1052

- [18] Pick R.M. & Yvinec M. (1980)
J. de Physique 41 1053-1065

- [19] Prandl W. (1981)
Acta. Cryst. A 37 sous presse

- [20] More M., Lefebvre J. & Fouret R. (1977)
Acta Cryst. B 33 3862-3865

- [21] James H.M. & Keenan T.A. (1959)
J. Chem. Phys. 31 12-41

- [22] Dolling G., Powell B.M. & Sears V.F. (1979)
Molec. Phys. 37 1859

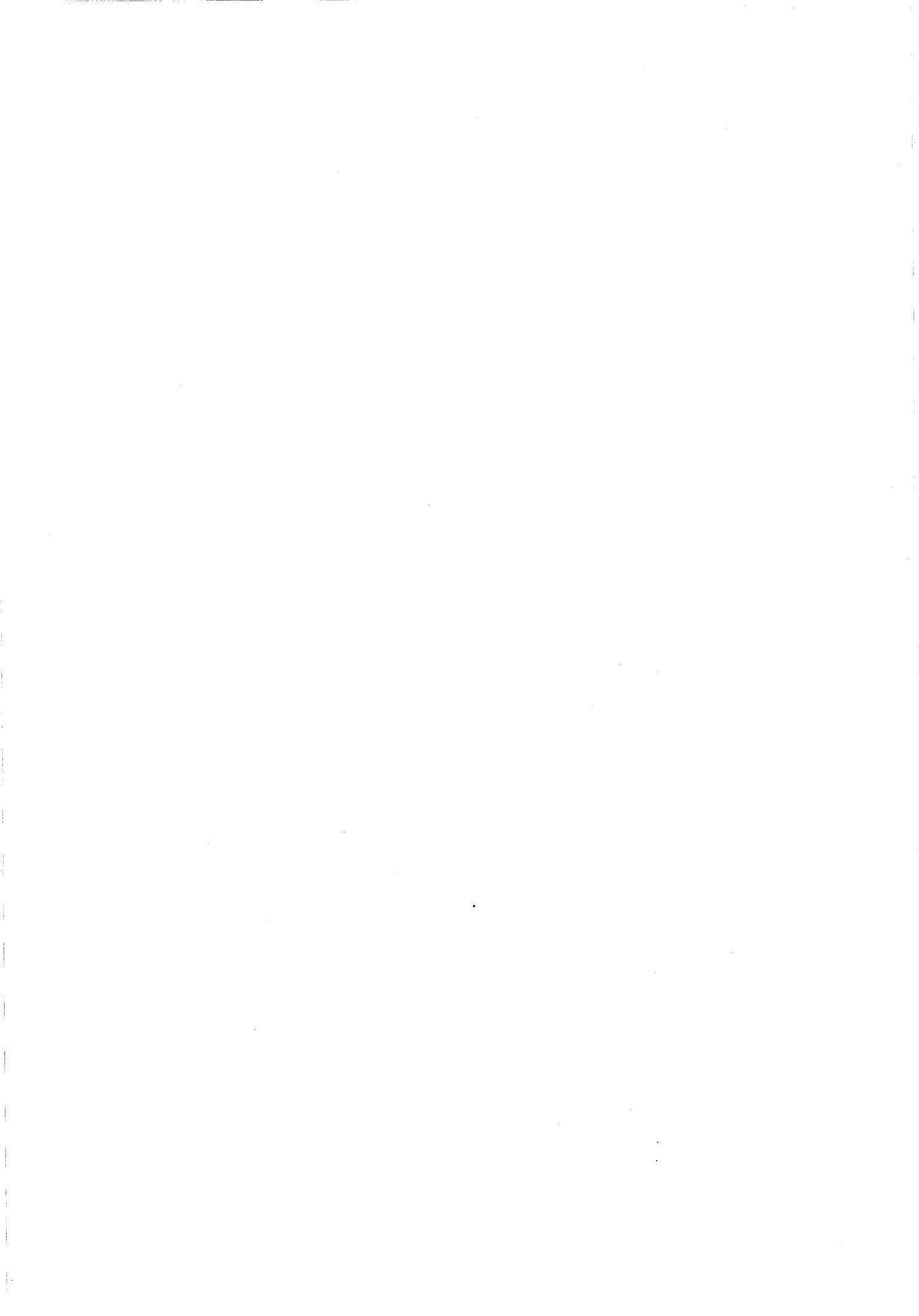
- [23] More M., Lefebvre J., Hennion B., Powell B.M. & Zeyen C.M.E. (1980)
J. Phys. C. (Solid St. Phys.) 13 2833-2846

- [24] Press W., Grimm H. & Hüller A. (1979)
 Acta Cryst. A 35 881-885
- [25] Hüller A. & Press W. (1979)
 Acta Cryst. A



CHAPITRE 4

Diffusion diffuse:
ordre local et mouvements
monomoléculaires



IV.1 INTRODUCTION

IV.2 FONCTION DE DIFFUSION STATIQUE
MISE EN EVIDENCE DES CORRELATIONS D'ORIENTATION

- a) Diffusion intégrée
- b) Potentiel atome-atome-Encombrement stérique
- c) Modèle de corrélations - Calcul de l'intensité diffusée
- d) Approximation d'Ornstein-Zernicke
- e) Conclusion

IV.3 SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE DE DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS

- a) Expression générale
- b) Fonction de diffusion de translation
- c) Fonction de diffusion de rotation - corrélations entre molécules
- d) Auto diffusion
- e) Symétries prévues par la théorie des groupes

IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

- a) Les trois composantes de l'intensité diffusée dépendance temporelle des corrélations.
- b) Analyse de la composante C de l'intensité diffusée

IV.5 MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES
MODELE DE DIFFUSION ROTATIONNELLE

IV DIFFUSION DIFFUSE : ORDRE LOCAL ET MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES

IV.1 INTRODUCTION

L'investigation de la matière par les rayons X ou les neutrons procède toujours d'une expérience de diffusion. Une particule incidente (photon X ou neutron) est déviée (diffusée) de sa trajectoire par un centre diffuseur (un atome appartenant à une molécule, elle-même liée à d'autres molécules dans le cristal). A température donnée, ces centres diffuseurs s'agitent. Pour les cristaux ordonnés, les mouvements sont de faibles amplitudes ; le spectre des particules diffusées consiste d'une part en des réflexions de Bragg (la diffraction) caractéristiques de l'ordre moyen s'étendant dans le cristal tout entier (ordre à longue portée) et d'autre part d'une diffusion moins bien structurée, plus étendue, diffuse, appelée T.D.S. (Thermal Diffuse Scattering) par Amoros & Amoros (1968) [1]. Lorsque l'agitation thermique augmente, la phase cristalline peut être désordonnée. Quand l'ordre à longue portée ne concerne que les orientations et pas les centres de masse des molécules, le liquide est dit "cristal liquide". Quand c'est l'inverse (ordre à longue distance pour les centres de masse mais désordre orientationnel), le cristal est appelé "plastique".

Dans sa phase haute température, à la pression atmosphérique, le tétrabromure de carbone est plastique. Les molécules sont orientationnellement désordonnées. Le seul ordre à grande distance est celui des centres de masse qui occupent, comme on l'a vu au chapitre III, les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées.

Il existe cependant un ordre orientationnel partiel décrit par la probabilité d'orientation $P(\Omega)$ et qui montre que certaines orientations (schématiquement les 6 orientations de symétrie $\bar{4}2m$) sont favorisées en moyenne. On dit qu'il existe un champ cristallin responsable de l'ordre moyen ; ce champ possède la symétrie du cristal.

Localement, cependant, sur certains sites, le champ peut être différent du champ "moyen" cristallin. Nous avons déjà signalé au chapitre III la possibilité d'"encombrement stérique" caractérisé par des forces répulsives intenses lors du recouvrement des nuages électroniques d'atomes de brome appartenant à des molécules voisines. La symétrie moyenne, cubique, exige qu'en un site donné, une molécule tétraédrique prenne 6 orientations également probables. On vérifiera aisément en calculant les énergies d'interaction entre deux molécules voisines (voir § IV-2-b) que ceci est rigoureusement impossible et conduit au contraire pour deux sites voisins donnés et quelques orientations Ω_1 et Ω_2 particulières des deux molécules voisines sur ces sites à des énergies répulsives indiquant que la probabilité de ces orientations là est fort peu probable. On voit donc que l'ordre local résulte des corrélations d'orientation des molécules, à savoir des fonctions de corrélation :

$$C(\Omega_n, \Omega_{n'}) = P(\Omega_n, \Omega_{n'}) - P(\Omega_n) P(\Omega_{n'}) \quad (\text{IV-1})$$

où $P(\Omega_n, \Omega_{n'})$ est la probabilité pour que la molécule n ait l'orientation Ω_n alors que la molécule n' a l'orientation $\Omega_{n'}$. [Par extension pour les phénomènes dépendant du temps, on définira $P(\Omega_n, \Omega_{n'}, \tau)$ comme la probabilité pour que la molécule n ait l'orientation Ω_n à l'instant t et la molécule n' l'orientation $\Omega_{n'}$ à l'instant ultérieur $t + \tau$].

Etant donnée une molécule n d'orientation Ω_n , la question est de savoir comment les molécules n' d'orientation $\Omega_{n'}$ sont corrélées avec elle. Dans un cristal ordonné, toutes les molécules sont corrélées entre elles ; le mouvement d'une molécule se recopie de maille en maille. On peut dire que la "distance ou longueur de corrélation" est infinie et que les mouvements sont "collectifs". Dans un cristal plastique, l'ordre orientationnel n'est que local, c'est à dire limité dans l'espace (longueur de corrélation finie) ; il est en plus limité dans le temps (temps de corrélation fini). Ces grandeurs : longueur de corrélation et temps de corrélation, caractérisent l'ordre local.

La diffusion neutronique est particulièrement utile pour étudier ces différents problèmes puisqu'elle permet de faire une cartographie de l'intensité diffusée et d'analyser le signal en fonction de l'énergie transférée au neutron diffusé. On en déduit par transformée de Fourier spatio-temporelle la nature du phénomène dans l'espace et le temps.

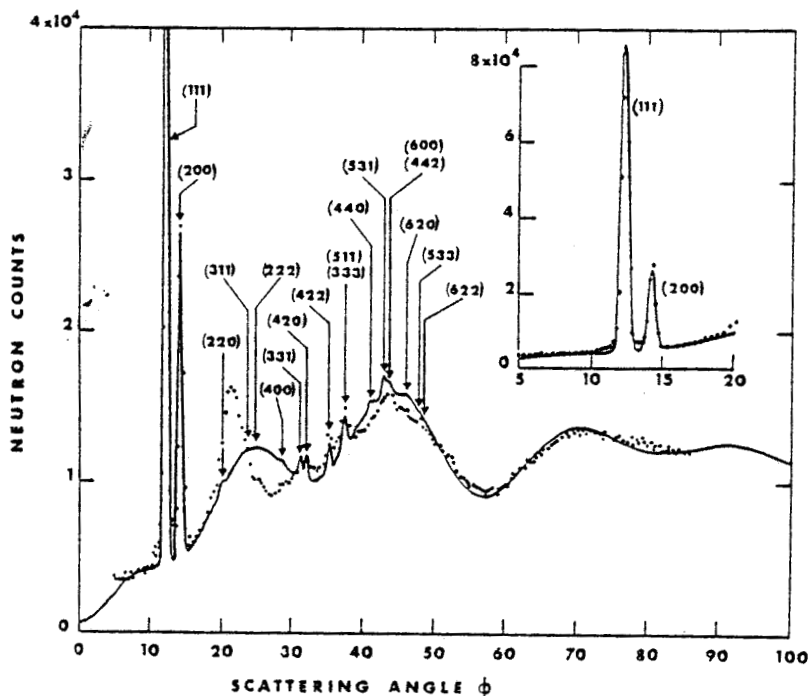
Une étape importante dans l'étude de la diffusion diffuse est la mesure de la section efficace statique de diffusion ; elle est obtenue en intégrant la section efficace différentielle sur l'énergie. (Il faut distinguer la section de diffusion statique de la section de diffusion élastique obtenue en faisant $\omega = 0$). Formellement, à partir de (III-5) et en intégrant sur ω , on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k}{k_0} \langle b_{\vec{Q}}^+(0) b_{\vec{Q}}^-(0) \rangle = \frac{k}{k_0} S(\vec{Q}) \quad (\text{IV-2})$$

où $S(\vec{Q}) = \langle b_{\vec{Q}}^+(0) b_{\vec{Q}}^-(0) \rangle$ est la fonction de diffusion statique. $b_{\vec{Q}}^-(0)$ a la même signification qu'au chapitre III. Pratiquement, on compte tous les neutrons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction \vec{k} sans discrimination de leur énergie.

Nous emprunterons à G. Dolling et al. (1979) [2] leurs résultats obtenus par cette méthode sur un échantillon de poudre de tétrabromure de carbone et représentés sur la figure IV-1. Les valeurs expérimentales sont représentées par des points. Outre les pics de Bragg en très petit nombre et dont l'intensité décroît rapidement à cause du facteur de structure de rotation (chapitre III), on observe un "bruit de fond" caractéristique dont l'intensité varie quand le vecteur d'onde augmente.

FIGURE IV-1 :
Diffusion diffuse
sur poudre
(d'après Dolling et al.
[2]).



Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons les divers composantes de la diffusion des neutrons sur des monocristaux.

Nous commencerons par une étude statique du problème (paragraphe IV-2) et verrons comment la mesure de l'intensité diffusée, (proportionnelle à $S(\vec{Q})$: la section de diffusion statique) met en évidence l'existence des corrélations. On montrera ensuite comment ces corrélations sont reliées à l'encombrement stérique.

Le paragraphe IV-3 est consacré à l'écriture de la section efficace différentielle de diffusion cohérente des neutrons (proportionnelle à $S(\vec{Q}, \omega)$).

Les mesures expérimentales de $S(\vec{Q}, \omega)$ sont analysées au paragraphe IV-4. On montre comment on peut décomposer l'intensité diffusée en une partie relative au désordre des molécules sensible essentiellement aux mouvements monomoléculaires et une partie relatant la décroissance temporelle des vraies corrélations.

Dans le paragraphe IV-5, un modèle de diffusion rotationnelle permet de rendre compte approximativement de l'intensité mesurée pour de grandes valeurs de \vec{Q} .

IV.2 FONCTION DE DIFFUSION STATIQUE

MISE EN EVIDENCE DES CORRELATIONS D'ORIENTATIONS

a) Diffusion intégrée

Nous commencerons par développer l'expression IV-2 obtenue après intégration sur ω de la section efficace différentielle de diffusion. En utilisant l'expression III.6, on a :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{nn'} \sum_{jj'} b_j b_{j'}^* e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} e^{-i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} e^{-i\vec{Q}(\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})} \right\rangle \quad (IV-3)$$

Cette expression peut s'écrire en mettant à part les termes où $n = n'$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k}{k_0} \left\{ \left\langle \sum_n |F(\Omega_n)|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} F^+(\Omega_n) F(\Omega_{n'}) e^{-i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} \right\rangle \right\} \quad (IV-4)$$

$$\text{où } F(\Omega_n) = \sum_j b_j e^{+i\vec{Q}\vec{r}_j(\Omega_n)}$$

Les coordonnées r_j des atomes j de la molécule n dépendent uniquement de l'orientation Ω_n , de la distance $\rho = |\vec{r}_C - B_r|$ dans l'hypothèse, que nous ferons

dans ce chapitre, où on néglige le couplage translation-rotation

$$\text{et } F'(\Omega_n) = \sum_j b_j e^{+i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(\Omega_n)} e^{+i \vec{Q} \cdot \vec{u}_n}$$

Dans les crochets de IV-4, où interviennent à la fois Ω_n et $\Omega_{n'}$, la moyenne sur les orientations doit s'exprimer en fonction de la probabilité double

$$P(\Omega_n, \Omega_{n'}) = P(\Omega_n) P(\Omega_{n'}) + C(\Omega_n, \Omega_{n'})$$

Le deuxième terme de (IV-4) s'exprime donc :

$$\int_{\Omega_n} \int_{\Omega_{n'}} \sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} F'^+(\Omega_n) F'(\Omega_{n'}) e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} [P(\Omega_n)P(\Omega_{n'}) + C(\Omega_n, \Omega_{n'})] d\Omega_n d\Omega_{n'} \quad (\text{IV-5-a})$$

Dans le premier terme de cette expression, les variables Ω_n et $\Omega_{n'}$ peuvent être séparées et les sommations réarrangées de sorte que le résultat est :

$$\sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2 e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} = \sum_{nn'} |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2 e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} - \sum_n |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2$$

Le deuxième terme de IV-5-a concerne les corrélations proprement dites et vaut :

$$I_{\text{correl}} = \int_{\Omega_n} \int_{\Omega_{n'}} \sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} F'^+(\Omega_n) F'(\Omega_{n'}) e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} C(\Omega_n, \Omega_{n'}) d\Omega_n d\Omega_{n'} \quad (\text{IV-5-b})$$

L'intensité diffusée totale est donc en regroupant les termes :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k}{k_0} \left\{ \sum_{nn'} |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2 e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} + \sum_n (|\langle F(\Omega_n) \rangle|^2 - |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2) + I_{\text{correl}} \right\} \quad (\text{IV-6})$$

Le premier terme représente la diffraction de Bragg. Les valeurs moyennes sont à prendre dans l'espace des phases comportant les variables de translation et

de rotation. Aussi comme dans $F(\Omega_n)$ il n'intervient que des variables angulaires (dans l'hypothèse du découplage translation-rotation), la valeur moyenne est :

$$\langle |F(\Omega_n)|^2 \rangle = \langle |F(\Omega_n)|^2 \rangle_R = \langle |F|^2 \rangle_R$$

tandis que :

$$\begin{aligned} |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2 &= |\langle F(\Omega_n) e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle|^2 = |\langle F(\Omega_n) \rangle_R|^2 |\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n} \rangle_T|^2 \\ &= |\langle F \rangle_R|^2 e^{-2W} \quad \text{d'après l'Annexe B} \end{aligned}$$

Ceci permet d'écrire le deuxième terme sous la forme :

$$\sum_n (\langle |F(\Omega_n)|^2 \rangle - |\langle F'(\Omega_n) \rangle|^2) = N \left\{ (\Delta F)^2 + |\langle F \rangle|^2 (1 - e^{-2W}) \right\} \quad (\text{IV-7})$$

$$\text{où } (\Delta F)^2 = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2$$

est l'écart quadratique moyen du facteur de structure.

Remarque :

Le mode de calcul des valeurs moyennes employé ici diffère de celui parfois utilisé et qui consiste à effectuer dès le début la séparation (cf. Annexe B) :

$$\langle e^{iQ[\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(0)]} \rangle_T = e^{-2W} \left\{ 1 + \sum_{\alpha \neq \beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(0) \rangle + \dots \right\}$$

et ne retenir par la suite que le premier terme du développement soit e^{-2W} . Cette façon de faire qui consiste à ne pas compter dans le spectre analysé les phonons de translation est justifiée lorsque :

- a) - La "fenêtre" d'intégration effective sur l'énergie est limitée et qu'on peut négliger l'intensité des phonons dans cette bande.
- b) - Le spectre correspondant aux rotations est cependant contenu dans la bande d'énergie choisie.

Nous verrons par la suite que cette méthode n'est pas justifiée dans le cas du tétrabromure de carbone et qu'il est nécessaire d'inclure dès le début l'intensité "intégrée" due aux phonons qui correspond aux mêmes énergies que celle issue des mouvements de réorientation.

C'est avec le résultat (IV-7) et sans tenir compte des corrélations que Dolling et al. [2] calculent la diffusion obtenue sur poudre (trait continu de la figure IV-1). La courbe obtenue suit d'assez près les points expérimentaux sauf dans la région où l'angle de diffusion est compris entre 20 et 30 degrés. Le pic expérimental correspond à $|\vec{Q}| \approx 2.1 \text{ \AA}^{-1}$.

Nous avons effectué des expériences sur monocristaux en utilisant le spectromètre à 3 axes H_4 à Saclay et le diffractomètre à 4-cercles D_{10} à l'Institut Laue-Langevin - More et al. (1980) [3]. Sur H_4 , nous avons utilisé un rayonnement incident $\lambda = 2.8 \text{ \AA}$ obtenu par monochromatisation sur un cristal de germanium Ge (111). L'analyseur était un cristal de graphite pyrolytique GP (002). Sur D_{10} , le rayonnement incident $\lambda = 1.26 \text{ \AA}$ était obtenu à partir d'une monochromateuse focalisant au Cuivre Cu (220) et un analyseur GP (004) était utilisé devant le compteur. Les résolutions instrumentales en \vec{Q} correspondent aux dimensions des ellipses marquées i_r (instrumental resolution) sur les figures IV-4 et IV-5. La largeur instrumentale en énergie était de $0.25 \text{ THz} \approx 1 \text{ meV}$ de largeur totale à mi-hauteur pour les deux expériences. Nous verrons dans la suite du chapitre qu'elle est presque 10 fois plus grande que la largeur naturelle du phénomène et permet donc une intégration effective sur ω . Différents monocristaux (0.3 cm^3 pour D_{10} , 4 cm^3 pour H_4) ont été fabriqués par la technique habituelle déjà signalée au chapitre III et détaillée en Annexe A.

La température au cours de ces expériences fut maintenue égale à $52.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Les mesures ont été effectuées dans plusieurs directions et ont permis de localiser une diffusion intense autour de la raie (220). La diffusion est malheureusement partiellement mêlée à celle provenant du tube de quartz renfermant le cristal et qui fournit une contribution élastique non négligeable. Une correction a pu être faite en mesurant la diffusion d'un tube de quartz identique vide. [Figure IV-2].

En fait, la diffusion est localisée dans des plans $[1\bar{1}2]$ tels que celui tracé en hachures sur la figure IV-3.



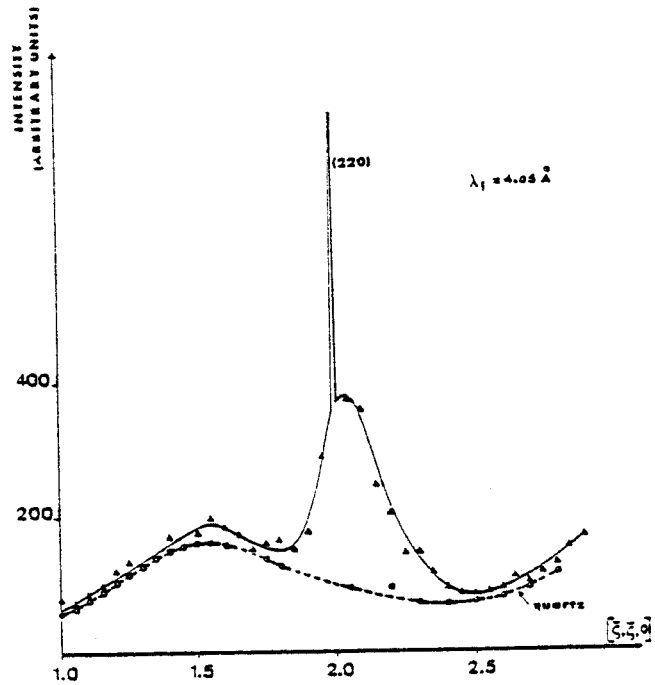


FIGURE IV-2 : Diffusion diffuse le long de la direction [110] pour $\lambda_i = 4.05 \text{ \AA}$. La figure montre le pic de Bragg (220), le pic diffus centré à $|\vec{Q}| \approx 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ et la correction prévisible de la diffusion élastique du quartz.

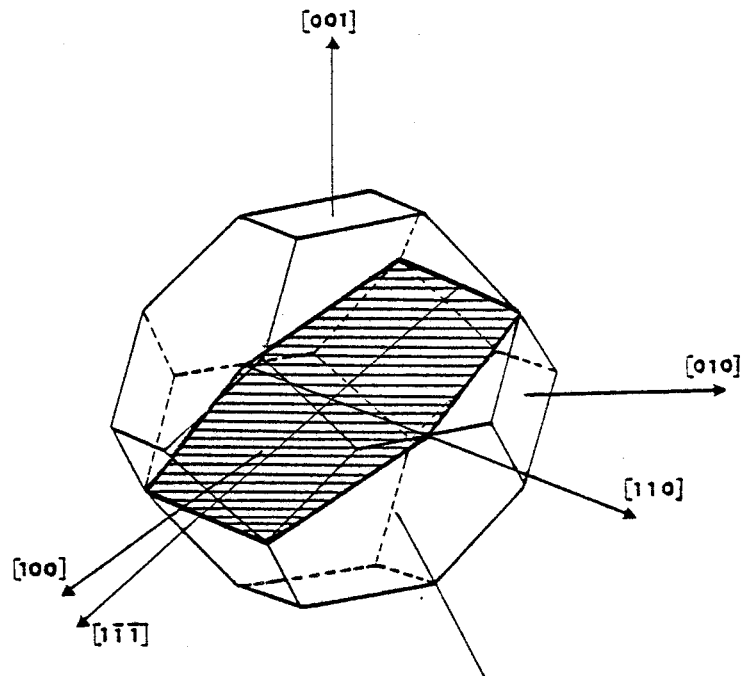


FIGURE IV-3 : Première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées et plan de diffusion $[1\bar{1}2]$.

Les résultats expérimentaux correspondant à quelques plans particuliers sont représentés sur les figures IV-4,5,6,7. Les surfaces d'égale intensité délimitent des ellipsoïdes allongés dont les centres sont au voisinage des noeuds (220) (et équivalents) du réseau réciproque et dont les grands axes sont orientés le long des 2 axes d'ordre 3 perpendiculaires aux directions [110] [Figures IV-4 à IV-6]. La figure IV-7 montre que les ellipsoïdes ne sont pas très allongés dans la direction des autres axes d'ordre 3 qui ne sont pas perpendiculaires aux directions [110]. Le maximum de l'intensité correspond à $|\vec{Q}| = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$. Le pic observé par Dolling et al. [2] lors de leurs mesures sur de la poudre correspond bien au même phénomène.

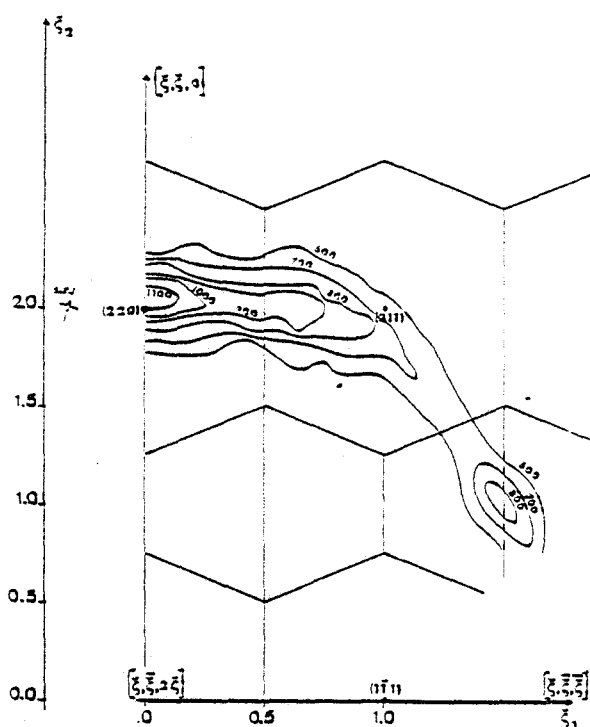


FIGURE IV-4 : Diffusion dans le plan $[1\bar{1}2]$. Le vecteur de diffusion est :
 $\vec{Q} = (000) + \xi_1 [1\bar{1}\bar{1}] + \xi_2 [110]$
 [Instrument D_{10} - échantillon de 0.3 cm^3 (bruit de fond : 500 coups)]

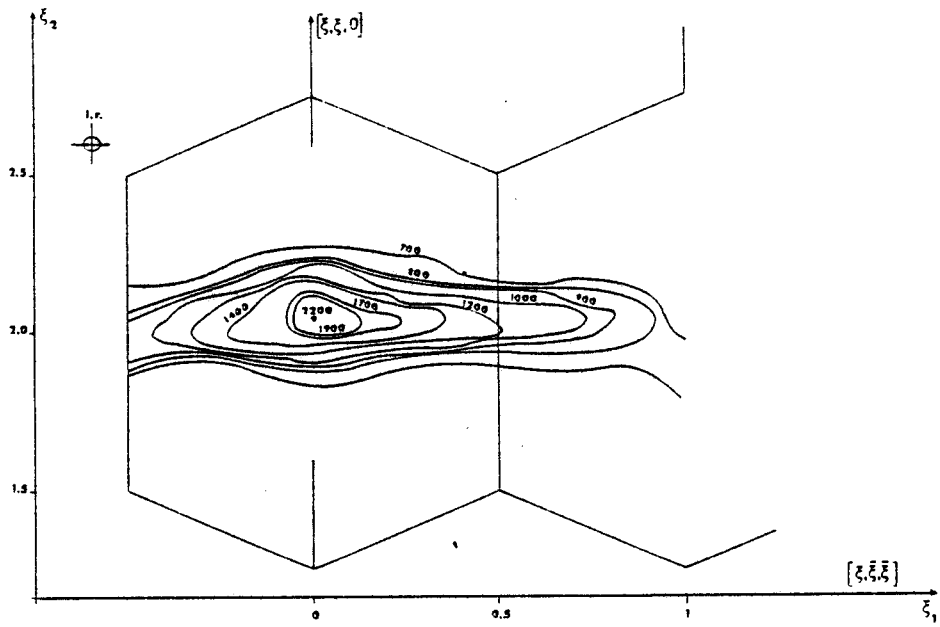


FIGURE IV-5 : Diffusion dans le plan $[1\bar{1}2]$
 [Instrument H_4 - échantillon de 4 cm^3 - bruit de fond :
 400 coups]

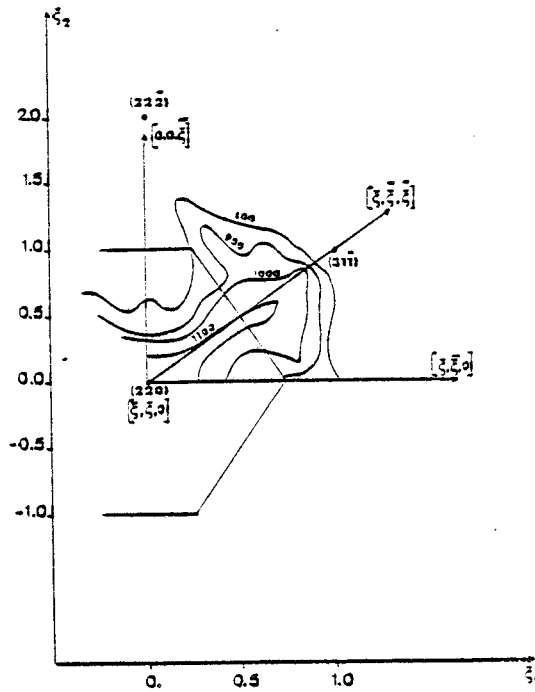


FIGURE IV-6 : Diffusion dans le plan $[110]$ passant par le noeud (220)

Le vecteur de diffusion est :

$$\vec{Q} = (220) + \xi_1 [1\bar{1}0] + \xi_2 [001] \text{ [bruit de fond : 550 coups]}$$



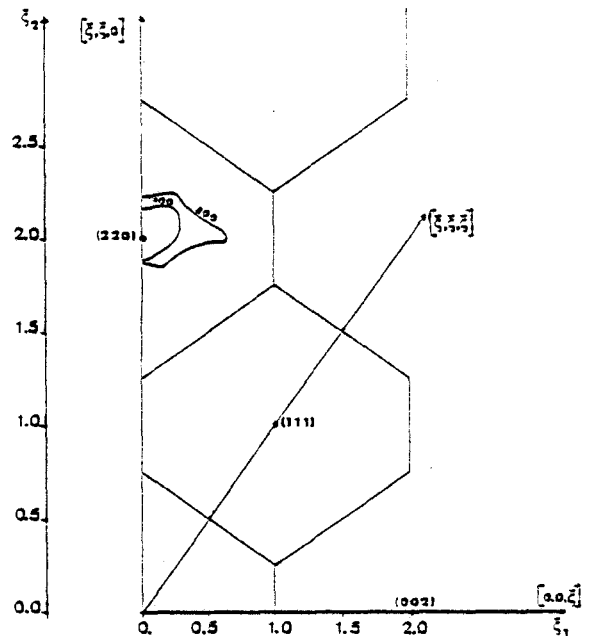
FIGURE IV-7 :

Diffusion dans un plan $[1\bar{1}0]$ passant par l'origine.

Le vecteur de diffusion est :

$$\vec{Q} = (000) + \xi_1 [001] + \xi_2 [110]$$

[bruit de fond : 450 coups]



De manière à justifier le fait que cette diffusion est due aux corrélations (c'est à dire au dernier terme de IV-6) difficile à évaluer directement, nous allons calculer la contribution (IV-7) due au désordre :

$$I_{\text{des}} = N \left\{ (\Delta F)^2 + |\langle F \rangle|^2 (1 - e^{-2W}) \right\} \quad (\text{IV-8})$$

Nous avons calculé précédemment

$$(\Delta F)^2 = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2$$

Une relation du même type peut être décrite pour les longueurs de diffusion et on définira $\langle b_j \rangle = b_j^{\text{coh}}$ comme la longueur de diffusion cohérente de l'atome j et Δb_j comme la longueur de diffusion incohérente du même atome j .

$$(\Delta b_j)^2 = \langle |b_j|^2 \rangle - |\langle b_j \rangle|^2$$

Remarque :

Nous pouvons dès maintenant remarquer que pour le tétrabromure de carbone, les atomes en question étant soit des atomes de carbone, soit des atomes de brome, la diffusion est essentiellement cohérente comme on pourra le déduire du tableau 1 ci-contre. On a donc toujours assimilé et écrit $b_j \equiv b_j^{\text{coh}}$.

atome	b 10 ⁻¹² cm	f barns	σ barns
C	0.661	5.50	5.51
Br	0.67	5.7	6.1

TABLE I : Sections efficaces de diffusion et longueur de diffusion des atomes de carbone et de brome.

D'après Bacon (1962) [4].

σ est la section efficace de diffusion totale (cohérente + incohérente)

f est la section efficace de diffusion cohérente.

La diffusion incohérente représente donc :

$$\frac{6.1 - 5.7}{6.1} = 6.5 \% \text{ de la diffusion totale des atomes de brome.}$$

b est la longueur de diffusion cohérente obtenue à partir de

$$b = \frac{f}{4\pi}$$

(ΔF)² peut donc s'écrire :

$$(\Delta F)^2 = \sum_j (\Delta b_j)^2 + \sum_{jj'} \langle b_j^+ \rangle \langle b_{j'} \rangle \left\{ \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \rangle - \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_{j'}} \rangle \langle e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle \right\} \quad (\text{IV-9})$$

Le premier terme correspondant à la diffusion incohérente des spins et des isotopes sera négligé pour le moment. Le deuxième terme sera sommé sur les 5 atomes d'une molécule. Il ne reste finalement que les 4 termes relatifs aux atomes de brome.

$$(\Delta F)^2 \approx 4 b_{\text{Br}}^2 \left\{ 1 + \sum_{\substack{j' \\ j' \neq j_0}} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_{j_0} - \vec{r}_{j'})} \rangle - \sum_{\substack{jj' \\ j' \neq j}} \langle e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \rangle \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_{j'}} \rangle \right\} \quad (\text{IV-10})$$

Les vecteur \vec{r}_j et $\vec{r}_{j'}$ joignent l'atome de carbone à l'atome de brome j ou j' ($|\vec{r}_j| = |\vec{r}_{C-Br}| = \rho$) et pointent dans des directions [111] du trièdre moléculaire. Le vecteur $\vec{r}_{j_0} - \vec{r}_{j'}$ ($|\vec{r}_{j_0} - \vec{r}_{j'}| = |\vec{r}_{Br-Br}| = R$) joint deux atomes de brome différents d'une même molécule et est dirigé dans une direction [110] du trièdre moléculaire. On a déjà calculé (chapitre III) les valeurs des coefficients $b_{\ell m}$ pour des vecteurs pointant dans des directions [111]. Le même calcul peut être fait pour des directions de vecteurs parallèles aux directions [110]. On trouve :

$$b'_{41} = -0.5728 ; b'_{61} = -2.071 ; b'_{81} = 1.665$$

en unités de $1/\sqrt{4\pi}$.

En utilisant le développement de Rayleigh pour les exponentielles et les coefficients A_{11}^2 de la structure, on trouve :

$$(\Delta F)^2 = 4b_{Br}^2 \left\{ 1 + 3 [j_0(QR) + A_{11}^4 b'_{41} j_4(QR) K_{41}(\Theta_Q, \Theta_Q) + \dots] \right. \\ \left. - 4 [j_0(Q\rho) + A_{11}^4 b'_{41} j_4(Q\rho) K_{41}(\Theta_Q, \Theta_Q) + \dots]^2 \right\} \quad (IV-11)$$

L'expression (IV-11) est une généralisation, au cas où le développement contient des termes avec $\ell \neq 0$, des résultats obtenus par ailleurs par Dolling et al. [2] et aussi par Egelstaff et al. (1971) [5] pour des liquides moléculaires (CCl_4 et $GeBr_4$).

Le terme de désordre (IV-8) peut finalement être calculé. La figure IV-8 montre $I_{dés}$ dans le plan de diffusion $[1\bar{1}2]$.

On mentionnera ici, car c'est parfois utile pour le calcul, qu'un résultat pratiquement identique est obtenu lorsque $I_{dés}$ est calculé à partir du modèle à 6 orientations discrètes.

On peut remarquer et c'est ce que nous voulions prouver, que l'intensité mesurée (Figures IV-4 et IV-5) a des maxima plus localisés et plus aigus que l'intensité $I_{dés}$ précédemment calculée. Le terme I_{corr} fournit donc une contribution importante et la figure de diffusion précédemment décrite est une conséquence de l'ordre local essentiellement dû aux corrélations d'orientation.

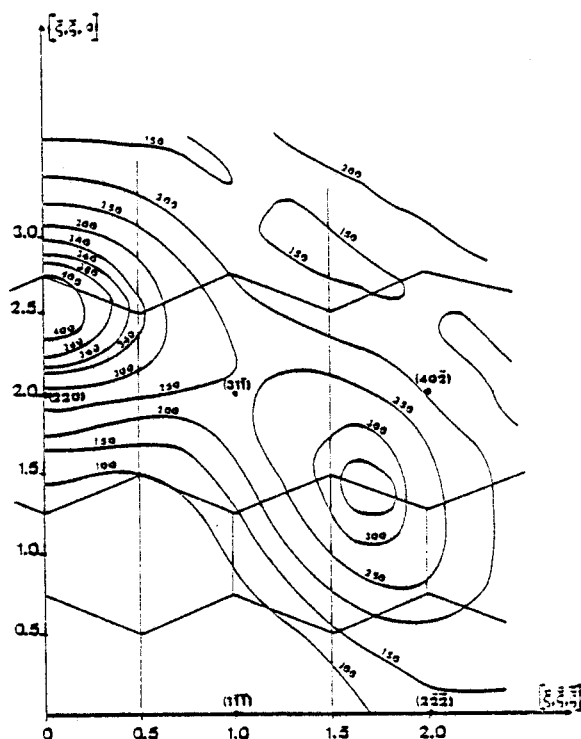
FIGURE IV-8 :

Carte de

$$I_{\text{des}} = (\Delta F)^2 + |<F>|^2 (1 - e^{-2W})$$

dans le plan de diffusion $[1\bar{1}2]$

[Les intensités sont exprimées en unités arbitraires].



Nous allons maintenant montrer que ces corrélations d'orientation ont pour origine l'encombrement stérique.

b) Potentiel atome-atome - Encombrement stérique

De manière à évaluer l'interaction d'une molécule avec ses voisines nous utiliserons le modèle à 6 orientations discrètes qui est, comme nous l'avons déjà vu, une bonne approximation de la structure moyenne et permet un calcul plus simple du potentiel.

Soit $\{\mu_j^1, \dots, \mu_j^2, \dots, \mu_j^6\}$ un ensemble de variables qui prennent la valeur 1 ou 0 suivant que la molécule j a l'orientation λ ($\mu_j^\lambda = 1$) ou pas ($\mu_j^\lambda = 0$).

λ correspond à l'orientation et varie de 1 à 6
 j correspond au site et varie de 1 à N si on considère une interaction de la molécule origine avec N molécules voisines. Par la suite, on limitera N aux 12 molécules premières voisines de la molécule origine.

Pour toute molécule j , on doit avoir

$$\sum_{\lambda=1}^6 \mu_j^\lambda = 1 \tag{IV-12}$$

puisque chaque molécule ne prend qu'une seule orientation parmi les 6 permises. Les variables μ_j^λ pour un j donné forment un vecteur $\vec{\mu}_j$ à 6 composantes. La numérotation choisie pour les 6 orientations est indiquée sur la figure IV-9.

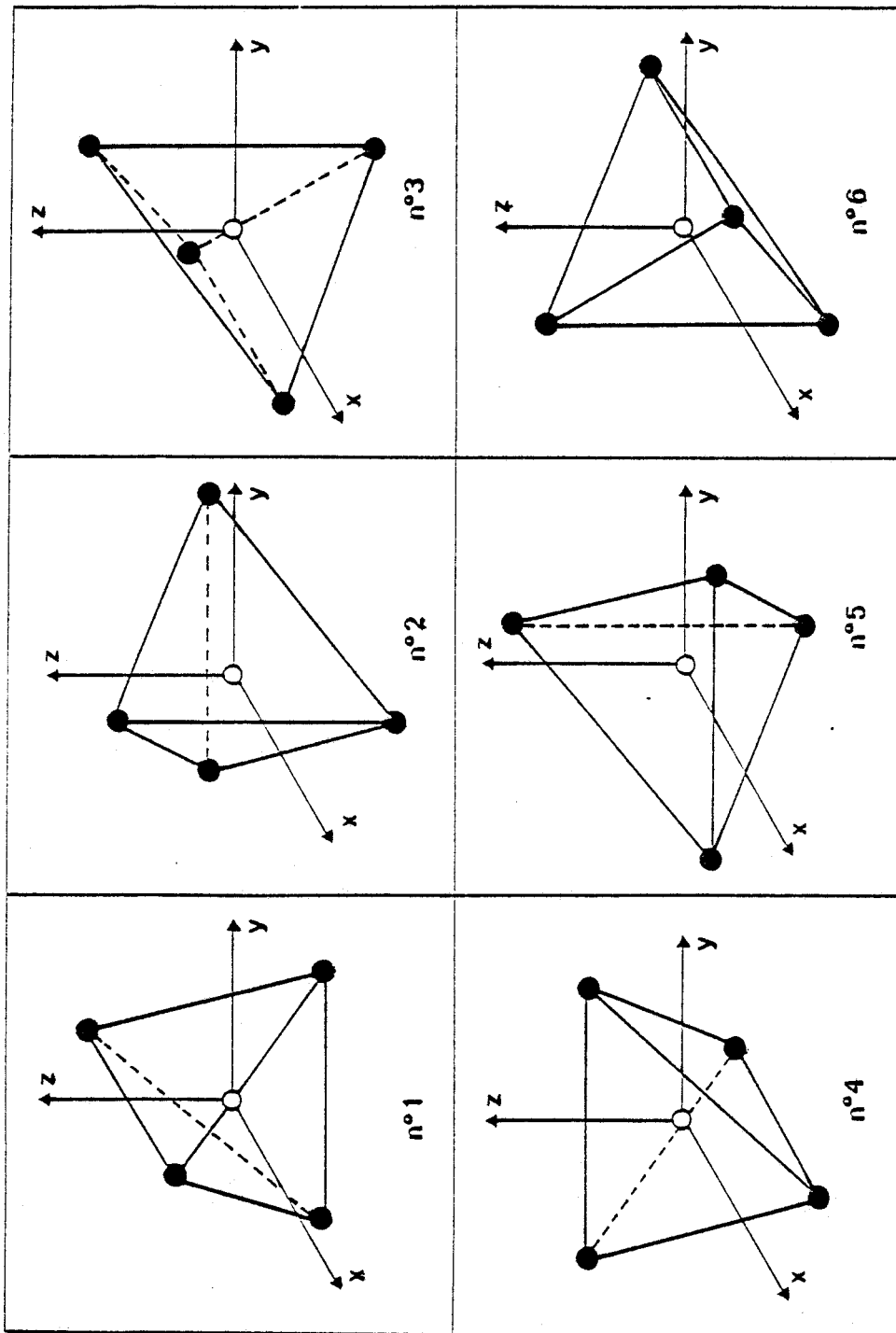


FIGURE IV-9 : Numérotation des 6 orientations possibles.



Soit J_{jk}^m l'énergie d'interaction entre la molécule j ayant l'orientation λ et la molécule k ayant l'orientation m . L'hamiltonien d'interaction peut alors s'écrire : (voir par exemple : Naya (1974) [6])

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{m=1}^6 \mu_j^{\lambda} \overline{J}_{jk}^{\lambda m} \mu_k^m \quad (IV-13)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \tilde{\mu}_j \overline{J}_{jk} \mu_k$$

où \overline{J}_{jk} est une matrice carrée 6×6 d'éléments $J_{jk}^{\lambda m}$. Chaque matrice \overline{J}_{jk} avec j et k fixés peut être réduite en tenant compte :

a) de la symétrie C_{2v} de la liaison $j-k$, par exemple $j = (0,0,0)$ et $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ dont les éléments sont :

- un axe d'ordre 2 dirigé suivant $[110]$, représenté par :

$$\frac{1}{2} \text{ } 110 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- un plan de symétrie σ_{xy} de matrice

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

b) de l'invariance par translation
par exemple :

$$J_{(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)} = J_{(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 000)}$$

La forme réduite ne dépend plus que de 10 éléments et on a par exemple : *

$$J_{(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & J_{12} & J_{14} & J_{21} & J_{21} \\ J_{21} & J_{22} & J_{23} & J_{21} & J_{25} & J_{26} \\ J_{21} & J_{23} & J_{22} & J_{21} & J_{26} & J_{25} \\ \hline J_{14} & J_{12} & J_{12} & J_{11} & J_{21} & J_{21} \\ J_{12} & J_{52} & J_{53} & J_{12} & J_{22} & J_{23} \\ J_{12} & J_{53} & J_{52} & J_{12} & J_{23} & J_{22} \end{bmatrix} \quad (IV-4)$$

* Le numéro d'une ligne indique l'orientation de la molécule sur le site 1
Le numéro d'une colonne indique l'orientation de la molécule sur le site 2.

Les 10 coefficients indépendants ont été calculés à partir du potentiel brome-brome de Scott et Sheraga (1965) [7] déjà mentionné au chapitre II. Ils ont pour valeurs :

J ₁₁	=	-2.38	kcal/mole
J ₂₁	=	-2.16	kcal/mole
J ₁₂	=	-2.58	kcal/mole
J ₂₂	=	-2.68	kcal/mole
J ₂₃	=	-2.70	kcal/mole
J ₁₄	=	-2.55	kcal/mole
J ₂₅	=	-1.84	kcal/mole
J ₂₆	=	-1.91	kcal/mole
J ₅₂	=	8.28	kcal/mole
J ₅₃	=	11.65	kcal/mole

Deux des coefficients sont positifs et correspondent à l'énergie répulsive entre deux atomes de brome en contact appartenant à deux molécules premières voisines différentes. Les autres coefficients sont négatifs et à peu près égaux. On constate donc que 4 configurations (2 coefficients J_{52} , 2 coefficients J_{53}) sur les $6 \times 6 = 36$ configurations possibles de deux molécules sont pratiquement impossibles puisqu'elles correspondent à des répulsions. Les 32 configurations restantes sont telles que $\langle E \rangle = -2.4$ kcal/mole et $\sigma(E) = 0.29$ kcal/mole. Ainsi pour "dépasser" la barrière répulsive (~ 10 kcal/mole) la température devrait être de l'ordre de 5000 K, par contre la barrière existant entre des orientations permises est de l'ordre de $\sigma(E) = 0.29$ kcal/mole et pourrait éventuellement correspondre à $T_c = 320$ K ($k_B \times T_c = 2 \times \sigma(E)$).

La figure IV-10 montre la variation de l'intensité diffusée en fonction de la température au point du réseau réciproque $\vec{Q} = (2.05, 2.05, 0)$. Contrairement à ce qu'on a pu observer dans quelques cas de transition continue ou presque continue comme NH_4Br (Yamada - Mori - Noda (1971) [8]), ou CD_4 (Hüller & Press (1972) [9]), l'intensité diffuse reste finie à la température de transition. Nous verrons par la suite qu'aucun effet critique tel que le ralentissement critique (critical slowing down) n'a été observé dans CBr_4 . La transition est très nettement du premier ordre et accompagnée d'une hystérésis s'étendant sur 5 kelvins ou plus suivant le cristal utilisé.

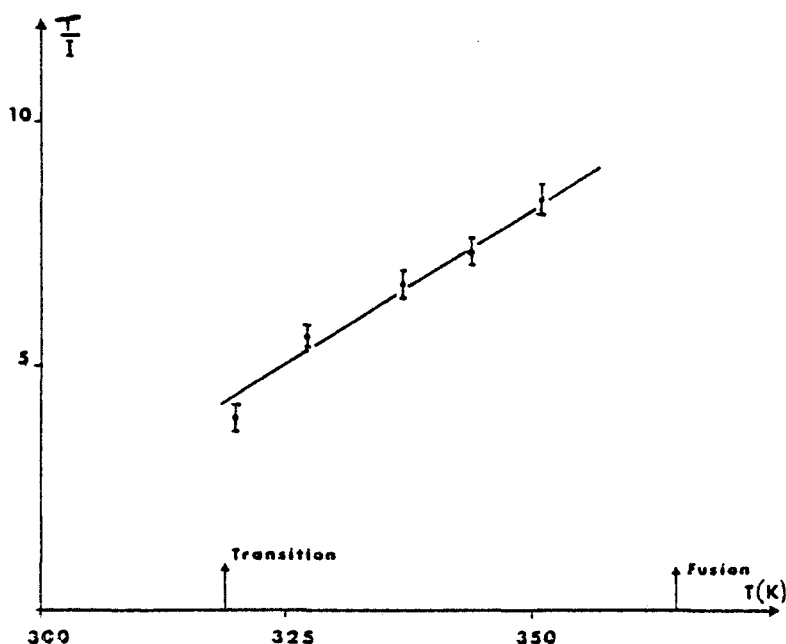


FIGURE IV-10 : Variation de $\frac{T}{I_{\text{diffus}}}$ en fonction de la température T au point $\vec{Q} = (2.05, 2.05, 0)$

c) Modèle de corrélations - calcul de l'intensité diffusée

Dans ce paragraphe, nous ne fournirons que les hypothèses et les résultats d'un calcul effectué par G. Coulon et M. Descamps (Coulon, Descamps (1980) [10] ; G. Coulon Thèse (1981) [11]).

Le modèle qui a servi au calcul de la fonction de diffusion statique $S(\vec{Q})$ est celui que nous avons décrit précédemment ; à savoir celui des 6 orientations discrètes distinctes correspondant à la symétrie locale $\bar{4}2m$. Dans ce modèle, les 32 configurations, parmi les 36 possibles pour deux molécules voisines, qui ont une énergie négative (attractive, de l'ordre de 2,4 kcal/mole) sont supposées être équiprobables alors que les 4 configurations restantes correspondant à une énergie positive (répulsive) sont supposées être impossibles à réaliser. On pourrait dire que le potentiel utilisé correspond à des interactions par "tout ou rien".

Tenant compte de la compatibilité des diverses orientations sur des sites voisins, la fonction de partition Z est évaluée par la méthode des graphes faibles introduite par Nagle (1968) [12] et utilisé pour la glace

par Descamps & Coulon (1977) [13]. La fonction $S(\vec{Q})$ est ensuite évaluée par un développement du type (IV-6) où le terme de corrélation est explicité en fonction de $P(\mu_1, \dots, \mu_N)$, probabilités normalisées de réalisation de configurations particulières du type $\{\mu_1, \dots, \mu_i, \dots, \mu_N\}$ où μ_i représente l'orientation de la $i^{\text{ème}}$ molécule. Le terme de corrélation est calculé sur ordinateur par développement en série jusqu'au 3e ordre des contributions des graphes connectés.

Les principales caractéristiques du résultat sont les suivantes :

- une zone de diffusion intense de forme ellipsoïdale de section quasi circulaire s'étend dans la région de (220) ; l'axe de l'ellipsoïde est allongé dans la direction $[1\bar{1}\bar{1}]$.
- Il est clairement montré que les corrélations sont responsables à la fois de la localisation du maximum en $\vec{Q} = (2.1, 2.1, 0)$ où le terme de corrélation diverge et de l'allongement de l'ellipsoïde dans la direction $[111]$.

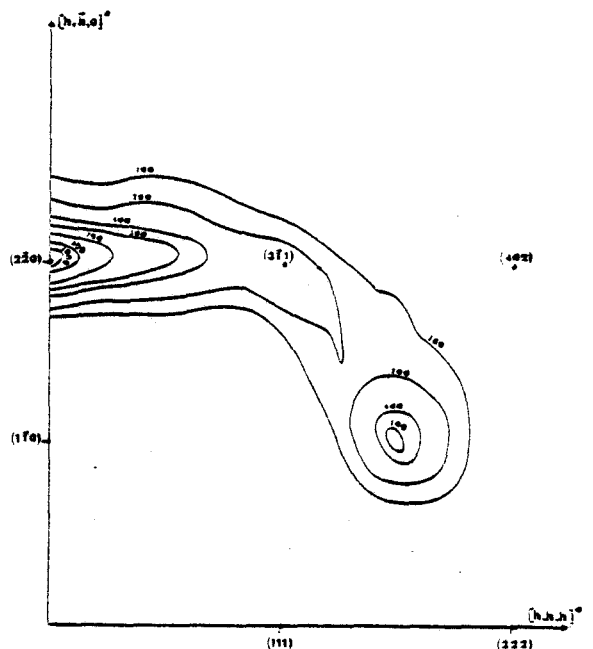
La figure IV-11 représente la figure de diffusion calculée dans un plan $[1\bar{1}2]$. Elle est en tout point comparable aux figures IV-4 et IV-5 représentant la diffusion mesurée. De légères différences dans les intensités mesurées et dans le "contraste" peuvent être expliquées par des effets de résolution spatiale qui n'ont pas été prises en compte (la résolution est moins bonne dans l'expérience avec l'instrument H_4 (figure IV-5) qu'avec le spectromètre D_{10} figure IV-4).

FIGURE IV-11 :

Figure "Théorique" de diffusion dans le plan $[1\bar{1}2]$ du réseau réciproque.

(unités arbitraires)

D'après Coulon & Descamps (1980)



Signalons enfin qu'un calcul de $S(\vec{Q})$ à partir d'une formulation statistique de la fonction de partition en termes de "cluster" (méthode de Bethe (1935) [14]) donne des résultats tout à fait semblables (Coulon (1981) [11]); l'intensité restant cette fois finie en $\vec{Q} = (2.1, 2.1, 0)$.

d) Approximation d'Ornstein - Zernicke

La fonction de diffusion $S(\vec{Q})$ est proportionnelle à la susceptibilité statique $\chi(\vec{q})$. \vec{Q} est le vecteur de diffusion et \vec{q} est tel que : $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{q}_0$ où \vec{q}_0 est le vecteur (2.1, 2.1, 0) du réseau réciproque. Dans l'approximation d'Ornstein-Zernicke (voir Dorner & Comes (1977) [15], Hüller & Press (1972) [9]), la susceptibilité statique est assimilée à la lorentzienne :

$$\chi(\vec{q}, \xi) = \frac{\xi^2}{1 + \xi_{//}^2 q_{//}^2 + \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2}$$

$\xi^2 = \xi_{//}^2 + \xi_{\perp}^2$ est le carré de la longueur de corrélation ξ et $\xi_{//}$, ξ_{\perp} ses composantes dans les directions $q_{//}$ (parallèle à $[1\bar{1}\bar{1}]$: direction des grands axes des ellipsoïdes) et q_{\perp} (perpendiculaire à $[1\bar{1}\bar{1}]$).

En général, le paramètre ξ dépend de la température et de \vec{q} . Lors d'une transition de phase continue, il a un comportement critique au voisinage de la température de transition T_c et en un point \vec{q}_0 . L'évolution de l'intensité diffusée au voisinage de $\vec{Q} = \vec{q}_0$ (Figure IV-10) montre qu'il existe ici des effets précurseurs du type Curie-Weiss pouvant conduire à une transition du 2e ordre. Celle-ci est cependant précédée par la transition brutale du 1er ordre observée au voisinage de 320 K. Les figures IV-12 a) et b) montrent l'évolution de l'intensité diffusée dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$ en fonction de la température.

L'anisotropie visible sur les figures IV-4 et IV-5 correspond aux valeurs différentes de $\xi_{//}$ et ξ_{\perp} dans la susceptibilité statique $\chi(\vec{q}, \xi)$. En négligeant les variations du facteur de structure, on détermine à partir des figures IV-4 et 5 des longueurs de corrélation apparentes $\xi_{//}^A$ et ξ_{\perp}^A égales à :

$$\begin{aligned} \xi_{//}^A &= 12.7 \text{ \AA} \\ \xi_{\perp}^A &= 50 \text{ \AA} \end{aligned}$$

ce qui correspond à une anisotropie de $\frac{\xi_{\perp}^A}{\xi_{//}^A} = 4$

Les corrélations sont donc plus importantes dans des plans perpendiculaires aux directions $[111]$ et plus lâches entre ces plans.

- T = 53°C
- ▲ T = 54°C
- T = 71°C

a)

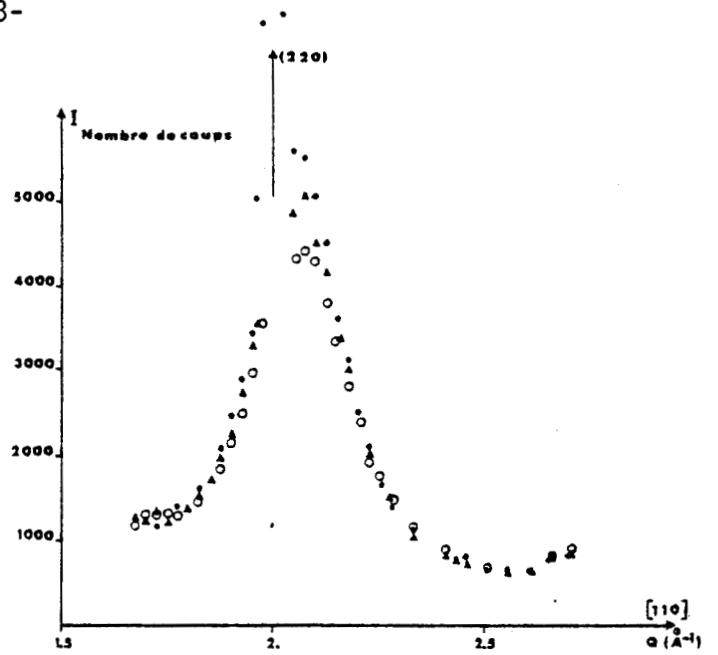
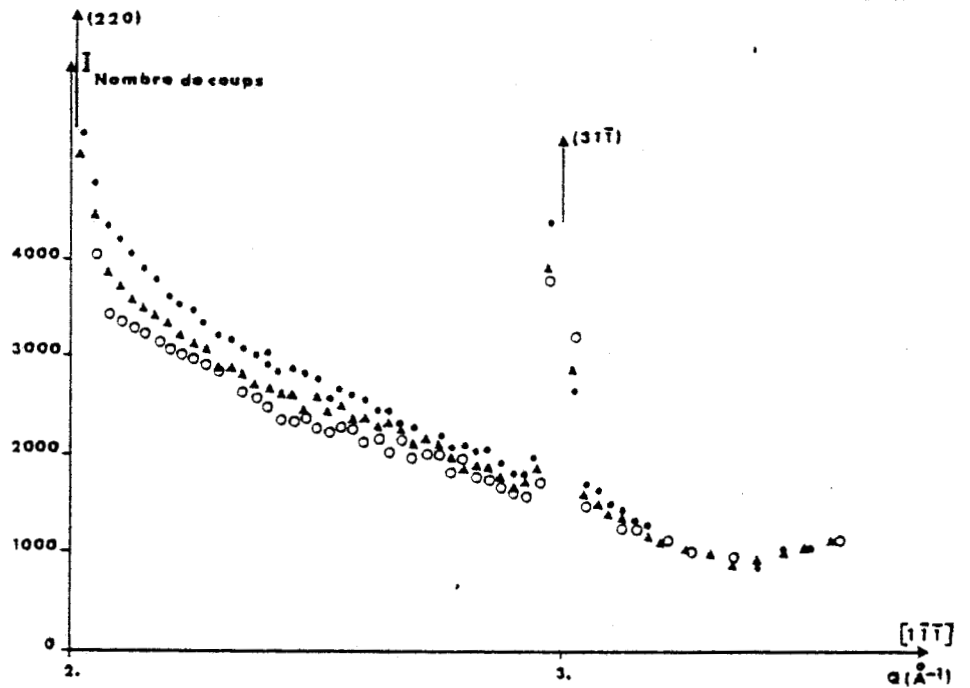


FIGURE IV-12 :
Effets de la température dans les directions [110] et [111].

b)



e) Conclusion

En conclusion de cette partie, nous pouvons affirmer que des corrélations entre les orientations des molécules existent dans la phase plastique. Ces corrélations ont pour origine l'encombrement stérique. Elles favorisent un ordre local se développant principalement dans des plans perpendiculaires à des directions [111]. Cette mise en ordre a pour effet une diffusion privilégiée des neutrons au voisinage des raies (220) et uniquement dans ce voisinage.



IV.3 SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE DOUBLE DE DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS

a) Expression générale

La mesure du nombre de neutrons diffusés en fonction du vecteur de diffusion \vec{Q} mais sans analyse de l'énergie, c'est à dire en comptant indifféremment tous les neutrons, nous a fourni la fonction de diffusion statique $S(\vec{Q})$.

Notre but actuel est l'analyse du spectre énergétique des neutrons diffusés. Nous ne compterons désormais que les neutrons ayant une énergie contenue dans une fenêtre de largeur $d\omega$ centrée en ω . L'intensité est alors décrite par la fonction $S(\vec{Q}, \omega)$.

Dans ce paragraphe, nous rechercherons la forme de l'intensité diffusée. Nous nous limiterons au cas de la diffusion cohérente qui est la majeure partie du signal et nous ferons l'hypothèse du découplage entre mouvements de translation et de rotation.

La forme générale de la section de diffusion moyennant ces hypothèses est donnée par l'expression :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{coh}} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{nn'} e^{i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} \cdot I_{\text{coh}}(\vec{Q}, t) \quad \text{a)}$$

où

$$I_{\text{coh}}(\vec{Q}, t) = I_{\text{coh}}^T(\vec{Q}, t) \cdot I_{\text{coh}}^R(\vec{Q}, t) \quad \text{b)}$$

$$\text{avec } I_{\text{coh}}^T(\vec{Q}, t) = \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(\vec{t})} \cdot e^{-i\vec{Q}\vec{u}_{n'}(0)} \rangle_T \quad \text{c)}$$

et

$$I_{\text{coh}}^R(\vec{Q}, t) = \sum_{jj'} b_j^{\text{coh}} b_{j'}^{\text{coh}*} \langle e^{i\vec{Q}\vec{r}_j(\Omega_n(t))} e^{-i\vec{Q}\vec{r}_{j'}(\Omega_{n'}(0))} \rangle_R \quad \text{d)}$$

(IV-16)

(Ces expressions se déduisent de III-7 compte tenu de III-5 et III-6)

D'après les résultats de l'appendice B,

$$I_{\text{coh}}^T(\vec{Q}, t) = e^{-2W(\vec{Q})} \left(1 + \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_{n\alpha}(t) u_{n'\beta}(0) \rangle + \dots \right) \quad \text{(IV-17)}$$

En utilisant :

$$k_{\ell m}(\theta_j, \varphi_j) = \sum_{\mu} k_{\ell \mu}(\theta_j^{\circ}, \varphi_j^{\circ}) U_{\mu m}^{\ell}(\Omega)$$

où les angles $\theta_j^{\circ}, \varphi_j^{\circ}$ sont définis comme au chapitre III (fig. 3).

On peut écrire le terme de rotation sous la forme :

$$I_{\text{coh}}^R = \sum_{\ell' m' \mu} \sum_{\ell m \nu} G_{\ell' \mu}(\vec{Q}) G_{\ell \nu}^*(\vec{Q}) K_{\ell' m'}^*(\theta_Q, \varphi_Q) K_{\ell m}(\theta_Q, \varphi_Q) \langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n(t)) U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n(0)) \rangle_R \quad (\text{IV-18-a})$$

avec :

$$G_{\ell' \mu}(\vec{Q}) = \sum_j 4\pi b_j i^{\ell'} j_{\ell'}(Q r_j) K_{\ell' \mu}(\theta_j^{\circ}, \varphi_j^{\circ}) \quad (\text{IV-18-b})$$

En faisant tendre $t \rightarrow \infty$ et par suite de l'hypothèse ergodique, les mouvements sont décorrélés :

$$\langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n(\infty)) U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n(0)) \rangle = \langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n) \rangle_R \langle U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n) \rangle_R = A_{\mu m'}^{\ell'} A_{\nu m}^{\ell} \quad (\text{IV-19})$$

de sorte que $I_{\text{coh}}^R(t \rightarrow \infty)$ est indépendant du temps. La diffusion est élastique

$$I_{\text{coh}}^R(t \rightarrow \infty) = | \langle F(\vec{Q}) \rangle_R |^2$$

On peut donc toujours écrire, en mettant à part la contribution élastique :

$$\langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n(t)) U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n(0)) \rangle = A_{\mu m'}^{\ell'} A_{\nu m}^{\ell} + B_{\mu m' \nu m}^{\ell \ell'}(n, n'; t) \quad \text{a)}$$

avec

$$B_{\mu m' \nu m}^{\ell \ell'}(n, n'; t) = \langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n(t)) U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n(0)) \rangle_R - \langle U_{\mu m'}^{\ell'}(\Omega_n) \rangle_R \langle U_{\nu m}^{\ell*}(\Omega_n) \rangle_R \quad \text{b)}$$

(IV-20)

$B(t)$ s'annule a) lorsque $t \rightarrow \infty$

b) lorsque pour $n \neq n'$, les rotations des molécules n et n' sont décorrélées

Lorsque $n = n'$, $B(t)$ est caractéristique du mouvement de rotation de la molécule n .

Compte tenu des développements IV-17 et IV-20, $I^T(\vec{Q}, t)$ et $I^R(\vec{Q}, t)$ sont la somme des termes dépendants et indépendants du temps. L'intensité s'écrira donc formellement :

$$\mathcal{J}_{\text{totale}} = \mathcal{J}_{\text{Bragg}} + \mathcal{J}_{\text{dif}}^T + \mathcal{J}_{\text{dif}}^R + \mathcal{J}_{\text{dif}}^{\text{TR}} + \dots$$

Le dernier terme qui caractérise le couplage translation-rotation est en général petit devant les termes précédents et on peut le négliger au moins en première approximation. Les termes principaux de la diffusion inélastique sont donc \int_{diff}^T et \int_{diff}^R .

b) Fonction de diffusion de translation

Compte tenu de IV-17, IV-18-a et négligeant les corrélations angulaires dans IV-20-a, on a :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{coh}^{TT} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{nn'} e^{i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} |\langle F(\vec{Q}) \rangle_R|^2 \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_{n\alpha}(t) u_{n'\beta}(0) \rangle_T e^{-2W(\vec{Q})} \quad (IV-21)$$

En utilisant la transformée de Fourier de $u_n(t)$,

$$u_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},j} u_\alpha(\vec{q},j|t) e^{i\vec{q}\vec{x}_n} \quad (IV-22)$$

on a :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{coh}^{TT} = \frac{Nk}{k_0} \sum_{\vec{q},j} \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^{TT} H_{\alpha\beta}^{TT}(\vec{q},j|\omega) \Delta(\vec{Q}-\vec{q})$$

avec :

$$F_{\alpha\beta}^{TT} = Q_\alpha Q_\beta |\langle F(\vec{Q}) \rangle_R|^2 e^{-2W(\vec{Q})} \quad (IV-23)$$

et :

$$H_{\alpha\beta}^{TT}(q,j|\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u_\alpha(\vec{q},j|t) u_\beta(-\vec{q},j|0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

où :

$$\Delta(\vec{Q}-\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{Q}-\vec{q})\vec{x}_n}$$

qui indique que $\vec{Q}-\vec{q}$ doit être un vecteur $\vec{\tau}$ du réseau réciproque. Ce terme correspond à la diffusion par les phonons et sera étudié au chapitre suivant.

c) Fonction de diffusion de rotation - corrélations entre les molécules

Elle peut être obtenue à partir du terme B(t) (IV-20) exprimant la corrélation angulaire des molécules n et n' en prenant $I_{coh}^T = e^{-2W(\vec{Q})}$, 1er terme du développement IV-17, on a :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{coh}^{RR} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{nn'} e^{i\vec{Q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} e^{-2W(\vec{Q})} \times \left\{ I_{coh}^R(\vec{Q}, t) - |\langle F(Q) \rangle_R|^2 \right\} \quad (IV-24)$$

Calculons explicitement les termes $G_{\lambda, \mu}(\vec{Q})$ (IV-18-b). L'atome de carbone correspond à $j = 0$ et on a $b_j = b_C$ et $r_j = 0$. Toutes les fonctions $j_\lambda(0)$ avec $\lambda \neq 0$ sont nulles et seule $j_0(0) = 1$. C'est à dire que les contributions C-C, C-Br, Br-C qui correspondent à $(j, j) \equiv (0, 0)$ ou $(0, j)$ ou $(j, 0)$ sont des termes purement élastiques car l'un des facteurs $U_{\mu m}^\lambda$ dans les fonctions de corrélation IV-20 sera remplacé par $U_{\alpha\beta}^0(\Omega)$ qui vaut 1.

Les seuls termes ayant une contribution inélastique correspondent à $b_j = b_{Br}$ et $|r_j| = \rho \neq 0$.
A cause de la symétrie moléculaire : (voir III-26-b)

$$\sum_{j=1}^4 K_{\lambda, \mu}(\theta_j^0, \varphi_j^0) = 4 \cdot b_{\lambda, 1} \delta_{1\mu} = \alpha_{\lambda, 1}$$

On en déduit que $\mu = 1$ correspond aux seuls termes non nuls. Les seuls termes $G_{\lambda, \mu}(\vec{Q})$ non nuls sont donc :

$$G_{\lambda, 1}(\vec{Q}) = 4\pi \alpha_{\lambda, 1} i^{\lambda, 1} j_{\lambda, 1}(Q\rho) b_{Br}$$

et le produit de $G_{\lambda, 1}(\vec{Q})$ par $K_{\lambda, m}^*(\theta_Q, \varphi_Q)$ n'est autre que : (III-26-c)

$$G_{\lambda, 1}(\vec{Q}) \cdot K_{\lambda, m}^*(\theta_Q, \varphi_Q) \equiv f_{\lambda, m}(\vec{Q}) \cdot b_{Br}$$

On définira comme en (IV-22) pour les variables de translation

$$U_{1m}^{\lambda, 1}(\Omega_n(t)) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} U_{m, 1}^{\lambda, 1}(\vec{q}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_n} \quad (IV-25)$$

Le terme inélastique s'écrit :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{RR}} = N \frac{k}{k_0} b_{\text{Br}}^2 e^{-2W(\vec{Q})} \sum_{\vec{q}} \sum_{\ell\ell'} \sum_{mm'} f_{\ell m}^*(\vec{Q}) f_{\ell' m'}(\vec{Q}) H_{mm'}^{\ell\ell'}(\vec{q}, \omega) \Delta(\vec{Q}-\vec{q})$$

$$\text{avec } H_{mm'}^{\ell\ell'}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u_{m'}^{\ell'}(\vec{q}, t) u_m^{\ell}(-\vec{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

(IV-26)

Le calcul des termes $H_{mm'}^{\ell\ell'}(\vec{q}, \omega)$ nécessite la connaissance du hamiltonien d'interaction qui n'est à priori pas connu. Néanmoins, les résultats expérimentaux permettent quelques hypothèses simplificatrices. On a pu montrer précédemment que, pour ce qui est du phénomène statique, les corrélations apparaissent au voisinage de $|\vec{Q}| = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ et sont localisées dans les zones de Brillouin du type (220). Le terme $\Delta(\vec{Q}-\vec{q})$ impose $\vec{Q} = \vec{q} + \vec{\tau}$ où $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque et l'expérience montre qu'on doit prendre $\tau = (220)$ ou un vecteur équivalent. Le vecteur \vec{Q} a donc une longueur $|\vec{Q}|$ voisine de 2.1 \AA^{-1} . Comme le facteur $f_{\ell m}^*(\vec{Q}) \cdot f_{\ell' m'}(\vec{Q})$ est proportionnel au produit $j_{\ell}(\rho) \cdot j_{\ell'}(\rho)$ avec $\rho \sim 4.01$, on peut voir, en s'aidant de la figure IV-13 ci-dessous que les fonctions de Bessel ayant une valeur notablement différente de zéro sont celles pour lesquelles $\ell = 1, 2, 3, 4$ ou 5 .

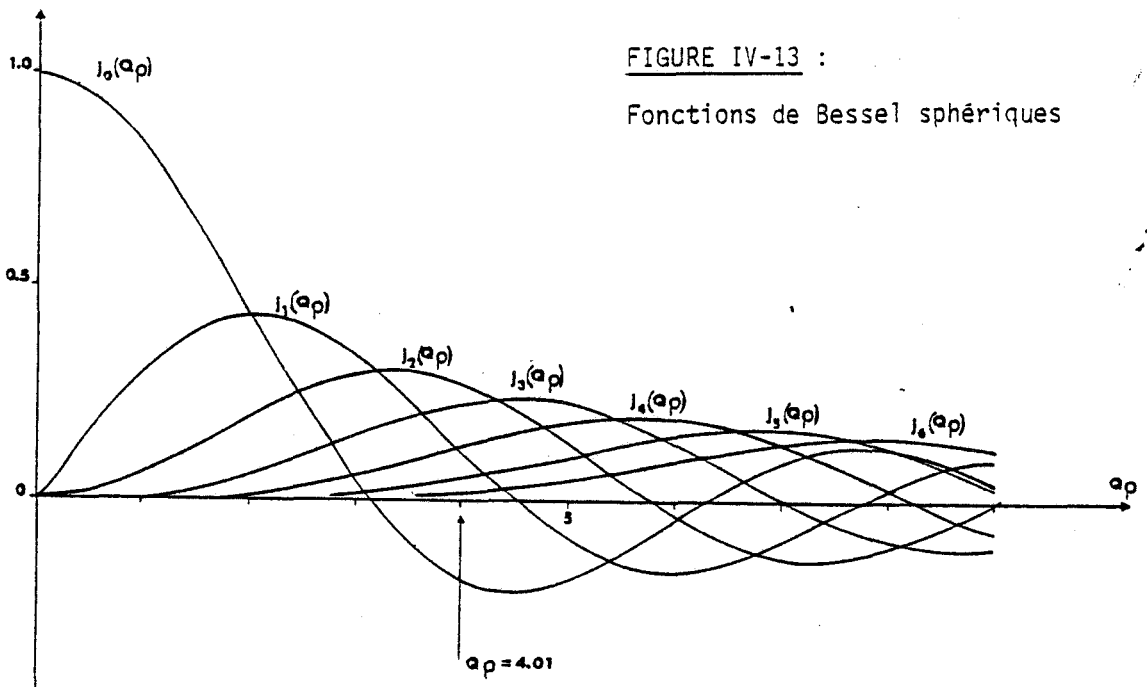


FIGURE IV-13 :

Fonctions de Bessel sphériques

Les termes $b_{\lambda 1}$ intervenant dans $f_{\lambda m}(\vec{Q})$ et rendant compte de la symétrie moléculaire permettent de ne retenir que les couples $(\lambda, \lambda') = (3,3) ; (3,4) ; (4,3) ; (4,4)$. Respectivement pour $\lambda = 3$ et $\lambda = 4$, la diffusion pourra s'écrire en fonctions de termes de symétrie donnée :

$$\lambda = 3 \left\{ \begin{array}{l} A_{2u} \\ T_{1u} \\ T_{2u} \end{array} \right. , \quad \lambda = 4 \left\{ \begin{array}{l} A_{1g} \\ E_g \\ T_{2g} \\ T_{1g} \end{array} \right.$$

On pourra remarquer ici la ressemblance entre la diffusion obtenue dans CBr_4 et celle obtenue dans le méthane CD_4 (Hüller et Press (1972) [9]). La figure de diffusion atteint ses plus grandes dimensions dans les mêmes directions $[1\bar{1}\bar{1}]$ passant par (220). Le centre de la tache est seulement déplacé depuis (2.1, 2.1, 0) dans le cas de CBr_4 jusqu'en $(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ pour CD_4 . Rappelons que pour CD_4 l'hamiltonien d'interaction est écrit en première approximation comme une interaction octopole-octopole soit $(\lambda, \lambda') = (3,3)$.

Le problème ne peut à priori être simplifié plus loin, d'autant que la dépendance de (IV-26) en fonction de la direction de \vec{Q} n'apporte pas de simplifications supplémentaires. On sait simplement que les composantes $K_{3\alpha}^{T2u}(\theta_Q, \varphi_Q)$ sont nulles dans les directions $[100]$ et $[111]$ et que le maximum de leur valeur absolue est atteint pour des directions proches de $[110]$ (soit $\vec{0v}$ à $9,7^\circ$ de $[110]$ en allant vers $[100]$). Inversement les composantes $K_{3\alpha}^{T1u}(\theta_Q, \varphi_Q)$ sont telles que : par exemple K_{3x}^{T1u} est nulle dans un plan construit à partir des deux vecteurs $\vec{0v}$ et $\vec{0v}'$ proches de $[110]$ et $[101]$ à $9,7^\circ$ de chaque direction en allant vers $[100]$; le maximum de K_{3x}^{T1u} est obtenu dans la direction $[100]$. (voir figure III-9-b). Ceci ne semble pas apporter de simplifications supplémentaires. Le pic observé près de (220) résulte d'interférences constructives entre les diverses ondes et le facteur d'interférence est contenu dans $H_{mm}^{\lambda\lambda'}(\vec{Q}, \omega)$. Un calcul complet nécessiterait la connaissance du potentiel.

La fonction de diffusion $H_{mm}^{\lambda\lambda'}(\vec{Q}, \omega)$ peut en général être constituée de pics plus ou moins bien définis pour $\omega = \omega_k \neq 0$ correspondant à des librations des molécules (petits mouvements de rotation dans les puits de potentiel plus ou moins harmoniques) ou éventuellement de pics quasi-élastiques centrés à $\omega = 0$. (cf. la revue de K.H. Michel : "Large amplitude motions in molecular crystals", (1979) [16]).

Les résultats expérimentaux seront analysés au paragraphe IV-4-a de ce chapitre. Nous verrons que $H_{mm'}^{22'}(\omega)$ est constitué de pics quasi-élastiques indiquant que l'expérience ne permet pas de mettre en évidence d'éventuelles librations.

d) Auto-diffusion

La diffusion, représentée par la formule (IV-26), a un maximum prononcé localisé autour du noeud (220) de l'espace réciproque. Ceci est le résultat d'interférences constructives entre les neutrons diffusés. Ces interférences sont dues aux corrélations intermoléculaires et se traduisent dans (IV-26) par le facteur $N \Delta(\vec{Q} - \vec{q})$.

A partir de $I_{coh}^R(\vec{Q}, t)$ (IV-18-a) et des relations IV-20 a) et b), la fonction de diffusion intermédiaire $\sum_{nn'} e^{iQ(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} I_{coh}(\vec{Q}, t)$ s'écrit formellement :

$$\sum_{nn'} e^{iQ(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} I_{coh}^T(\vec{Q}, t) \{ |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2 + [\langle F_n(\vec{Q}, t) F_n^*(\vec{Q}, 0) \rangle - |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2] \}$$

Les termes entre crochets résultent des deux termes de IV-20 a) et des facteurs dépendant de \vec{Q} dans IV-18. Le premier terme $|\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2$ conduit avec le développement (IV-17) de I_{coh}^T à la diffraction de Bragg et aux processus à 1 phonon, 2 phonons, etc... Les autres facteurs conduisent d'une part aux termes de corrélations et d'autre part pour $n = n'$ à :

$$I_{coh}^T(\vec{Q}, t) [\langle F(\vec{Q}, t) F^*(\vec{Q}, 0) \rangle - |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2] .$$

L'approximation quasi statique consiste à écrire $F(\vec{Q}, t) = F(\vec{Q}, 0) [1 + \dots]$ et fournit des composantes de diffusion diffuse élastique et inélastique ayant pour facteur commun le terme $\langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2$ qui représente la diffusion diffuse statique qu'on pourrait mesurer par diffusion des rayons X. L'expérience montre qu'on ne peut ici utiliser cette approximation et il nous faudra construire un modèle (§ IV-5) qui permettra de connaître les fonctions d'autocorrélations $B_{mm', \mu\nu}^{22'}(n, n; t)$.

On écrira encore en utilisant l'indice ($s \equiv$ self) pour indiquer que nous nous intéressons à une molécule individuelle :

$$I_{coh}^{(s)}(Q, t) = I_{coh}^{T(s)}(Q, t) \cdot I_{coh}^{R(s)}(Q, t)$$

avec :

$$I_{coh}^{T(s)}(Q, t) = e^{-2W} + I_{coh}^{T(s)inel}(Q, t)$$

analogue au développement (IV-17).

Donc

$$I_{coh}^{(s)}(\vec{Q}, t) = I_{coh}^{R(s)}(Q, t) \left[e^{-2W} + I_{coh}^{T(s)inel}(Q, t) \right] \tag{IV-27}$$

La transformée de Fourier temporelle est :

$$\begin{aligned} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} I_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, t) dt \\ &= e^{-2W} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega - \omega') S_{\text{coh}}^{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega') d\omega' \end{aligned} \quad (\text{IV-28})$$

Remarque : Un terme analogue au second terme de IV-28 devrait être rajouté à l'expression (IV-24). Une argumentation identique à celle développée ci-dessous montre que dans le cas de (IV-24), la correction est peu importante.

Pour évaluer le terme de convolution de (IV-28), nous écrirons suivant Marshall & Lovesey (1971) [17] et l'équation (B-5) démontrée dans l'annexe B :

$$\begin{aligned} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(\vec{t})} \cdot e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(0)} \rangle_T dt \\ &= e^{-2W} \left\{ \delta(\omega) + \frac{Q^2}{2M} e^{-\frac{2W}{\omega}} \left\{ n(\omega) + 1 \right\} \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV-29})$$

$Z(\omega)$ est la densité d'états de vibration.

Comme on doit respecter la condition :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{coh}}^{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) d\omega + e^{-2W} = 1 \quad (\text{IV-30})$$

on a :

$$Q^2 e^{-2W} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Z(\omega)}{\omega} \left\{ n(\omega) + 1 \right\} d\omega + e^{-2W} = 1$$

Le facteur de population est écrit :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

et on pourra utiliser pour un calcul plus aisé une approximation de $Z(\omega)$ sous la forme d'un spectre de Debye :

$$Z(\omega) = C \hbar^2 \omega^2 ; \quad \omega \leq \omega_D \quad (\text{IV-31})$$

où ω_D est la fréquence de coupure de Debye.

Dans le cas où $\omega \gg \omega_D$, $S_{\text{coh}}^{R(S)}(\vec{Q}, \omega)$ peut être sorti du second terme de IV-28, mis en facteur au second membre et compte tenu de IV-30, on vérifiera qu'alors :

$$S_{\text{coh}}^{(S)}(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{coh}}^{R(S)}(\vec{Q}, \omega)$$

expression où n'intervient pas le facteur de Debye-Waller.

La condition (IV-30) s'écrit alors :

$$C Q^2 e^{-2W} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \hbar^2 \omega \left\{ \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + 1 \right\} d\omega + e^{-2W} = 1$$

ce qui détermine la constante C :

$$C = \left[Q^2 \left(I_B + \frac{1}{2} \hbar^2 \omega_D^2 \right) + 1 \right]^{-1} e^{2W}$$

avec :

$$I_B = 2 \int_0^{\omega_D} \hbar^2 \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) d\omega$$

Comme les vitesses acoustiques longitudinales et transversales C_l et C_t sont de l'ordre de 1500 m/s et 650 m/s (cf. chapitre suivant). On a :

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2}{a^3} \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)^{-1}$$

$$\text{soit } \nu_D = 0.52 \text{ THz.}$$

Une autre détermination de ν_D peut être faite à partir du facteur de Debye Waller de translation : (Marshall-Lovesey p 76)

$$W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle = \frac{3 \hbar^2 Q^2}{2M} \frac{kT}{\hbar^2 \omega_D^2}$$

soit :

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega_D^2} \quad \text{avec } M \text{ la masse d'une molécule.}$$

Avec

$$\langle u_x^2 \rangle = 0.187 \text{ \AA}^2 \quad \text{on obtient } \nu_D = 0.57 \text{ THz.}$$

ν_D ayant une valeur proche de .5 THz, la valeur du terme correctif dépendra essentiellement de celle de $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ (Pour les valeurs de ν petites comme celles correspondant à l'inverse du temps de vie des corrélations (voir plus loin) ou de faibles valeurs de Q, le terme convolué peut être négligeable).

e) Symétries prévues par la théorie des groupes

Le calcul complet du terme d'auto diffusion nécessite un modèle dynamique permettant d'écrire la fonction de diffusion de rotation : $S_{\text{coh}}^{R(s)}(\vec{Q}, \omega)$. Cependant, des considérations de symétrie permettent de prévoir la forme des interactions. (Pick & Yvinec (1980) [18]).

La transformée de Fourier temporelle est :

$$\begin{aligned}
 S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} I_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, t) dt \\
 &= e^{-2W} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{coh}}^{(s)}(\vec{Q}, \omega - \omega') S_{\text{coh}}^{T(s)\text{inel}}(\vec{Q}, \omega') d\omega'
 \end{aligned}
 \tag{IV-28}$$

Remarque : Un terme analogue au second terme de IV-28 devrait être rajouté à l'expression (IV-24). Une argumentation identique à celle développée ci-dessous montre que dans le cas de (IV-24), la correction est peu importante.

Pour évaluer le terme de convolution de (IV-28), nous écrivons suivant Marshall & Lovesey (1971) [17] et l'équation (B-10) démontrée dans l'annexe B :

$$S_{\text{coh}}^{T(s)\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) = Q^2 |\langle F(Q) \rangle|^2 e^{-2W \frac{Z(\omega)}{\omega}} \left\{ n(\omega) + 1 \right\}
 \tag{IV-29}$$

$Z(\omega)$ est la densité d'états de vibration.

Comme on doit respecter la condition :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{coh}}^{T(s)\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) d\omega + e^{-2W} = 1
 \tag{IV-30}$$

on a :

$$Q^2 |\langle F(Q) \rangle|^2 e^{-2W} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Z(\omega)}{\omega} \left\{ n(\omega) + 1 \right\} d\omega + e^{-2W} = 1$$

Le facteur de population est écrit :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

et on pourra utiliser pour un calcul plus aisé une approximation de $Z(\omega)$ sous la forme d'un spectre de Debye :

$$Z(\omega) = C \hbar^2 \omega^2 ; \quad \omega \leq \omega_D
 \tag{IV-31}$$

où ω_D est la fréquence de coupure de Debye.

Dans le cas où $\omega \gg \omega_D$, $S_{\text{coh}}^{R(S)}(\vec{Q}, \omega)$ peut être sorti du second terme de IV-28, mis en facteur au second membre et compte tenu de IV-30, on vérifiera qu'alors :

$$S_{\text{coh}}^{(S)}(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{coh}}^{R(S)}(\vec{Q}, \omega)$$

expression où n'intervient pas le facteur de Debye-Waller.

La condition (IV-30) s'écrit alors :

$$C |\langle F(Q) \rangle|^2 Q^2 e^{-2W} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \hbar^2 \omega \left\{ \frac{1}{e^{3\hbar\omega} - 1} + 1 \right\} d\omega + e^{-2W} = 1$$

ce qui détermine la constante C :

$$C = \left[|\langle F(Q) \rangle|^2 Q^2 \times \left(I_B + \frac{1}{2} \hbar^2 \omega_D^2 \right) + 1 \right]^{-1} e^{2W}$$

avec :

$$I_B = 2 \int_0^{\omega_D} \hbar^2 \omega \left(\frac{1}{e^{3\hbar\omega} - 1} \right) d\omega$$

Comme les vitesses acoustiques longitudinales et transversales C_L et C_T sont de l'ordre de 1500 m/s et 650 m/s (cf. chapitre suivant). On a :

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2}{a^3} \left(\frac{1}{C_L^3} + \frac{2}{C_T^3} \right)^{-1}$$

$$\text{soit } \nu_D = 0.52 \text{ THz.}$$

Une autre détermination de ν_D peut être faite à partir du facteur de Debye Waller de translation : (Marshall-Lovesey p 76)

$$W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 Q^2}{2M} \frac{kT}{\hbar^2 \omega_D^2}$$

soit :

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega_D^2} \quad \text{avec } M \text{ la masse d'une molécule.}$$

Avec

$$\langle u_x^2 \rangle = 0.187 \text{ \AA}^2 \quad \text{on obtient } \nu_D = 0.57 \text{ THz.}$$

ν_D ayant une valeur proche de .5 THz, la valeur du terme correctif dépendra essentiellement de celle de $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ (Pour les valeurs de ν petites comme celles correspondant à l'inverse du temps de vie des corrélations (voir plus loin) ou de faibles valeurs de Q, le terme convolué peut être négligeable).

e) Symétries prévues par la théorie des groupes

Le calcul complet du terme d'auto diffusion nécessite un modèle dynamique permettant d'écrire la fonction de diffusion de rotation : $S_{\text{coh}}^{R(s)}(\vec{Q}, \omega)$. Cependant, des considérations de symétrie permettent de prévoir la forme des interactions. (Pick & Yvinec (1980) [18]).

Le calcul des termes d'auto-corrélation implique la connaissance de la fonction $P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t)$ qui est la densité de probabilité pour une molécule d'avoir l'orientation Ω_1 au temps t_1 et l'orientation Ω_2 au temps $t_1 + t$.

Par passage aux limites, on doit avoir :

$$P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, \infty) = P(\Omega_1) P(\Omega_2)$$

et

$$P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, 0) = P(\Omega_1) \delta(\Omega_1 - \Omega_2)$$

et les relations de normalisation sont :

(IV-32)

$$\forall t, \Omega_2 \int P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t) d\Omega_1 = P(\Omega_2)$$

$$\forall t, \Omega_1 \int P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t) d\Omega_2 = P(\Omega_1)$$

La fonction $P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t)$ est développée sur une base de fonctions adaptées à la symétrie. Avec nos notations :

$$P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t) = \sum_{\lambda m \mu} \sum_{\lambda' m' \nu} B_{\lambda \lambda'}^{m m' \mu \nu}(t) U_{m \mu}^{\lambda}(\Omega_1) U_{m' \nu}^{\lambda' *}(\Omega_2) \quad (IV-33)$$

(Pick & Yvinec (1980) [18], Berne (1971) [19]).

Utilisant $P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t)$ ainsi définie on peut évaluer le terme $I_{coh}^{R(s)}(Q, t)$ à partir de (IV-18-a) en faisant $n = n'$.

Le résultat est le suivant :

$$I_{coh}^{R(s)}(Q, t) \sim \sum_{\lambda' m' \mu} \sum_{\lambda m \nu} \frac{(8\pi^2)^2}{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)} G_{\lambda \mu}(\vec{Q}) G_{\lambda' \nu}^*(\vec{Q}) K_{\lambda' m'}^*(\Theta_Q, \varphi_Q) K_{\lambda m}(\Theta_Q, \varphi_Q) \times B_{m m' \mu \nu}^{\lambda \lambda'}(n = n' ; t) \quad (IV-34)$$

Ici encore et à cause de la symétrie moléculaire on doit prendre $\mu = \nu = 1$. Les différents-termes intervenant dans (IV-34) peuvent être classés par espèces de symétries du groupe produit $O_n \otimes T_d$ avec la restriction ($\mu = \nu = 1$) qui implique que seule la représentation identité A_1 de T_d peut intervenir. Les coefficients indépendants sont donnés dans le tableau 2 ci-contre.

λ	λ'	(O_h, T_d)
3	3	(A_{2u}, A_1) , (T_{1u}, A_1) , (T_{2u}, A_1)
3	7	(A_{2u}, A_1) , $2(T_{1u}, A_1)$, $2(T_{2u}, A_1)$
4	4	(A_{1g}, A_1) , (E_g, A_1) , (T_{1g}, A_1) , (T_{2g}, A_1)
4	6	(A_{1g}, A_1) , (E_g, A_1) , (T_{1g}, A_1) , $2(T_{2g}, A_1)$
6	4	Comme (4,6)
6	6	(A_{1g}, A_1) , (A_{2g}, A_1) , (E_g, A_1) , $2(T_{2g}, A_1)$, (T_{1g}, A_1)
7	3	Comme (3,7)
7	7	(A_{2u}, A_1) , (E_u, A_1) , $2(T_{1u}, A_1)$, $2(T_{2u}, A_1)$

TABLE IV-2

Coefficients indépendants intervenant dans l'auto-diffusion

L'intensité de cette composante de la diffusion n'a de valeurs notables que pour des valeurs de $|\vec{Q}|$ relativement grandes (cf. § suivant de ce chapitre). On en déduit que, Q_p étant assez grand, et d'après la figure IV-16, la plupart des termes λ et λ' énumérés dans la table IV-2 contribuent à la diffusion. L'anisotropie étant par ailleurs très faible (§ suivant), on pourra difficilement faire une sélection des termes en fonction de l'orientation de \vec{Q} (par l'intermédiaire des facteurs $k_{2m}(\theta_Q, \varphi_Q)$ de IV-34). En conséquence, cette description pourra difficilement être utilisée et nous aurons besoin d'un modèle. Dans un paragraphe suivant, nous utiliserons le modèle le plus simple : la rotation isotrope. Auparavant, nous décrirons le résultat des expériences.

IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Les trois composantes de l'intensité diffusée - Dépendance temporelle des corrélations

Nous avons effectué des mesures de diffusion cohérente inélastique pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} dont l'extrémité était voisine de $\vec{Q} \# (2.1, 2.1, 0)$; $|\vec{Q}| = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$. Ces mesures ont nécessité l'utilisation de spectromètres à 3 axes ayant une bonne résolution en énergie. Ainsi, nous avons utilisé le spectromètre

H₁ de Saclay ; opérant à $\lambda_i = 5 \text{ \AA}$, la résolution en énergie est estimée à 0.024 TH_z (0.09 meV) de largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) et à $\lambda_i = 4.05 \text{ \AA}$, $\Delta E = 0.055 \text{ TH}_z$ (0.22 meV) FWHM. Un analyseur au graphite (GP 002) a été utilisé ainsi qu'un filtre au beryllium refroidi placé sur le faisceau incident qui permettait de supprimer les harmoniques de la longueur d'onde incidente choisie. Une autre expérience a été faite à l'ILL sur l'instrument IN 12 qui a l'avantage de fournir un faisceau plus intense pour des conditions de résolution pratiquement identiques.

À $\vec{Q} = (2.15, 2.15, 0)$, près du maximum du pic diffus, les mesures inélastiques à $T = 325 \text{ K}$ (Figure IV-14 et IV-15) montrent que l'intensité comprend trois composantes :

- a) une composante A purement élastique : sa largeur correspond à la largeur instrumentale ; son intensité correspond à l'intensité diffusée par le quartz et à la diffusion diffuse élastique.
- b) une composante B quasi élastique de faible largeur et d'intensité importante qu'on peut attribuer à la relaxation des corrélations d'orientation.
- c) une composante C quasi élastique de plus grande largeur et d'intensité beaucoup plus faible que la précédente qu'on attribuera aux mouvements monomoléculaires. (voir § suivant).

Les traits continus des figures IV-14 et IV-15 correspondent à des ajustements effectués en prenant une fonction gaussienne pour la résolution instrumentale et des lorentziennes centrées à l'énergie nulle et susceptibles de représenter les composantes B et C de l'intensité. Le résultat des ajustements permet de préciser les largeurs des lorentziennes. La composante B a une demi largeur à mi-hauteur (HWHM : half width at half maximum) égale à $\Gamma_B = 0.03 \pm 0.008 \text{ TH}_z$ tandis que la composante C est telle que $\Gamma_C = 0.27 \pm 0.08 \text{ TH}_z$ HWHM. À $\vec{Q} = (2.5, 2.5, 0)$ (figure IV-16) on voit que seule subsiste la composante C.

Une expérience réalisée sur le spectromètre à 3 axes IN 12 de l'ILL à Grenoble a fourni les résultats montrés sur la Figure IV-17.

FIGURE IV-14 :

"Scan" à $\vec{Q} = \vec{Q}_0$ constante ($\vec{Q}_0 = 2.15, 2.15, 0$)
 à $\lambda_i = 4.05 \text{ \AA}$ et à $T = 325 \text{ K}$. Sur la
 figure sont représentées les deux
 lorentziennes de 1/2 largeur $\Gamma_B = 0.03 \text{ THz}$
 et $\Gamma_C = 0.27 \text{ THz}$

- Instrument H_1 à Saclay -

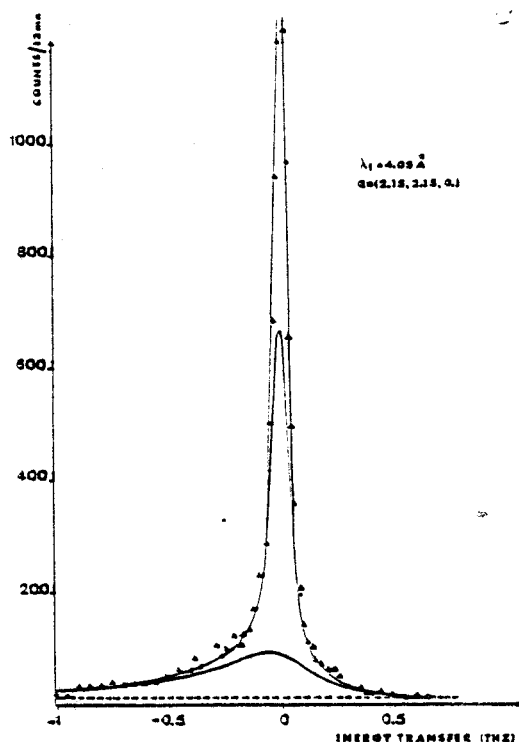


FIGURE IV-15 :

La figure représente un balayage à
 $\vec{Q} = (2.15, 2.15, 0)$ à $T = 325 \text{ K}$. La
 résolution en énergie est améliorée
 par rapport à celle de la figure IV-14
 en utilisant cette fois $\lambda_i = 5 \text{ \AA}$

- Instrument H_1 à Saclay -

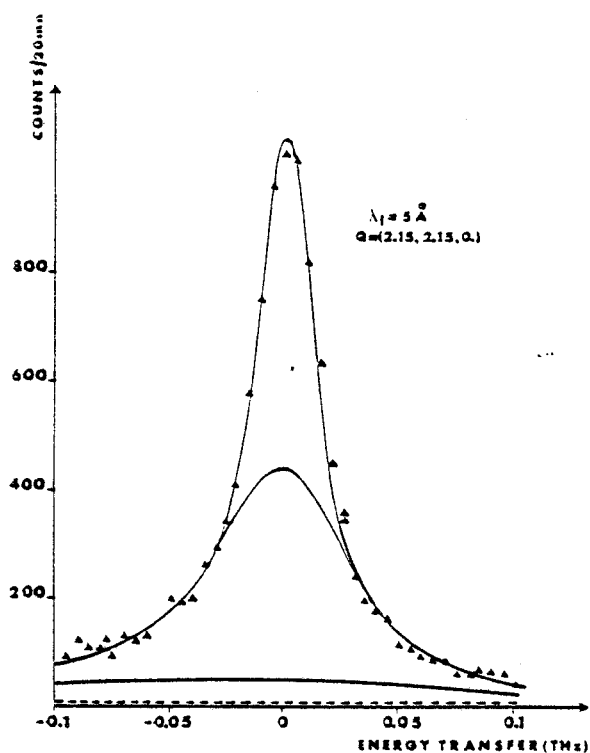


FIGURE IV-16 :

Balayage à $(\vec{Q} = 2.5, 2.5, 0)$ à $T = 325$ K
Seule subsiste la lorentzienne de plus
grande largeur.

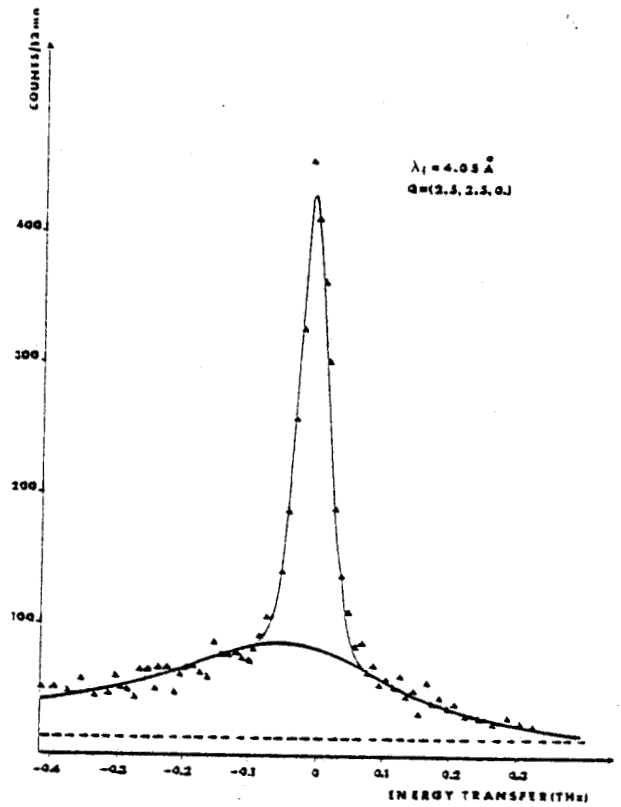
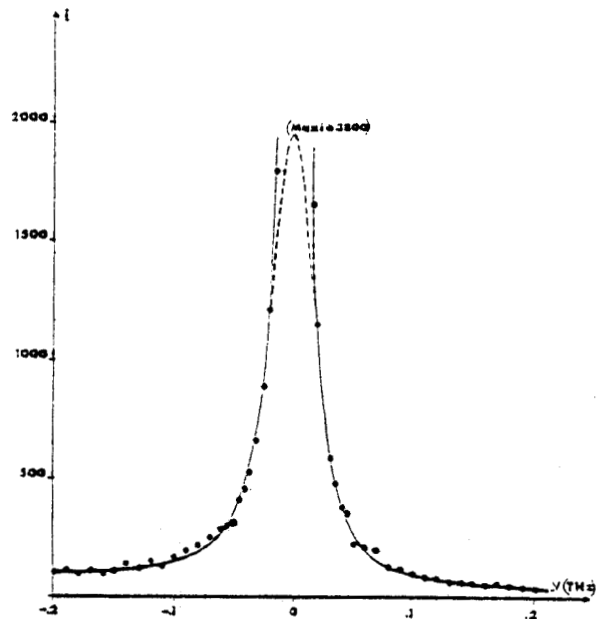


FIGURE IV-17 :

"Scan" à $\vec{Q} = (2.1, 2.1, 0)$ à $\lambda_I = 4.5 \text{ \AA}$
et $T = 325$ K effectué sur IN 12
(ILL - Grenoble)



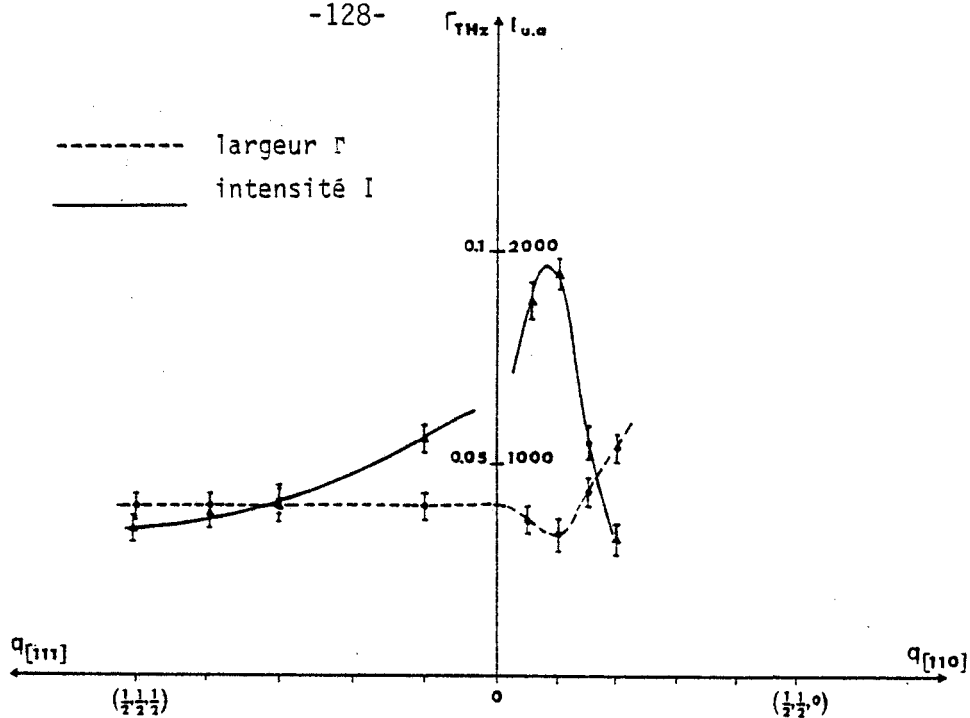
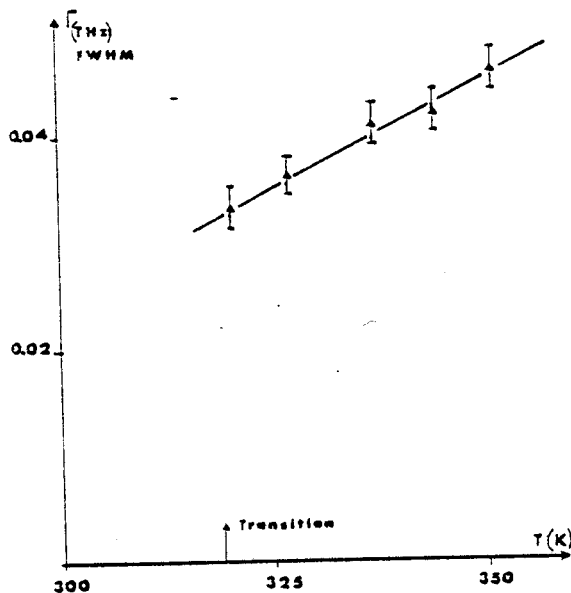


FIGURE IV-18 : Variations du maximum d'intensité et de la largeur de la composante B de la diffusion en fonction du vecteur d'onde \vec{q} dans les directions q_{\perp} correspondant à $[110]$ et q_{\parallel} correspondant à $[1\bar{1}\bar{1}]$ - Instrument IN 12 ; ILL - Grenoble -

FIGURE IV-19 :

Variation de la largeur Γ_B de la composante B de la diffusion $\vec{Q} = (2.1, 2.1, 0)$ en fonction de la température.



D'autres mesures ont eu pour but de préciser les variations de la composante B de l'intensité diffusée et de la largeur en énergie de cette diffusion en fonction d'une part du vecteur d'onde \vec{q} (figure IV-18) et de la température d'autre part (figure IV-19). Les conditions de l'expérience ont permis de



choisir la résolution en énergie égale à $\sigma_E = .019 \text{ TH}_z$ (0.08 meV) HWHM à $k_I = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda_I = 4.5 \text{ \AA}$) et $\sigma_Q = 0.97 \cdot 10^{-2}$ unités réduites FWHM pour la résolution en Q. Les largeurs représentées sur les figures IV-18 et IV-19 et celle de IV-17 ont été obtenues par des expériences sur l'appareil IN 12. Les valeurs obtenues sont sensiblement inférieures à celles obtenues avec H_1 . On peut cependant faire deux remarques :

a) la largeur mesurée sur H_1 correspond à $\vec{q} = (.15, .15, 0)$ est égale à $.030 \pm .008 \text{ TH}_z$ (HWHM). Celle mesurée sur IN 12 au même point $\vec{q} = (.15, .15, 0)$ (Figure IV-18) est égale à $.022 \pm .002 \text{ TH}_z$ (HWHM). Les barres d'erreur se recoupent donc à condition de considérer des mesures équivalentes c'est à dire correspondant au même vecteur d'onde \vec{q} .

b) la différence entre les résultats réside dans le fait que la largeur de la résolution instrumentale est dans tous les cas du même ordre de grandeur que la largeur à mesurer. Ceci rend très critique le choix de certains paramètres décrivant la résolution (ceux décrivant les collimations horizontales par exemple). Malgré ces difficultés dues à l'appareillage lui-même, les résultats obtenus, quoiqu'entachés d'erreur, sont dignes de foi à cause des différences de variation de la gaussienne et de la lorentzienne dans leurs flancs principalement.

Dans l'approximation d'Ornstein Zernicke (voir § IV-2-d et les références [15] et [9]), nous avons précédemment évalué les variations avec \vec{q} de la susceptibilité statique. En généralisant, on peut montrer que :

$$S(Q, \omega) = A(\vec{Q}, \vec{q}) \chi(\vec{q}, \xi) f(T) C(\omega, \tau_R) \quad (\text{IV-35})$$

avec $A(\vec{Q}, \vec{q})$ un facteur de proportionnalité

$$f(T) = \omega / \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \quad (\text{IV-36})$$

et

$$C(\omega, \tau_R) = \frac{1}{\pi} \frac{2\pi\tau_R}{\frac{\omega^2}{4\pi^2} + \frac{1}{4\pi^2\tau_R^2}} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_R}{\nu^2 + \Gamma_R^2} \quad (\text{IV-37})$$

$f(T)$ est le facteur de température ; $C(\omega, \tau_R) \cdot \chi(\vec{q}, \xi)$ est la susceptibilité dynamique et $C(\omega, \tau_R)$ est normé à l'unité. Avec ces définitions, on déterminera donc à partir de $\Gamma_R = 0.02 \text{ TH}_z$, un temps caractéristique de relaxation des corrélations $\tau_R = 8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$.

En conclusion de cette étude, nous pourrions affirmer que le temps de corrélation (8 à 10 ps) est suffisant pour permettre aux molécules d'effectuer des librations. Ces librations n'ont cependant jamais été mises en évidence expérimentalement dans quelque zone que ce soit du réseau réciproque. On pourrait l'expliquer qualitativement en remarquant que la fréquence de la libration dépend de la profondeur des puits de potentiel créés par les molécules voisines d'une molécule donnée; cette profondeur est essentiellement liée à l'ordre local différent d'une région à l'autre du cristal. Le spectre des librations reflète alors la densité d'états; il est très large et d'intensité insuffisante pour pouvoir être mesuré.

b) Analyse de la composante C de l'intensité diffusée

Il faudrait pour en faire une étude complète, mesurer la fonction $S(\vec{Q}, \omega)$ en tout point \vec{Q} de l'espace réciproque et pour toutes les valeurs de l'énergie ω comprises entre, par exemple, -4 et +4 TH_z. Des spectromètres à temps de vol sont habituellement utilisés à ces fins. Ils permettent en effet des mesures simultanées en plusieurs points du réseau réciproque pour différents "canaux" d'énergie. Toute la difficulté est alors reportée sur le traitement des nombreuses données obtenues et leur interprétation et ceci peut entraîner un temps de calcul et un coût assez élevés.

Notre but a été plus modeste et nos résultats plus limités. Nous avons utilisé le spectromètre à 3 axes IN 8 (ILL Grenoble) qui fournit un flux incident assez important avec une résolution instrumentale suffisante pour notre étude. Le monochromateur était au graphite (GP 002) ou au germanium (Ge 111). Les balayages en énergie étaient faits de telle façon que l'énergie finale était constante ($k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$); ce mode de fonctionnement a permis l'utilisation d'un filtre au graphite placé sur le faisceau diffusé ce qui atténue considérablement l'harmonique $\lambda/2$. La configuration était telle que la résolution en énergie était $\sigma_E = 0.26 \text{ TH}_z$ (FWHM) ($\sim 1.0 \text{ meV}$). L'échantillon avait un volume d'environ 4 cm^3 et était maintenu à 325 k dans la plupart des expériences. La résolution calculée a été vérifiée à partir de la diffusion incohérente élastique du vanadium. Des balayages en énergie ont été faits le long des parcours différents dans le réseau réciproque. La figure IV-20 montre de tels "scans" le long d'un parcours reliant (112) à (222) dans le plan $[1\bar{1}0]$.

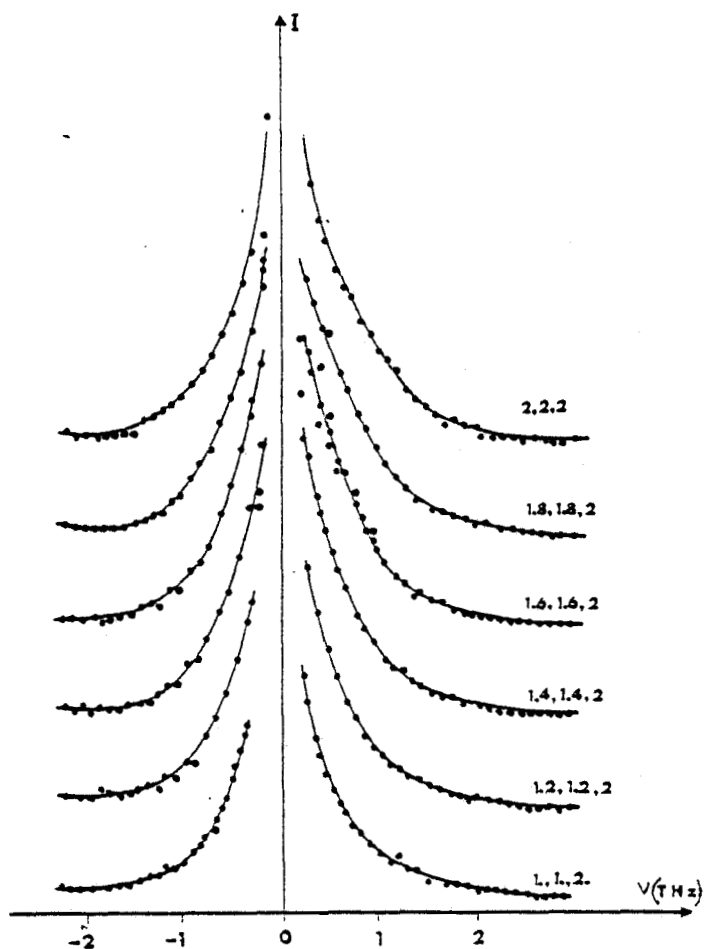


FIGURE IV-20 :

Analyse en énergie de la diffusion diffuse le long d'un parcours allant de (112) à (222) dans le plan $[1\bar{1}0]$ du réseau réciproque. [L'intensité est en unités arbitraires. Les courbes résultent d'un calcul de convolution avec la fonction de résolution. IN 8 - ILL]

Les courbes ont été ajustées par la convolution d'une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne centrées à l'énergie nulle et représentant respectivement l'intensité élastique (l'intensité diffusée par le quartz qui entoure l'échantillon) et la diffusion proprement dite. On a tenu compte du facteur de population différent pour $+\nu$ et $-\nu$.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous sous forme de tableau (Table IV-3).

\vec{Q}	$ \vec{Q} $ (\AA^{-1})	Γ_B (THz)	Γ_C (THz)
1. , 1. , 2.	1.75	0.03 (fixé)	$0.30 \pm 8 \%$
1.2 , 1.2 , 2.	1.87		$0.35 \pm 8 \%$
2.5 , 0. , 1.25	1.99		$0.42 \pm 8 \%$
1.4 , 1.4 , 2.	2.00		$0.37 \pm 8 \%$
2.2 , -1.8 , 0.2	2.03		$0.36 \pm 8 \%$
2.5 , -1.5 , 0.5	} 2.107		$0.40 \pm 8 \%$
2.5 , .5 , 1.5			$0.39 \pm 8 \%$
2. , 2. , 1.	} 2.137		$0.43 \pm 8 \%$
0. , 0. , 3.			$0.47 \pm 8 \%$
1.6 , 1.6 , 2.	2.15		$0.48 \pm 8 \%$
1.8 , 1.8 , 2.	2.31		$0.56 \pm 10 \%$
2. , 2. , 2.	} 2.467		$0.56 \pm 10 \%$
0. , 0. , 3.464			$0.58 \pm 10 \%$
2.45 , 2.45 , 0.			$0.55 \pm 10 \%$
3.375 , .675 , 2.025	2.845		$0.59 \pm 10 \%$
4.25 , .85 , 2.55	3.58		$0.55 \pm 10 \%$
3.2 , 3.2 , 3.2	3.948		$0.60 \pm 10 \%$
5. , 1. , 3.	4.21		$0.63 \pm 10 \%$

TABLE IV-3

Variation de la largeur Γ_C avec le vecteur de diffusion



On remarquera que la largeur de la lorentzienne :

- a) dépend peu de la direction du vecteur de diffusion \vec{Q}
- b) croît avec le module $|\vec{Q}|$ (figure IV-21).

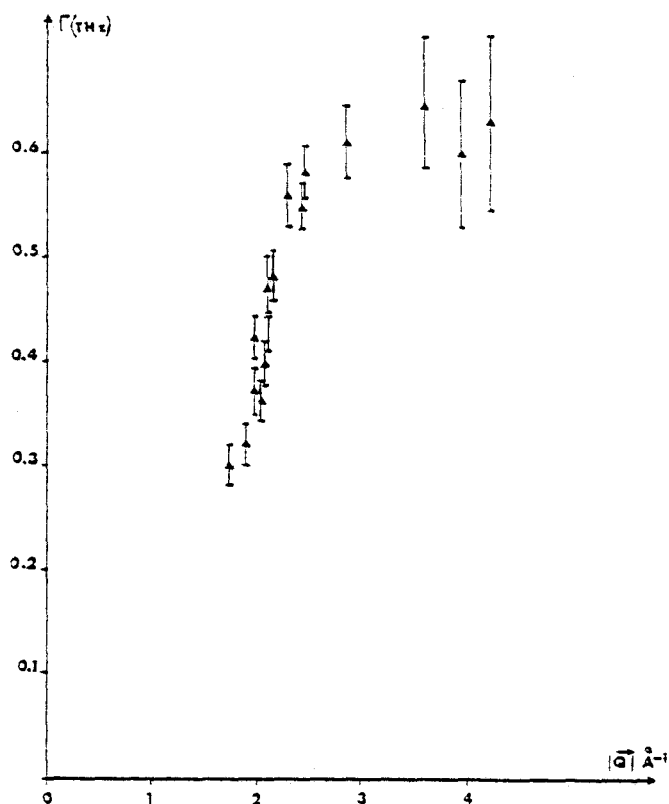


FIGURE IV-21 :

Largeur de la lorentzienne C en fonction de $|\vec{Q}|$

Les conditions de l'affinement ne sont pas très bonnes : le signal à mesurer est faible et l'erreur statistique grande. La largeur Γ dépend aussi de façon cruciale du niveau du bruit de fond qui est par ailleurs difficile à évaluer (bruit de fond des compteurs, diffusion incohérente, diffusion multiple...). Aussi, il ne faut pas s'attendre à des précisions sur Γ meilleures que 8 ou 10 %.

Il est d'autre part regrettable que les conditions expérimentales ne nous aient pas permis de poursuivre jusqu'à des valeurs de \vec{Q} supérieures à 4.5 \AA^{-1} .

Enfin, il eût été intéressant de connaître la variation de $S_C(\vec{Q})$, la fonction de diffusion statique de la composante C de la diffusion. La figure IV-1 n'en donne que la variation en fonction de $|\vec{Q}|$ alors qu'une étude sur monocristal permettrait effectivement de connaître sa variation pour toutes

les directions de \vec{Q} . Cependant, nous ne pouvons effectivement réaliser "l'intégration" de $S(\vec{Q}, \omega)$ sur ω car nous ne connaissons pas très exactement l'intensité élastique diffusée par l'enveloppe de quartz, intensité qu'il faut évidemment déduire de l'intensité totale mesurée.

Aussi, nous avons effectué des balayages dans différentes directions du réseau réciproque en centrant à $\Delta E = 0.8 \text{ TH}_z$ une fenêtre (en énergie) égale à la résolution en énergie de l'appareil ($\sigma_E = 0.26 \text{ TH}_z$). La contribution élastique est alors complètement négligeable. Cependant, la variation d'intensité mesurée ne donne pas $S(\vec{Q})$ puisque la largeur Γ varie avec \vec{Q} . Toutefois, puisque Γ ne varie approximativement qu'avec $|\vec{Q}|$, le rapport d'intensité $S(\vec{Q}_1)/S(\vec{Q}_2)$ avec $|\vec{Q}_1| = |\vec{Q}_2| = |\vec{Q}|$ devrait être correct. La figure IV-22 montre $I_{\text{mesuré}}$ en fonction de $|\vec{Q}|$ pour \vec{Q} dirigé dans plusieurs directions du réseau réciproque.

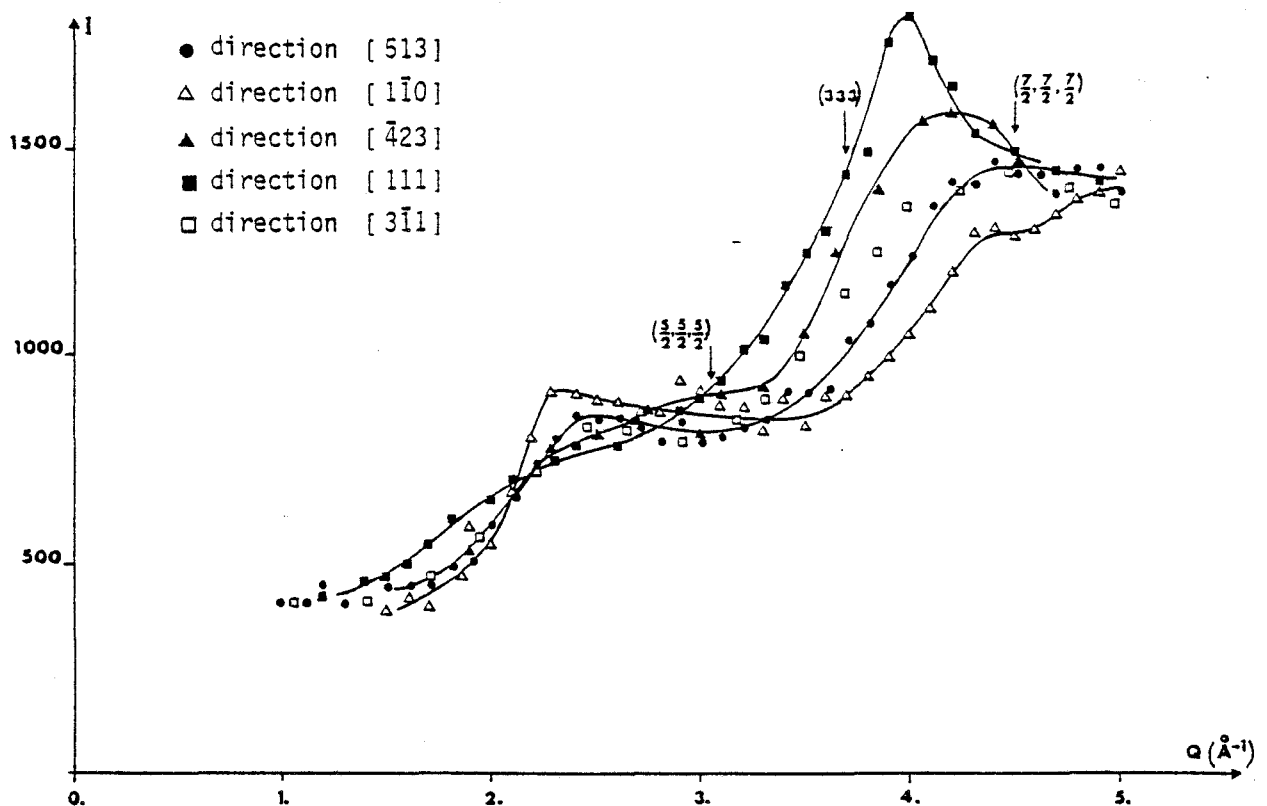


FIGURE IV-22 :

$S(Q, \omega_0)$ avec $\omega_0 = 0.8 \text{ TH}_z$ dans différentes directions du réseau réciproque.

Les différentes directions présentent quelques écarts. Cependant, la majeure partie du signal (80 % au moins pour $|\vec{Q}| < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$) est isotrope et ne dépend que de $|\vec{Q}|$. Au voisinage de $|\vec{Q}| = 4 \text{ \AA}^{-1}$, les spectres s'écartent plus nettement mais on pourra expliquer (cf. chapitre suivant) que la courbe supérieure (direction 111) présente autour de (333) des résidus de diffusion cohérente due aux phonons de haute fréquence. Il en est de même pour la direction [423] proche de [111] (voir Figure IV-23).

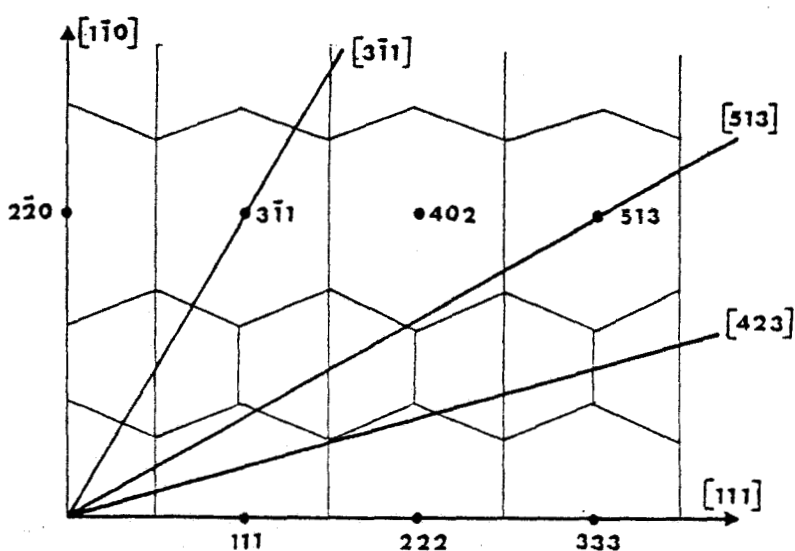


FIGURE IV-23 :

Directions du réseau réciproque correspondant aux spectres de la figure IV-22.

IV.5 MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES MODELE DE DIFFUSION ROTATIONNELLE

Aux paragraphes précédents, nous avons montré que la composante B de l'intensité diffusée pouvait être attribuée à l'ordre local résultant des corrélations intermoléculaires. Nous avons vu que cette composante B était localisée autour des noeuds (220) du réseau réciproque. Partout ailleurs, nous mesurons une composante C plus large en fréquence et moins intense et nous voulons montrer qu'elle correspond aux mouvements des molécules individuelles. Les fonctions d'autocorrélation ne pouvant être obtenues directement à partir de l'expérience, nous établirons un "modèle" pour la comparaison.

Le problème de la dynamique des mouvements monomoléculaires est résolu lorsqu'on connaît la fonction de probabilité double $P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t)$ définie au paragraphe (IV-3-d) de ce chapitre. Divers modèles ont été envisagés ; une revue en est donnée par R.M. Pick (1979) [20].

Dans le modèle de saut, on suppose que la molécule passe avec un temps de saut quasiment nul de l'orientation Ω_1 à l'orientation Ω_2 . Les orientations Ω_1 et Ω_2 sont des positions parmi les plus probables définies par la structure et on envisage seulement des réorientations s'effectuant autour de certains axes privilégiés.

Dans le modèle de diffusion rotationnelle, la réorientation suit un processus de diffusion consistant en des sauts plus ou moins aléatoires de faible amplitude entre deux orientations.

Soit $G(\Omega_1, \Omega_2, t)$, la probabilité conditionnelle d'observer l'orientation Ω_2 à l'instant t si la molécule avait l'orientation Ω_1 à l'instant $t = 0$.

$$\text{on a : } P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t) = P(\Omega_1) G(\Omega_1, \Omega_2, t) \quad (\text{IV-35})$$

L'équation (de diffusion) d'évolution de $G(\Omega_1, \Omega_2, t)$ { Debye (1974) [21] - Favro (1965) [22] } s'écrit si on se limite au cas de grande viscosité { Springer (1972) [23] - Gerling-Hüller (1981) [24] } :

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial}{\partial t} G(\Omega_1, \Omega_2, t) = \vec{\nabla}_{\Omega_2} \left[\vec{\nabla}_{\Omega_2} G(\Omega_1, \Omega_2, t) + \frac{1}{k_B T} \left(\vec{\nabla}_{\Omega_2} V(\Omega_2) \right) G(\Omega_1, \Omega_2, t) \right] \quad (\text{IV-36})$$

où D_r est le coefficient de diffusion rotationnelle

et $\vec{\nabla}_{\Omega}$ exprime le gradient en fonction des angles d'Euler

Le potentiel, $V(\Omega)$ est le potentiel effectif dans lequel la molécule se réoriente c'est à dire celui qui détermine la probabilité d'orientation

$$P(\Omega) = \exp \left(- \frac{V(\Omega)}{k_B T} \right) / Z \quad (\text{IV-37})$$

et on peut vérifier que :

$$G(\Omega_1, \Omega_2, \infty) = P(\Omega_2) = e^{-\beta V(\Omega_2)} / Z \quad (\text{IV-38})$$

D'autre part :

$$G(\Omega_1, \Omega_2, 0) = \delta(\Omega_1 - \Omega_2) \quad (\text{IV-39})$$

De manière analogue à $P^{(s)}(\Omega_1, \Omega_2, t)$ (IV-33), on développe $G(\Omega_1, \Omega_2, t)$ sur une base de fonctions adaptées à la symétrie.

$$G(\Omega_1, \Omega_2, t) = \sum_{\ell m \mu} \sum_{\ell' m' \nu} C_{\ell \ell'}^{m m' \mu \nu}(t) U_{m \mu}^{\ell}(\Omega_1) U_{m' \nu}^{\ell'}(\Omega_2)^* \quad (IV-40)$$

Ceci permet de résoudre (IV-36) et de déterminer en principe les coefficients $C_{\ell \ell'}^{m m' \mu \nu}(t)$ en fonction de la constante D_r et des paramètres du potentiel $V(\Omega)$. Ce calcul a été complètement effectué pour une rotation uniaxiale (Dianoux - Volino (1977) [25]) et abordé dans le cas général (Brondeau & Goulon (1975) [26] - Bee M. (1981) [27]). La solution peut être obtenue sous forme d'un développement en fonction des paramètres du potentiel. Le premier terme de ce développement correspond à la solution de (IV-36) pour $\vec{\nabla}_{\Omega_2} V(\Omega_2) = 0$. Autrement dit, le premier terme représente la rotation isotrope.

On peut se poser la question de la validité d'une telle approximation pour le tétrabromure de carbone. Le potentiel $V(\Omega)$ n'y est pas isotrope et rien ne nous dit que les réorientations sont aléatoires et de faibles amplitudes. Cependant, la symétrie cubique, le grand nombre d'orientations favorisées, ainsi que les spectres obtenus (figure IV-22) sont des arguments en faveur d'un tel modèle et justifient sa mise en oeuvre.

Le modèle de diffusion rotationnelle isotrope a été utilisé par Sears (1967) [28] pour expliquer la diffusion des neutrons dans les liquides moléculaires. La solution de (IV-36) dans le cas où $\vec{\nabla}_{\Omega_2} V(\Omega_2) \equiv 0$ s'écrit :

$$G^{iso}(\Omega_1, \Omega_2, t) = \sum_{\ell m' m} \frac{2\ell+1}{8\pi^2} F_{m' m}^{\ell}(t) \sum_{\mu} U_{m' \mu}^{\ell}(\Omega_2) U_{m \mu}^{\ell}(\Omega_1)^* \quad (IV-41)$$

avec :

$$F_{m' m}^{\ell}(t) = \delta_{m' m} \exp \{ -\ell(\ell+1) D_r t \}$$

La fonction de diffusion intermédiaire est :

$$I_{coh}^{R(s)}(\vec{Q}, t) = \sum_{j j'} b_j b_{j'} \frac{1}{8\pi^2} \int \int \exp \{ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t) \} \exp \{ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_{j'}(0) \} G(\Omega_0, \Omega_t, t) d\Omega_0 d\Omega_t$$

si Ω_0 et Ω_t sont respectivement les orientations de la molécule aux instants 0 et t.

En développant les exponentielles suivant la formule de Rayleigh (III-12) et en utilisant le théorème d'addition :

$$P_\ell(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_m K_{\ell m}^*(\theta_0, \varphi_0) K_{\ell m}(\theta_t, \varphi_t)$$

où θ_{12} est l'angle que font entre eux les vecteur unitaires $\vec{u}_1(\theta_0, \varphi_0)$ et $\vec{u}_2(\theta_t, \varphi_t)$

On trouve :

$$I_{coh}^{R(s)}(Q, t) = \sum_{jj'} b_j b_{j'} \sum_\ell (2\ell+1) j_\ell^2(Q\rho) P_\ell(\cos \theta_{jj'}) F_{00}^\ell(t) \quad (IV-42)$$

plus précisément encore, les termes inélastiques proviendront de :

$$I_{coh}^{R(s)}(Q, t) = 4 b_{Br}^2 \sum_{\ell \neq 0} (2\ell+1) j_\ell^2(Q\rho) (1 + 3 P_\ell(-\frac{1}{3})) F_{00}^\ell(t) \quad (IV-43)$$

Puisque $P_\ell(-\frac{1}{3}) = -\frac{1}{3}$ pour $\ell = 1, 2, 5, \dots$, ne subsistent dans l'expression que les termes avec $\ell = 3, 4, 6, 7, 8$. La transformée de Fourier de (IV-43) est représentée pour $\omega = 0.8 \text{ TH}_z$ sur la figure IV-24, ainsi que ses différentes composantes $\ell = 3, 4, 6, 7, 8$.

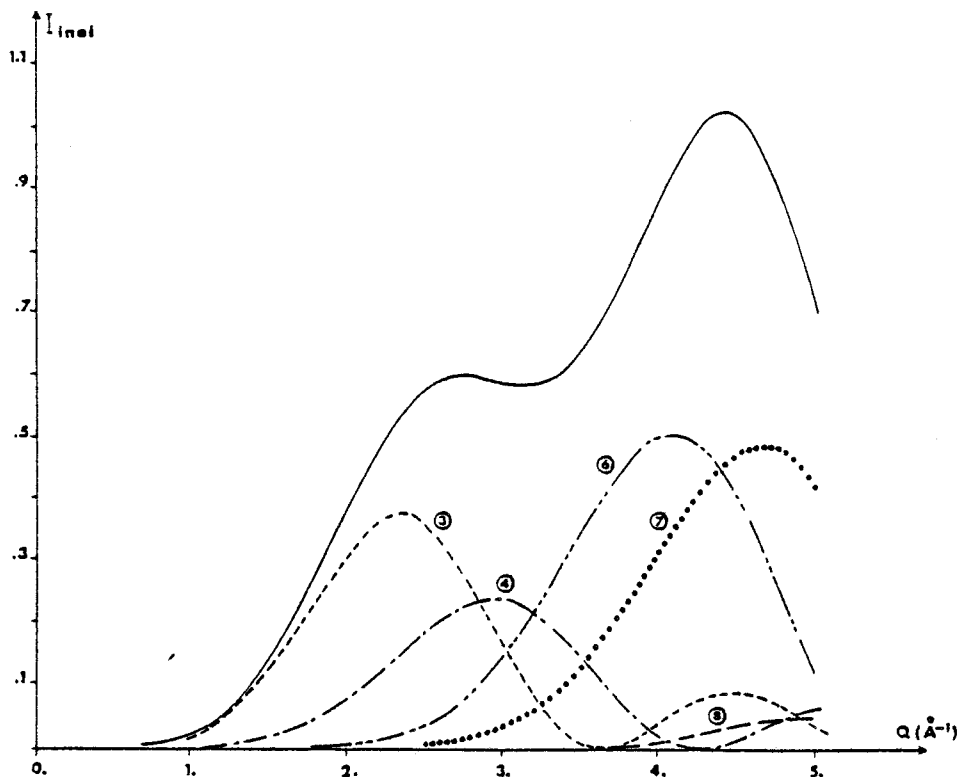


FIGURE IV-24 : Fonction d'auto diffusion $S_{coh}^{R \text{ self}}(Q, \omega_0)$; $\omega_0 = 0.8 \text{ TH}_z$

On sait cependant (§ IV-3-c) que l'intensité observée est obtenue à partir de $S_{\text{coh}}^{\text{R self}}(\vec{Q}, \omega)$ en appliquant la relation (IV-28). La fonction de diffusion inélastique cohérente de translation est, dans une première approche, celle des processus de diffusion à 1 phonon. Elle est évaluée comme dans le paragraphe (IV-3-c) par un modèle de Debye. L'intensité obtenue devrait avoir la forme de la courbe supérieure de la figure (IV-25).

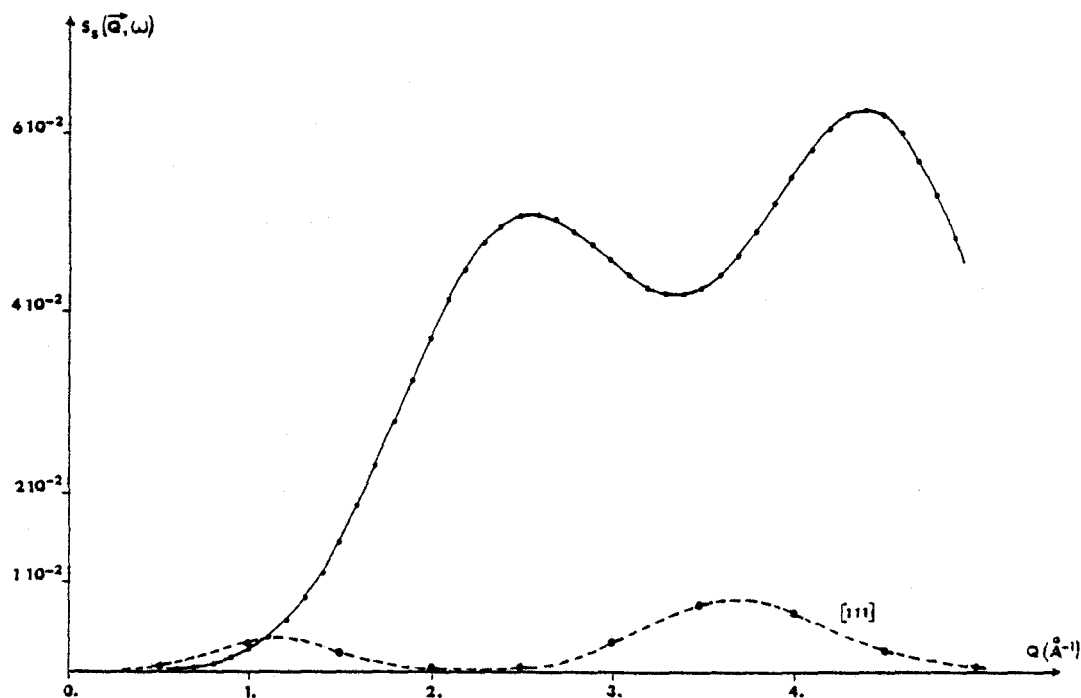


FIGURE IV-25 :

Intensité diffusée dans l'approximation "à 1 phonon" et évaluation de la correction multiphononique.

Cependant, la grande valeur de $\langle u_x^2 \rangle = 0.2 \text{ \AA}^2$ indique que les déplacements \vec{u} des molécules en translation sont grands. Dans ce cas, l'approximation de la diffusion à 1 phonon doit être corrigée. Marshall et Lovesey [17] (p 93) donnent une expression de la section efficace de diffusion à plusieurs phonons dans ce qui est appelé "l'approximation incohérente" de Placzek. Dans les processus multiphononiques les lois de conservation de l'énergie et du moment sont beaucoup

moins restrictives que lors des processus à 1 phonon et il n'y a pratiquement pas d'interférences des neutrons diffusés en des sites différents du cristal. La section différentielle efficace de diffusion multiphononique est alors :

(cf. Annexe B)

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{multiphonon}} = \frac{Nk}{k_0} e^{-2W} |\langle F(Q) \rangle|^2 \frac{1}{\hbar\Delta} e^{-\frac{\omega}{\Delta^2 \gamma(0)}} F(x,y) \quad (\text{IV-44})$$

avec :

$$a) \quad \Delta^2 = \frac{4E}{3\hbar\gamma(0)} - \frac{1}{\gamma^2(0)}$$

b) $E = \frac{3}{2} k_B T$ est l'énergie cinétique moyenne de chaque molécule dans la mesure où T est suffisamment grand

$$c) \quad \gamma(0) = \frac{2M \langle u_x^2 \rangle}{\hbar}$$

où M est la masse d'une molécule et $\langle u_x^2 \rangle$ son déplacement quadratique moyen.

d) F(x,y) est une fonction tabulée par Marshall et Lovesey p 96 et où :

$$x = \frac{\omega}{\Delta} \quad \text{et} \quad y = 2W e^{-\frac{1}{2\Delta^2 \gamma(0)}}$$

La correction ainsi obtenue est représentée sur la figure IV-25. Moyennant ces diverses corrections, l'intensité diffusée devrait avoir l'allure des courbes de la figure IV-26. Plusieurs paramètres D ont été essayés. La courbe avec $D_r = .012 \text{ TH}_z$ est plus voisine des courbes expérimentales de la figure IV-22.

Cette valeur de D_r , si elle correspond à des valeurs correctes de la largeur Γ^* pour les grandes valeurs de $|\vec{Q}|$, (en $|\vec{Q}| = 3.5 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma_6 = 6 \times 7 \times D = .5 \text{ TH}_z$ si on considère qu'en ce point n'intervient que la composante $\lambda = 6$) donne de trop faibles valeurs de Γ pour $|\vec{Q}|$ petit (par exemple $\Gamma_3 = 0.14 \text{ TH}_z$).

Les courbes des figures IV-22 et IV-26 diffèrent encore très nettement d'une part pour les valeurs de $|\vec{Q}|$ inférieures à 1.5 \AA^{-1} et d'autre part, pour certaines d'entre elles, au voisinage de $|\vec{Q}| = 4 \text{ \AA}^{-1}$. Nous verrons au

* En prenant la transformée de Fourier de (IV-41), on obtient une lorentzienne de $\frac{1}{2}$ largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur $\Gamma_\lambda = \lambda (\lambda + 1) D_r$.

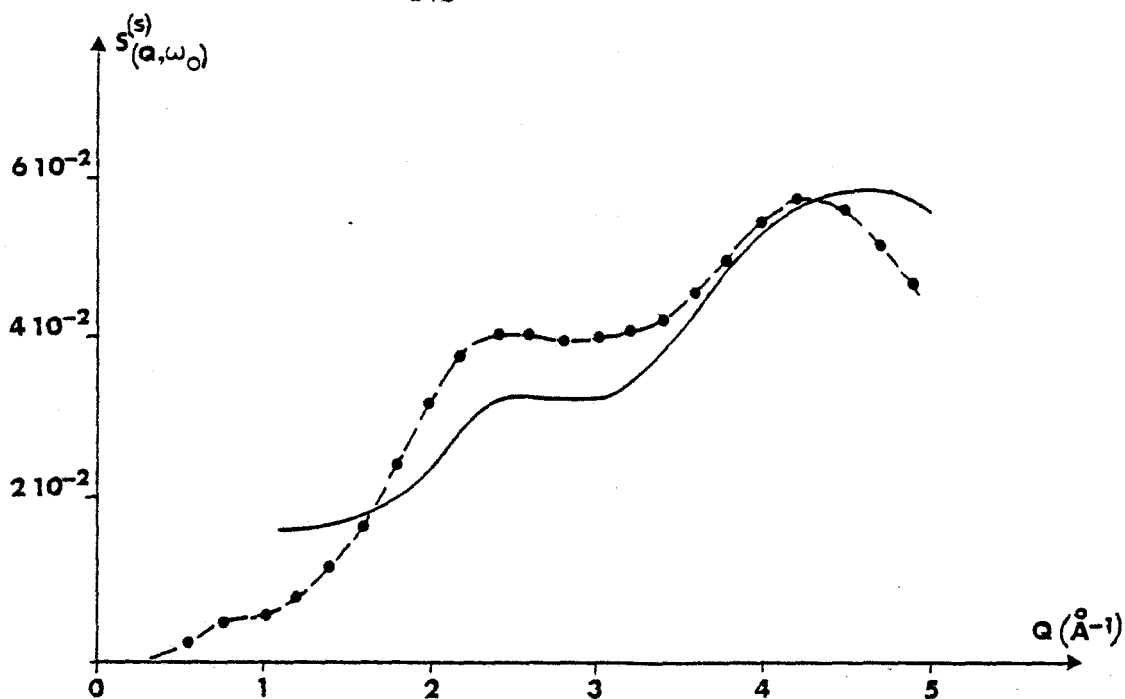


FIGURE IV-26 :

Intensité diffusée après corrections

--- calculée avec $D_r = 0.012 \text{ TH}_z$ et $\nu_{\text{Debye}} = 0.5 \text{ TH}_z$

— expérimentale direction $[3\bar{1}1]$

chapitre suivant, que la contribution de la diffusion cohérente inélastique à un phonon (cf. § V-1) est importante dans la région $0.5 < |\vec{Q}| < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ pour toutes les directions de \vec{Q} et dans la région $|\vec{Q}| \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ pour des directions proches de $[111]$.

En conclusion, nous pouvons donc dire que ce modèle simple, rend compte moyennant toutes les corrections importantes qui s'imposent, de l'allure globale de l'intensité mesurée. Les conditions expérimentales d'une part, (résolution instrumentale insuffisante, diffusion élastique du conteneur de quartz ne permettant pas les mesures à $\nu = 0. \text{ TH}_z$), le niveau et le degré d'approximation des corrections d'autre part ne permettent pas d'aller plus loin vers une résolution complète du problème des mouvements monomoléculaires.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] Amoros J.L. & Amoros M. (1968)
 Molecular Crystals : Their Transforms and Diffuse Scattering
 (New York : Wiley)

- [2] Dolling G., Powell B.M. & Sears V.F. (1979)
 Molec. Phys. 37 1859

- [3] More M., Lefebvre J., Hennion B., Powell B.M. & Zeyen CME (1980-
 J. Phys. C. 13 2833-46

- [4] Bacon G.E. (1962)
 "Neutron diffraction" Oxford Ed.

- [5] Egelstaff P.A., Page D.I. & Powles J.G. (1971)
 Molecular Physics 20 5 881-894

- [6] Naya S. (1974)
 J. of Phys. Soc. Japan 37 , 2, 340

- [7] Scott R.A. & Sheraga H.A. (1965)
 J. Chem. Phys. 42 2209-2215

- [8] Yamada Y., Mori M. & Noda Y. (1971)
 J. of Phys. Soc. Japan 32 6 1565-1576

- [9] Hüller A. & Press W. (1972)
 Phys. review Letters 29 5 266-269

- [10] Coulon G. & Descamps M. (1980)
 J. of Phys. C. 13 2847-56

- [11] Coulon G. (1981)
Thèse (Université de Lille I)

- [12] Nagle J.F. (1968)
J. Math. Phys. 9 1007

- [13] Descamps M. & Coulon G. (1977)
Chem. Phys. 25 117

- [14] Bethe H.A. (1935)
Proc. Roy. Soc. A 216 45

- [15] Dorner B. & Comes R. (1977)
dans "*Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*"
Topics in Current Physics (Springer-Verlag)

- [16] Michel K.H. (1979)
dans "*Vibrational Spectroscopy of Molecular Liquids and Solids*" p 263
Plenum press - N.Y. and London

- [17] Marshall W. & Lovesey S.W. (1971)
Theory of Thermal Neutron Scattering.
Oxford - Clarendon Press

- [18] Pick R.M. & Yvinec M. (1980)
Journal de Physique 41 (1053-1065)

- [19] Bruce J. Berne (1971)
dans "*Physical Chemistry*" p 539
édité par H. Eyring, D. Henderson & W. Jost
Academic Press N.Y. London

- [20] Pick R.M. (1979)
dans "*Vibrational Spectroscopy of Molecular Liquids and Solids*" p 305
Plenum Press - N.Y. and London

- [21] Debye P. (1974)
Polar Molecules (Dover publications)
- [22] Favro L.D. (1965)
Fluctuations Phenomena in Solids
Edit. R.E. Burgers (Academic Press) p 79
- [23] Springer T. (1972)
"Quasi elastic Neutron Scattering for the Investigation of diffusive motions in Solids and Liquids" *Springer Tracts in Modern Physics* 64
- [24] Gerling & Hüller A. (1981)
Z Phys. B. 40 209-217
- [25] Dianoux A.J. & Volino F. (1977)
Molecular Physics 34 5 1263-1277
- [26] Brondeau J. & Goulon J. (1975)
C.R.A.S. Paris 281 A 715
- [27] Bee M. (1981)
Communication personnelle
- [28] Sears V.F. (1967)
Canadian J. of Physics 45 2 237



CHAPITRE 5

Mouvements de translation

V.1 INTRODUCTION

V.2 FONCTION DE DIFFUSION DE TRANSLATION
FACTEUR DE STRUCTURE DYNAMIQUE

V.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.4 EXPLICATION QUALITATIVE DE LA STRUCTURE A 3 PICS

V.5 CONSTANTES ELASTIQUES

V.6 DISCUSSION



V MOUVEMENTS DE TRANSLATION

V.1 INTRODUCTION

Les mouvements de translation des molécules sont responsables d'une nouvelle composante de la diffusion. Cette composante est cohérente car le mouvement de translation d'une molécule est en général corrélé avec celui des molécules voisines. Elle est inélastique car les neutrons incidents échangent de l'énergie avec le réseau sous la forme de "phonons" acoustiques.

Nous ne considérerons dans la suite que l'intensité diffusée par des processus où n'interviennent qu'un seul phonon. L'hypothèse du découplage complet des mouvements de translation et de rotation nous permettra d'évaluer le facteur de structure de la diffusion inélastique. Sa détermination est souvent très utile pour l'expérimentateur puisqu'elle délimite les régions de l'espace réciproque propices à la mesure. A cause de l'encombrement stérique, les déplacements des molécules sont importants et l'hypothèse du découplage est mise en défaut. Nous verrons comment la partie de basse fréquence des spectres obtenus est sensible au couplage translation-rotation. Enfin, les molécules étant considérées comme des ensembles rigides d'atomes, un modèle phénoménologique de constantes de forces nous permettra d'évaluer les constantes élastiques.

V.2 FONCTION DE DIFFUSION POUR LA TRANSLATION FACTEUR DE STRUCTURE DYNAMIQUE

La fonction régissant la diffusion inélastique cohérente due aux mouvements de translation a déjà été établie au chapitre précédent (IV-23). Nous l'écrivons de nouveau ici :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{TT}} = \frac{Nk}{k_0} \sum_{\vec{q}_j} \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^{\text{TT}} H_{\alpha\beta}^{\text{TT}}(\vec{q}, j | \omega) \Delta(\vec{Q} - \vec{q})$$

$$\text{avec } F_{\alpha\beta}^{\text{TT}} = Q_\alpha Q_\beta | \langle F(\vec{Q}) \rangle_R |^2 e^{-2W(\vec{Q})}$$

$$\text{et } H_{\alpha\beta}^{\text{TT}}(\vec{q}, j | \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u_\alpha(\vec{q}, j | t) u_\beta(-\vec{q}, j | 0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

} (V-1)

Plus explicitement, les composantes des déplacements sont écrites sous la forme :

$$U_{\alpha}(\vec{q}, j | t) = A(\vec{q}, j ; t) e_{\alpha}(\vec{q} | j) \quad (V-2)$$

où $A(\vec{q}, j ; t)$ est une amplitude complexe et $e_{\alpha}(\vec{q} | j)$ la composante α d'un vecteur unitaire caractérisant la polarisation du phonon. Avec ces notations, la contribution à la diffusion du mode j de vecteur d'onde \vec{q} est proportionnelle à : [1]

$$S_j(\vec{Q}, \omega) = |G_j(\vec{q}, \vec{Q})|^2 \cdot F_j(\omega, \omega_j(\vec{q}), T) \quad (V-3)$$

- avec $F_j(\omega, \omega_j(\vec{q}), T)$ qui est d'après la relation (V-1) la transformée de Fourier de $\langle A(\vec{q}, j ; t) A^{\dagger}(\vec{q}, j ; 0) \rangle$. Cette fonction peut être évaluée à partir d'un modèle dynamique et dépend de la température T .

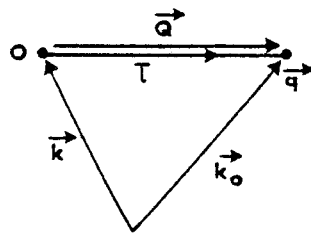
- avec $G_j(\vec{q}, \vec{Q})$ le facteur de structure dynamique tel que :

$$|G_j(\vec{q}, \vec{Q})|^2 = |\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, j)|^2 |\langle F(\vec{Q}) \rangle_{\mathcal{R}}|^2 e^{-2W(\vec{Q})} \quad (V-4)$$

La présence du produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, j)$ permet de sélectionner les phonons de polarisation donnée.

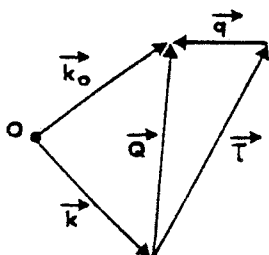
Ainsi, le spectre ne contient que les contributions des phonons de polarisation non perpendiculaire à \vec{Q} . Deux exemples typiques sont représentés sur la figure (V-1)

FIGURE V-1 :



a)

- \vec{k}_0 et \vec{k} sont les vecteurs d'onde des neutrons incidents et diffusés.
- la loi de conservation des moments implique que : $\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{Q}$
- le facteur $\Delta(\vec{Q} - \vec{q})$ de V-1 impose d'autre part : $\vec{Q} - \vec{q} = \vec{\tau}$ ($\vec{\tau}$ vecteur du réseau réciproque).



b)

Dans l'exemple a), le spectre ne contiendra que les modes longitudinaux $\vec{e}(\vec{q}, j) // \vec{Q}$ et $// \vec{q}$.

Dans l'exemple b), le spectre ne contiendra que les modes transversaux $\vec{e}(\vec{q}, j) // \vec{Q}$ et $\perp \vec{q}$.

Dans le cas le plus favorable ($\vec{e}(\vec{q},j) // \vec{a} \vec{Q}$), le facteur de structure dynamique est égal à :

$$Q^2 | \langle F(\vec{Q}) \rangle_R |^2 e^{-2W(\vec{Q})}$$

Ce facteur a été calculé dans des directions particulières du réseau cubique soit [100], [110] et [111]. La figure V-2 montre sa variation avec $|\vec{Q}|$.

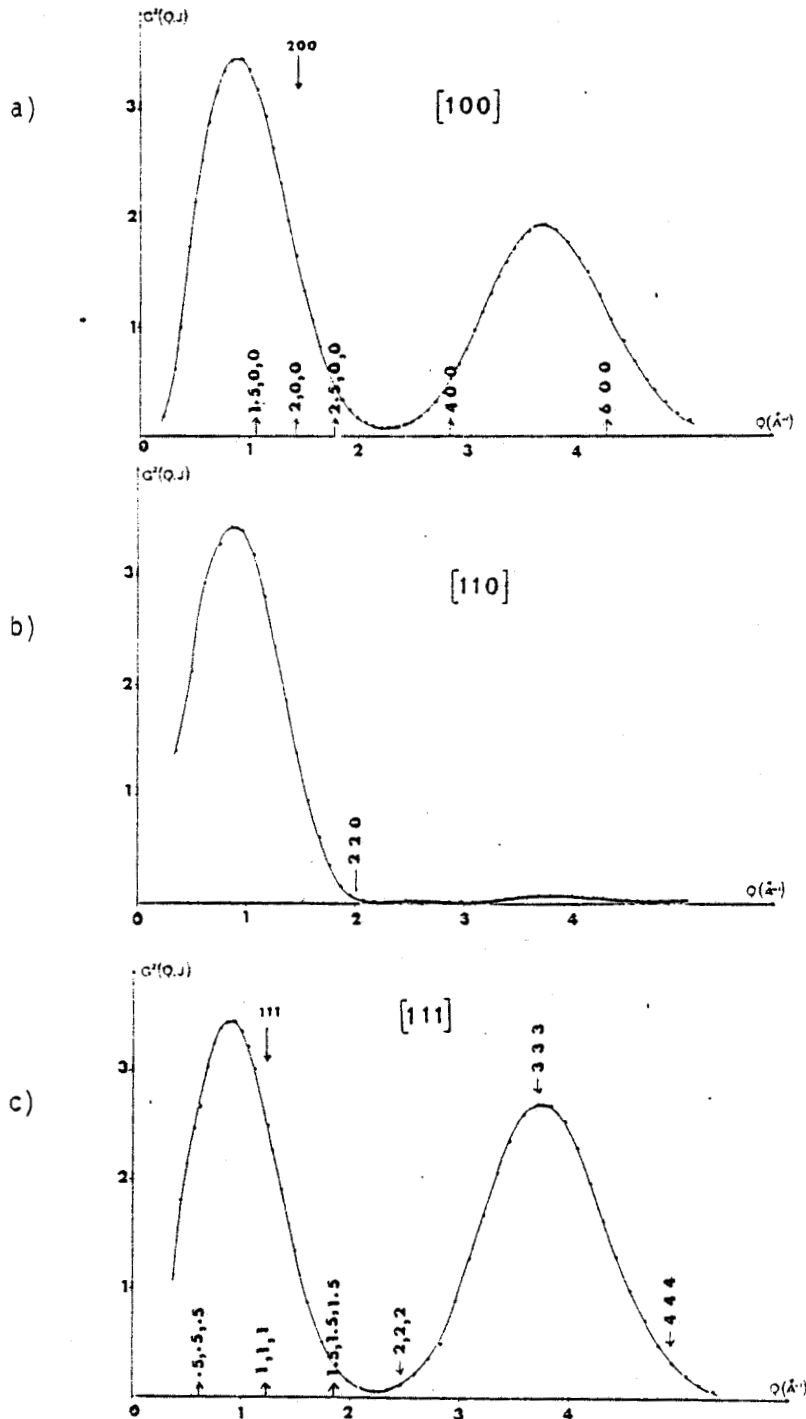


FIGURE V-2 :

Evolution du carré du facteur de structure dynamique en fonction de $|\vec{Q}|$ pour diverses directions de \vec{Q} .

On a représenté sur la figure les premiers centres de zone. On voit d'après ces résultats que les régions favorables à une mesure des phonons acoustiques se réduisent aux zones de Brillouin centrées en (111), (333), (200) et que les conditions seront moins bonnes pour les zones (220), (400) et (600). En outre, comme dans la plupart des cas, la mesure nécessite un grand pouvoir de résolution, les longueurs d'onde incidentes utilisées sont grandes (de l'ordre de 4 ou 5 Å) ce qui correspond à des angles (\vec{k}_0, \vec{k}) innaccessibles pour l'appareil lorsque $|\vec{Q}|$ est grand. C'est pourquoi, les mesures ont été effectivement restreintes aux zones de Brillouin (111), (200) et tentées malgré de mauvaises conditions autour de (220). [Certaines branches ($L_{[110]}$ par exemple) auraient pu être déterminées sans ambiguïté dans cette zone] .

Les conditions expérimentales sont bonnes pour analyser les phonons longitudinaux et transversaux dans les directions [111] autour du centre de zone (111) ou [100] autour de (200), par contre, elles sont moins favorables pour la direction [110] autour de (220).

Notons enfin qu'à cause du facteur de structure, l'intensité sera importante pour $0.5 \lesssim Q \lesssim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ dans toutes les directions et pour $3.5 \lesssim Q \lesssim 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ pour des directions proches de [111]. Conjointement avec la composante de la diffusion due aux mouvements monomoléculaires, ceci explique les spectres de la figure IV-22. Cette remarque avait déjà été faite au paragraphe IV-4-b.

IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Divers échantillons de volume variant de 4 à 6 cm³ ont été obtenus par sublimation. Quelques uns d'entre eux, maclés ou formés de plusieurs monocristaux de tailles à peu près équivalentes, ont été rejetés. Ceux qui ont été utilisés comprenaient parfois de petits cristallites parasites dont on s'est assuré qu'ils ne perturbaient pas trop les mesures. La mosaïcité des monocristaux ne dépassait pas 20'. La température était constamment maintenue à 52°C ± 0.5°C. Deux plans de diffusion [110] et [112] ont été utilisés pour les expériences.

Les mesures décrites ci-dessous ont été effectuées sur les spectromètres H₁ et H₄ de Saclay, IN 8 et IN 12 de l'Institut Laue-Langevin suivant la résolution requise pour l'expérience. H₁ et IN 12 sont installés sur des faisceaux de neutrons issus d'une source froide et le maximum de leur spectre est repoussé vers les longueurs d'onde plus grandes permettant une meilleure résolution. Les sources de H₄ et IN 8 sont à la température ambiante. Chaque

fois que cela a été possible, on a utilisé soit un monochromateur au germanium Ge(111) soit un filtre au graphite pyrolytique, soit un filtre au beryllium refroidi à l'azote liquide pour réduire le taux d'harmoniques (surtout $\lambda/2$) du spectre incident. Le tableau V-1 résume les diverses conditions expérimentales utilisées avec les différents spectromètres ainsi qu'un choix type de longueurs d'onde employées avec la largeur de la résolution correspondante.

TABLE V-1
Conditions expérimentales

Instrument	Monochr.	Analyseur	$ k_0 $ en Å^{-1}	Filtre	Résolution* en TH_z
H ₄	Ge (111)	GP (002)	2.5		0.25
IN 8	GP (002)	GP (002)	2.662	GP sur diffusé	0.24
	Cu (111)				
	Ge (111)				
H ₁	GP (002)	GP (002)	1.26	Be sur l'incident	0.025
	Si (111)		1.55		0.054
IN 12	GP (002)	GP (002)	1.4	Be sur l'incident	0.019
			1.26		0.011

distances interreticulaires

GP (002)	$d = 3.3535 \text{ Å}$	graphite pyrolytique
Ge (111)	3.2664 Å	germanium
Cu (111)	2.0869 Å	cuivre
Si (111)	3.1354 Å	silicium

* La largeur de la résolution est la largeur totale à $\frac{1}{2}$ hauteur (FWHM) de la gaussienne.

** Valeurs typiques.

La figure IV-3 montre l'évolution des groupes de neutrons suivant la branche longitudinale L [111] en fonction de l'énergie transférée ΔE et du moment transféré \vec{q} .

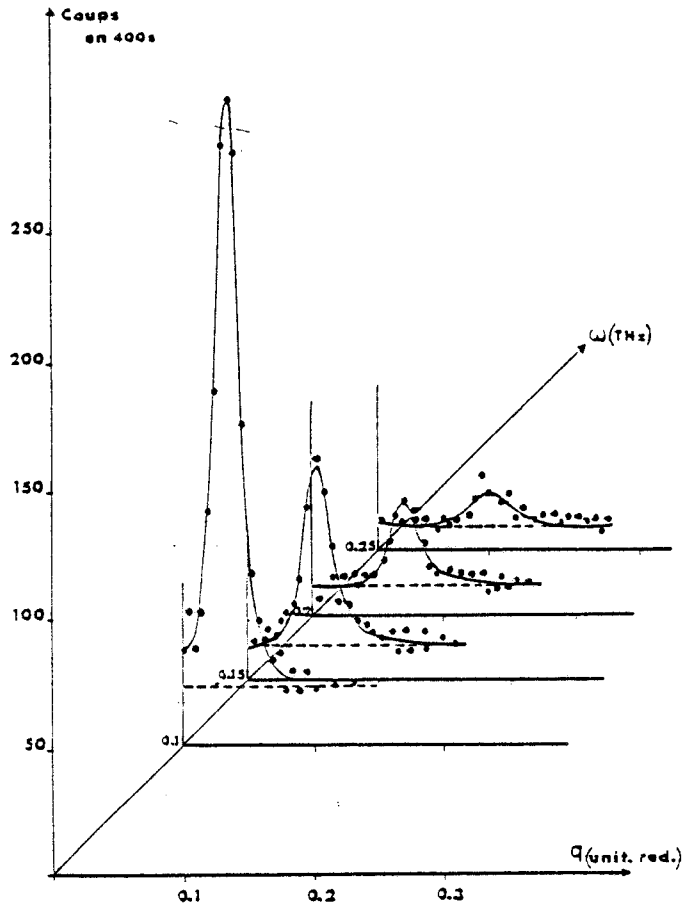
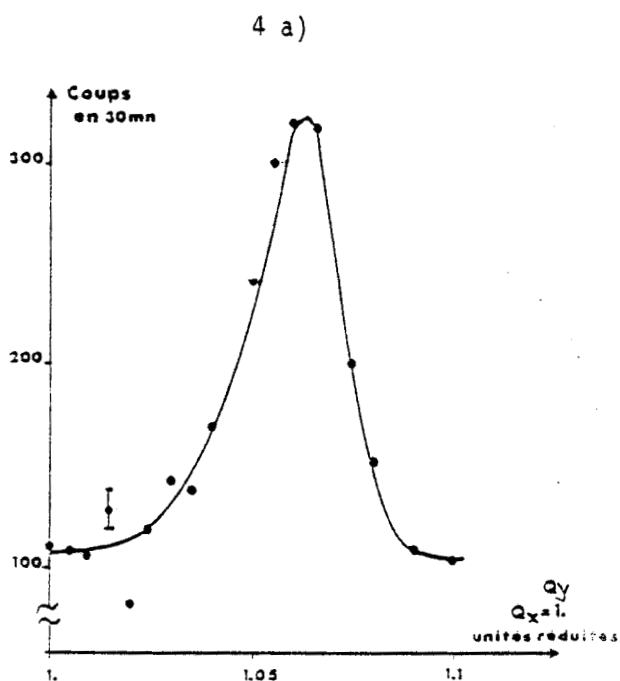


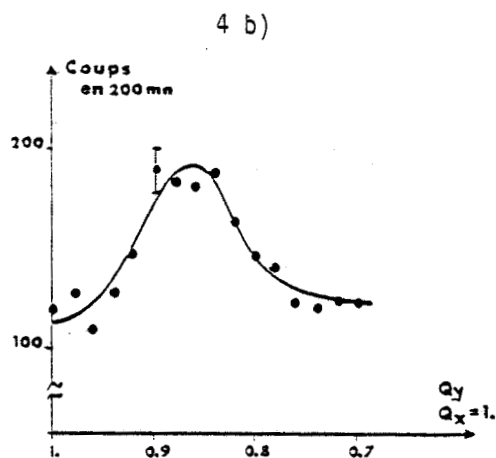
FIGURE V-3 : Groupes de neutrons correspondant à la vibration longitudinale L dans la direction [111].
[Spectromètre H1, $k_0 = 1.532 \text{ \AA}^{-1}$, ZB (111)]

On remarquera la décroissance rapide de l'intensité lorsque le transfert d'énergie augmente. Ce phénomène est encore plus important pour les autres branches. Les figures suivantes donnent quelques exemples de groupes de phonons mesurés sur les différents spectromètres dans diverses directions.

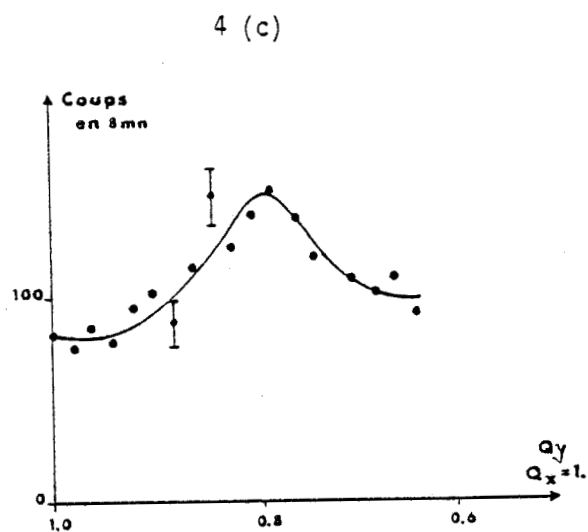




$\Delta E = 0.15 \text{ TH}_Z$
 $\vec{\tau} = (111) \quad k_0 = 2 \text{ \AA}^{-1}$
 [Instrument H1]



$\Delta E = 0.4 \text{ TH}_Z, \vec{\tau} = (111), k_0 = 2.617 \text{ \AA}^{-1}$
 [Instrument H4]



$\Delta E = 0.5 \text{ TH}_Z$
 $\vec{\tau} = (111) \quad k_0 = 2.759 \text{ \AA}^{-1}$
 [Instrument IN 8]

FIGURE V-4 : Groupes de neutrons longitudinaux dans la direction [110]

[Q_x et Q_y sont les composantes réduites du vecteur $\vec{Q} = \vec{q} + \vec{\tau}$ dans le plan de diffusion caractérisé ici par les vecteurs unitaires $\vec{u}_x = \vec{u} [001]$ et $\vec{u}_y = \vec{u} [110]$. $\vec{\tau}$ caractérise le point central de la zone de Brillouin. La donnée du vecteur Q permet de retrouver (figure V-1) la géométrie utilisée.]



La figure V-4 représente des groupes de neutrons $L_{[110]}$ mesurés dans des conditions différentes. C'est là un des inconvénients de la mesure des phonons dans CBr_4 . Une même branche ne peut être mesurée dans sa totalité sur le même appareil. La partie correspondant à ΔE petits nécessite une grande résolution ; celle où ΔE est plus grand ($\Delta E \gtrsim 0.3 \text{ TH}_2$) nécessite un plus grand flux de neutrons. Ces deux conditions sont souvent incompatibles.

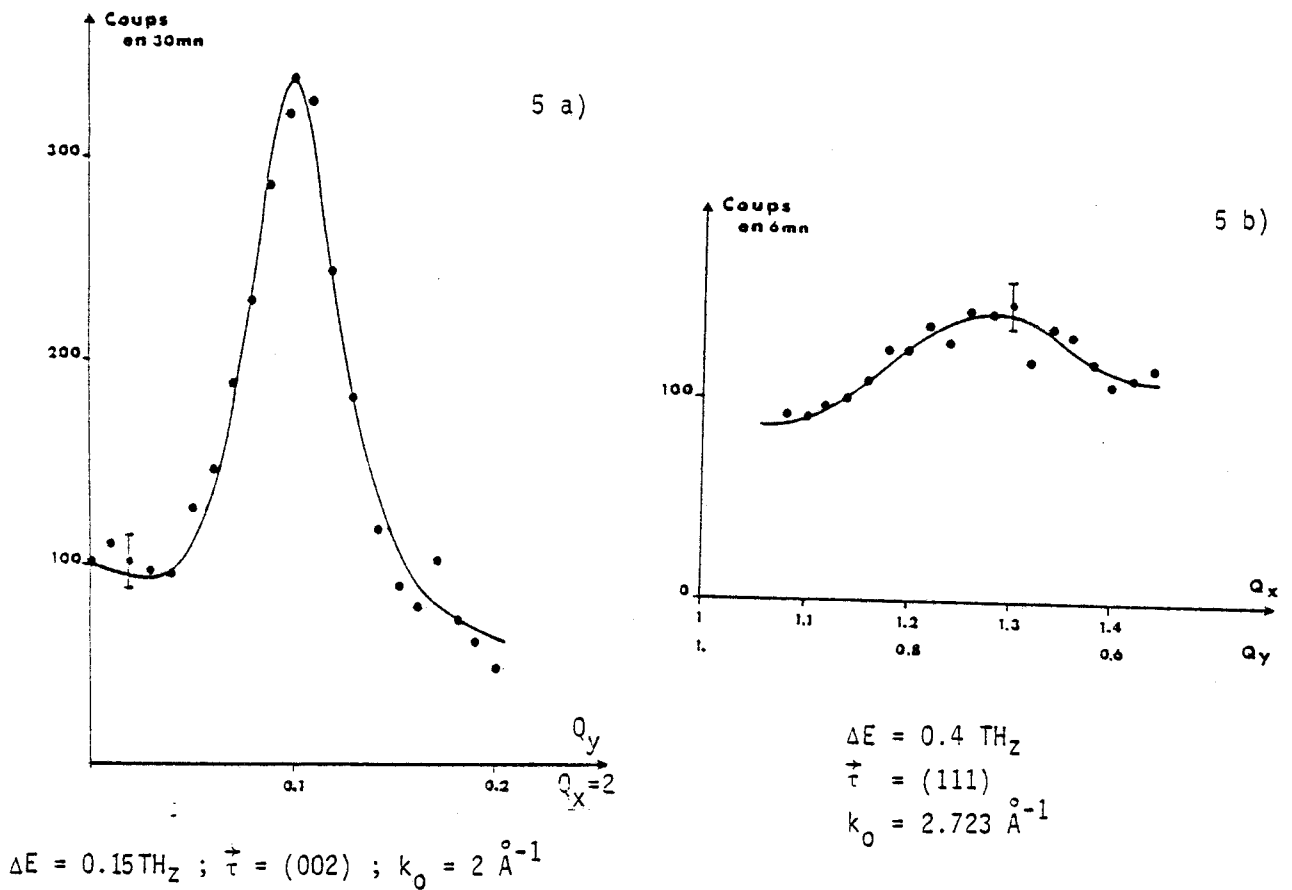
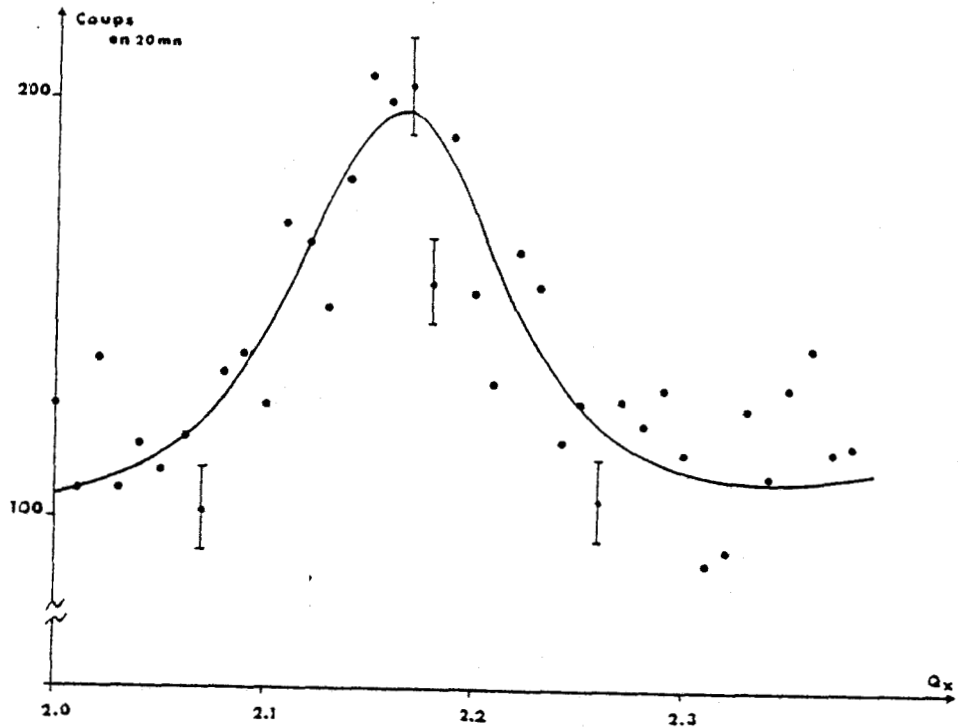


FIGURE V-5 : Groupe de neutrons transversaux
 [spectromètre H_1]

La figure V-5 montre des phonons transversaux ; en particulier, la figure 5 a) permet de voir que la branche $T_{[110]}$ est "active" dans la zone de Brillouin (002). Sur la figure V-6, est représenté un phonon $L_{[001]}$ mesuré dans la zone (002) où la branche est "active". La mesure est néanmoins difficile, même à basse fréquence.



$$\Delta E = 0.25 \text{ THz} , \vec{\tau} = (002) , \vec{k}_0 = 2.094 \text{ \AA}^{-1}$$

Instrument H1

FIGURE V-6 : Phonon L [100] .

La mesure faite à des énergies très basses, à la limite de la résolution de l'appareil, conduit parfois à une violation apparente de la règle de sélection ($\vec{e}_{qj} // \vec{Q}$). Sur la figure V-7-b) on peut voir qu'autour de (002) et pour une direction de propagation [001], la mesure devrait être favorable pour une polarisation longitudinale $\vec{e}_{L[001]} // \vec{Q}$ et défavorable pour les polarisations transversales ($\vec{e}_{T[110]}$ et $\vec{e}_{T[1\bar{1}0]}$ sont \perp à \vec{Q}). La figure V-7-a) montre qu'il n'en est rien mais qu'au contraire, les phonons transversaux sont aussi actifs que les longitudinaux. Ceci a pu être expliqué par les positions relatives de l'ellipsoïde de résolution d'une part (cf. Annexe D) et des nappes de dispersion des phonons d'autre part. Les courbes en trait plein sont d'ailleurs dans le cas de la figure V-7-a) le résultat d'un calcul. Ainsi, si les pics L correspondent bien aux phonons longitudinaux $L_{[001]}$, il n'en est pas de même des pics désignés par T qui sont en fait des combinaisons de $\vec{e}_{T[1\bar{1}0]}$ et $\vec{e}_{T[110]}$.

Direction de propagation [001]
 Instrument H1
 $\Delta E = 0.05 \text{ TH}_z$
 $\vec{\tau} = (002), k_0 = 1.256 \text{ \AA}^{-1}$.

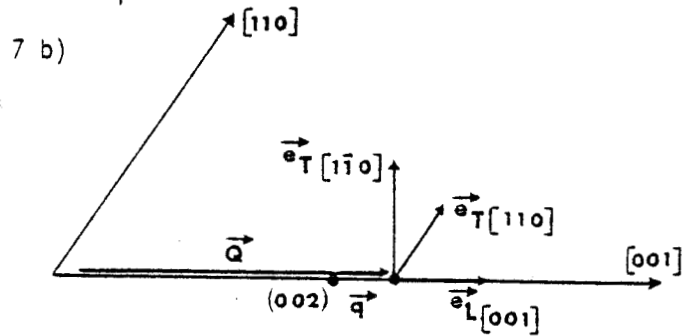
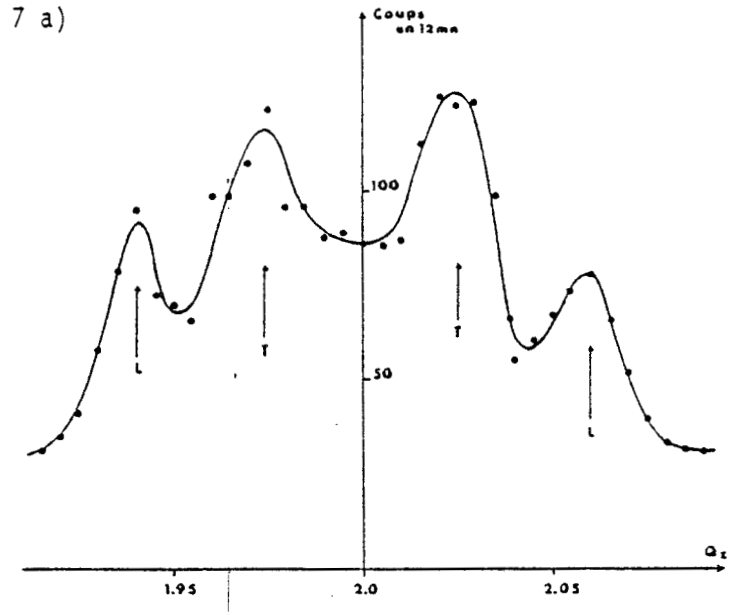


FIGURE V-7

Enfin, il semble que toutes les branches soient éteintes autour du centre de zone (220). Les phonons longitudinaux $L_{[110]}$ ont dû être mesurés autour du centre de zone (111) avec tous les inconvénients que cela comporte. Ceci est conforme au fait que le facteur de structure est quasiment nul en (220).

Les groupes de phonons présentés jusqu'ici ont été obtenus en fixant l'énergie ΔE et en faisant varier \vec{Q} (scans à ΔE constant). C'est en général la méthode utilisée pour les faibles valeurs de ΔE lorsque les branches de phonons ne sont pas trop plates. On pouvait penser lors des premières expériences que l'élargissement des phonons pour $\Delta E \gtrsim .3 \text{ TH}_z$ résultait d'une défocalisation due à l'aplatissement des courbes, mais l'étude de la résolution d'une part et les résultats de balayages en ΔE à $Q = \text{constante}$ confirment un élargissement de la largeur intrinsèque des phonons.

La figure V-8 ci-dessous montre les balayages en ΔE à \vec{Q} constant pour quelques valeurs de \vec{Q} . Le résultat essentiel est l'apparition, en plus des résonances à $+\Delta E$ et $-\Delta E$, d'un pic centré en $\Delta E = 0$. Il faut tenir compte évidemment du pic élastique dû à l'enveloppe de quartz. La mise en évidence du pic central nécessite que sa largeur soit plus grande que celle de la résolution ; ceci impose d'utiliser une résolution instrumentale suffisamment bonne. C'est le cas pour les figures présentées et le pic central est particulièrement visible sur la figure V-8-a).

V.4 EXPLICATION QUALITATIVE DE LA STRUCTURE A 3 PICS

La structure à 3 pics obtenue indique que la réponse dynamique du système mécanique qu'est le cristal n'est pas celle d'un oscillateur harmonique. Dans ce cas, le spectre serait constitué de distributions de Dirac $\delta(\omega \pm \omega_{qj})$ en $\Delta E = \pm \omega_{qj}$. La fonction $F_j(\omega, \omega_j(\vec{q}), T)$ définie en (V-3) s'écrirait alors :

$$F_j^{\text{harm}}(\omega, \omega_j(\vec{q}), T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \cdot \frac{\delta(\omega \pm \omega_{qj})}{\omega} \quad (V-5)$$

Le premier facteur de (V-5) est le facteur de population et on vérifiera que le principe de la balance détaillée [2,3] est vérifié :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \exp \frac{\hbar\omega}{kT} S(\vec{Q}, -\omega) \quad (V-6)$$

Lorsque l'anharmonicité ne peut plus être négligée, alors (V-5) prend la forme :

$$F_j^{\text{anh}}(\omega, \omega_j(\vec{q}), T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \cdot \frac{\omega \Gamma_j(\vec{q}, T)}{[\omega^2 - \omega_j^2(\vec{q}, T)]^2 + \omega^2 \Gamma_j^2(\vec{q}, T)} \quad (V-7)$$

Cette forme plus générale que (V-5) est la fonction réponse d'un oscillateur amorti. Les termes qui y interviennent sont introduits ci-après.

Le théorème de fluctuation-dissipation de Kubo (1966) [4] indique que :

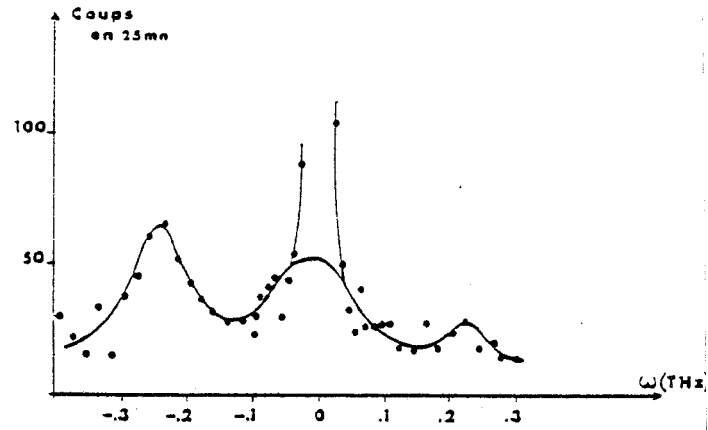
$$F_j(\omega, \omega_j(\vec{q}), T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \cdot \Im_m(\chi(\omega, \omega_j(\vec{q}), T)) \quad (V-8)$$

c'est à dire : F_j est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique $\chi(\omega, \omega_j(\vec{q}), T)$. La théorie de la réponse linéaire (voir par exemple Götze & Michel (1974) [5]) permet le calcul de cette susceptibilité.

FIGURE V-8 :

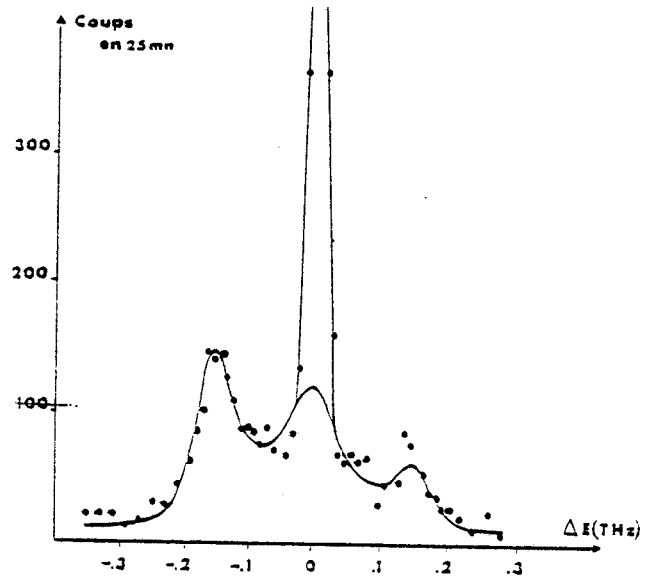
$T = 325 \text{ K}$
 $\vec{Q} = (1.085, 1.085, 1.085)$
 $\vec{\tau} = (111), k_0 = 1.256 \text{ \AA}^{-1}$
 [Spectromètre H1]

8 a)



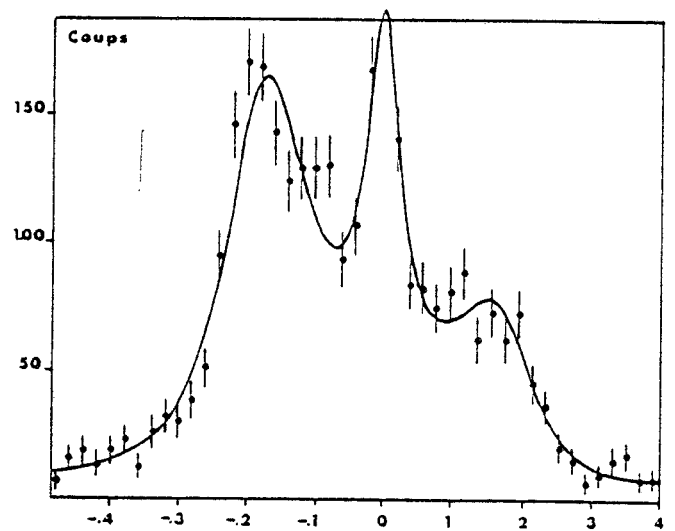
$T = 325 \text{ K}$
 $\vec{Q} = (1.055, 1.055, 1.055)$
 $\vec{\tau} = (111), k_0 = 1.256 \text{ \AA}^{-1}$
 [Spectromètre H1]

8 b)



$T = 325 \text{ K}$
 $\vec{Q} = (0.93, 0.93, 0.93)$
 $\vec{\tau} = (111), k_0 = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$
 [Spectromètre IN 12]

8 c)



Pour un oscillateur amorti, cette susceptibilité est :

$$\chi(\omega, \omega_j(\vec{q}), T) = [\Omega_j^2(\vec{q}) + \Delta_j(\vec{q}, T) - i\omega \Gamma_j(\vec{q}, T) - \omega^2]^{-1} \quad (V-9)$$

qui indique que la fréquence de l'oscillateur harmonique $\Omega_j^2(\vec{q})$ est déplacée de Δ_j et que le pic a une largeur $\Gamma_j(\vec{q}, T)$ à cause de l'amortissement. En notant $\omega_j^2 = \Omega_j^2 + \Delta_j$, on retrouve (V-7).

Pour expliquer l'intensité du pic central apparaissant dans l'étude des transitions de phase gouvernées par les modes "mous", Shapiro et al. (1972) [6] écrivent :

$$\Gamma_j(\vec{q}, T) = \Gamma_{j0}(\vec{q}, T) + \frac{\beta^2}{\lambda - i\omega} \quad (V-10)$$

en introduisant de nouveaux paramètres de couplage β et λ phénoménologiques.

En posant $\omega_0^2 = \Omega_j^2 + \Delta_j$; $\omega_\infty^2 = \omega_0^2 + \beta^2$ et $\lambda' = \frac{\omega_0^2}{\omega_\infty^2} \lambda$, on trouve si :

$$\Gamma_{j0} \ll \frac{\beta^2}{\lambda} \quad \text{et} \quad \omega_\infty^2 \gg \lambda^2 \quad (V-11)$$

$$F_j(\omega, T) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \cdot \left[\frac{\beta^2}{\omega_0^2 \omega_\infty^2} \frac{\lambda'}{\omega^2 + \lambda'^2} + \frac{\Gamma_{j0}}{(\omega_\infty^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{j0}^2} \right] \quad (V-12)$$

Le deuxième terme est représenté :

si a) $\Gamma_{j0} \ll \sqrt{2} \omega_\infty$ par deux maxima en $\omega_{\pm}^* = \pm \left[\omega_\infty^2 - \frac{\Gamma_{j0}^2}{2} \right]^{1/2}$ et par un minimum en $\omega = 0$.

si b) $\Gamma_{j0} \gg \sqrt{2} \omega_\infty$ par un seul maximum en $\omega = 0$; le premier terme est un pic central lorentzien centré en $\omega = 0$ et de largeur λ' (HWHM). Signalons ici que la signification des paramètres β et λ utilisés par Shapiro et al. pour expliquer certaines transitions de phase n'est pas encore parfaitement connue actuellement.

Par une autre voie, qui conduit à une fonction de diffusion identique à (V-12), Michel et Naudts (1978) [7] ont pu expliquer la dynamique du couplage translation-rotation dans KCN. Les paramètres β et λ peuvent alors être calculés à partir d'un modèle. Pour un mode ($j \equiv j_0$), λ^{-1} est le temps de relaxation des corrélations d'orientation et β^2 vaut : $\beta^2 = \Delta_{j_0} = \omega_{j_0}^2 - \Omega_{j_0}^2$ avec ω_{j_0} la fréquence du mode dans l'approximation harmonique sans tenir compte du couplage avec la rotation et Ω_{j_0} la fréquence du même phonon avec couplage translation-rotation.

La fonction "réponse" pour le mode j_0 s'écrit :

$$F_{j_0}(\omega, T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \cdot \frac{\omega \left(\Gamma_{j_0} + \frac{\beta^2 \lambda}{\omega^2 + \lambda^2} \right)}{\left[\omega^2 - \Omega_{j_0}^2 - \frac{\omega^2 \beta^2}{\omega^2 + \lambda^2} \right]^2 + \omega^2 \left[\Gamma_{j_0} + \frac{\beta^2 \lambda}{\omega^2 + \lambda^2} \right]^2} \quad (V-13)$$

Quand l'approximation (V-11) est valable, cette équation peut s'écrire sous la forme (V-12).

Après un affinement des paramètres de la fonction (V-13) convoluée avec la fonction d'appareil, nous obtenons pour les spectres représentés en 6a) et 6b)

mode $j_0 \equiv L [111]$	
6a)	6b)
pour $q_x = q_y = q_z = 0.085$ u.red. soit $ \vec{q} = 0.105 \text{ \AA}^{-1}$	pour $q_x = q_y = q_z = 0.055$ u.red. soit $ \vec{q} = 0.068 \text{ \AA}^{-1}$
on a : $C_\omega = 2.38 \text{ TH}_z \text{ \AA}$ $\frac{C_\Omega}{C_\omega} = 0.55$ $\lambda = 0.034 \text{ TH}_z$ $\omega = 0.25 \text{ TH}_z$ $\Omega = 0.137 \text{ TH}_z$ $\Gamma \neq 0$	on a : $C_\omega = 2.47 \text{ TH}_z \text{ \AA}$ $\frac{C_\Omega}{C_\omega} = 0.66$ $\lambda = 0.023 \text{ TH}_z$ $\omega = 0.167 \text{ TH}_z$ $\Omega = 0.11 \text{ TH}_z$ $\Gamma \neq 0$

C_ω et C_Ω représentent les vitesses de propagation dans l'hypothèse harmonique sans couplage et avec couplage.

On retiendra les valeurs suivantes où les erreurs sont en accord avec les écarts-type relatifs aux affinements.

mode L [111]

λ	=	0.030	±	0.008	TH _Z
C_{ω}	=	2.40	±	0.10	TH _Z Å
C_{Ω}	=	1.45	±	0.20	TH _Z Å
$\frac{C_{\Omega}}{C_{\omega}}$	=	0.60	±	0.05	
Γ	#	0			

TABLE V-2 :

Avec ces paramètres, on est en mesure de calculer la courbe correspondant au maximum d'intensité du phonon longitudinal L_[111] pour de petites valeurs de $|\vec{q}|$. La figure V-9 montre le résultat d'un tel calcul. Les droites en

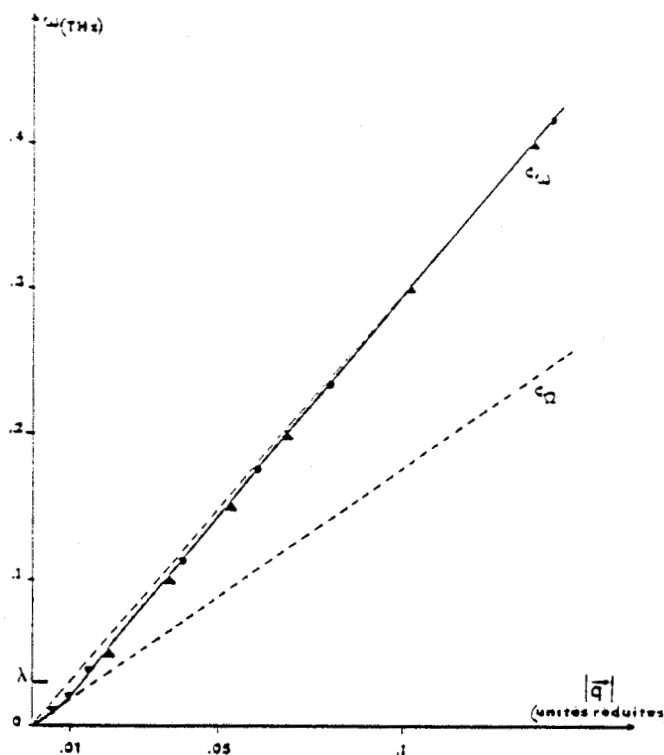


FIGURE V-9 : Courbe de dispersion L_[111] au voisinage de $|\vec{q}| = 0$
 [la hauteur des triangles ▲ correspond aux barres d'erreur].



pointillés représentent respectivement les vitesses C_ω et C_Ω . La courbe en trait plein est la position des maxima d'intensité et les triangles les points expérimentaux.

On voit ainsi que λ caractérise un changement de régime puisque pour $\omega \ll \lambda$, la vitesse de propagation est C_Ω alors que si $\omega \gg \lambda$, elle est égale à C_ω . Des travaux de Michel & Naudts (1977 et 1978) sur le couplage translation-rotation dans KCN [7] [8], on s'attend à ce que pour $\omega \sim \omega_{j0} \gg \lambda$, le spectre $F(\omega)$ ait une structure à 3 pics tandis que pour $\omega \sim \omega_{j0} \ll \lambda$, $F(\omega)$ n'aura plus de pic central. En effet, $\omega_{j0} \ll \lambda$ correspond à une durée d'interaction $\frac{1}{\omega_{j0}}$ plus grande que le temps de relaxation λ^{-1} du couplage. L'énergie transférée représente donc une moyenne temporelle des interactions y compris les interactions de translation-rotation (T.R). A cause de cet effet de moyenne, les phonons "habillés" de l'interaction T-R se propagent avec la vitesse C_Ω . Par contre, si $\omega_{j0} \gg \lambda$, la durée de l'interaction $\frac{1}{\omega_{j0}}$ est petite devant le temps de relaxation du couplage. L'énergie transférée est essentiellement sensible aux phonons de translation qui se propagent à la vitesse C_ω et au désordre orientationnel qui est à l'origine du pic central.

Nos mesures correspondent presque toujours au cas $\omega_{j0} \gg \lambda$ (relaxation lente) sauf en quelques points où l'on a pu approcher la valeur de λ . Il s'ensuit que les affinements des mesures sont fort peu précis quant à la valeur de C_Ω .

La figure V-10 montre la dispersion de la vitesse moyenne de propagation du mode $L_{[111]}$. La courbe en trait plein est le résultat d'un calcul à partir des paramètres précédemment utilisés ; les triangles sont des points expérimentaux correspondant aux spectres de la figure V-3.

La figure V-11 montre les variations du logarithme du maximum de $F(\omega, T)$ en fonction de ω et les variations expérimentales correspondantes pour deux longueurs d'onde incidentes différentes $\lambda_0 = 4.1 \text{ \AA}$ et $\lambda_0 = 3 \text{ \AA}$. Les valeurs expérimentales sont obtenues à partir des intensités mesurées après correction des variations du facteur de structure $|G|^2$ et du terme $k^3 \cotg \theta_A$ intervenant dans la résolution (k = vecteur d'onde des neutrons diffusés, θ_A = angle de Bragg sur l'analyseur). Les courbes expérimentales et calculées coïncident et ceci est une autre preuve de la validité de l'équation (V-13) dans l'explication des spectres obtenus.

FIGURE V-10 :

Dispersion de la vitesse de propagation $V_{L[111]}$

[La courbe en trait plein correspond à un calcul sur la base des paramètres de la table V-2]

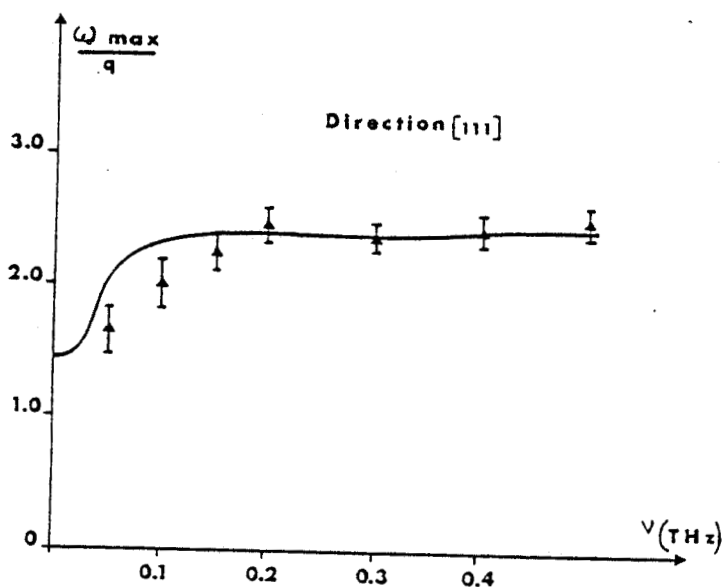
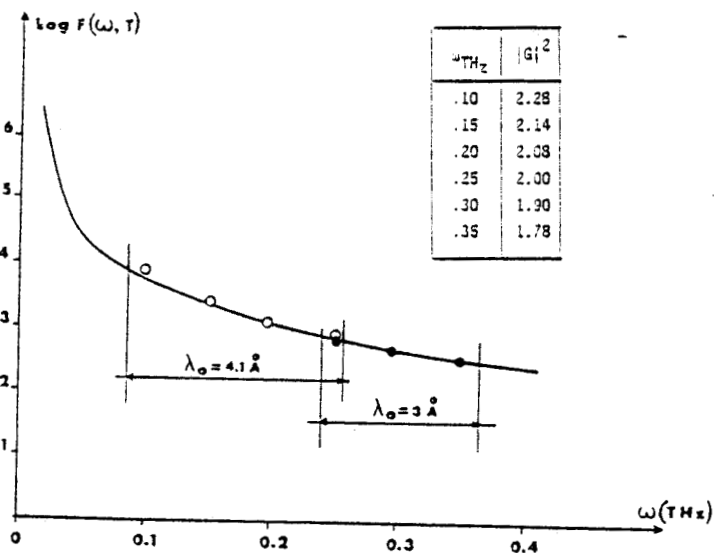


FIGURE V-11 :

Variation de l'intensité du maximum en fonction de la fréquence pour le mode $L_{[111]}$

- La courbe en trait plein résulte d'un calcul basé sur les paramètres de la table V-2.

- Les cercles sont des points tirés de l'expérience.

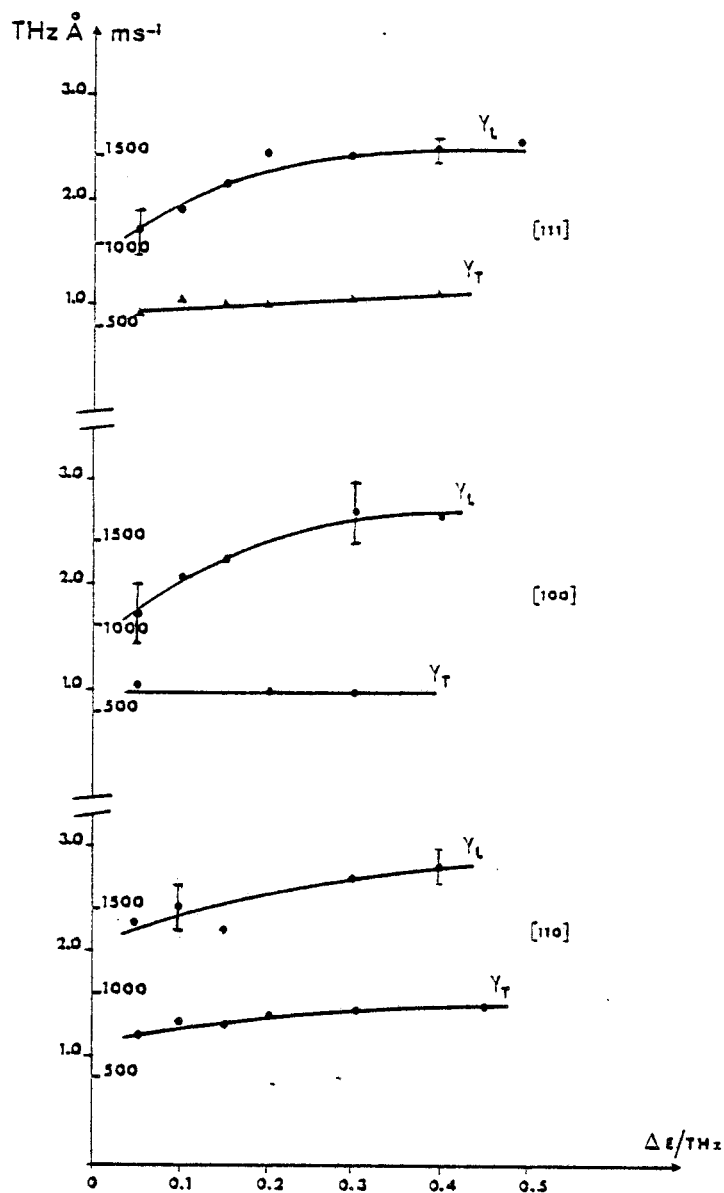


Enfin, nous avons pu observer une dispersion des vitesses dans d'autres directions, principalement pour les modes longitudinaux. Sur la figure V-12, les lignes en traits pleins ne sont pas le résultat d'un calcul comme à la figure V-10, mais seulement un guide pour les yeux. Il paraît néanmoins certain que conformément à la figure V-10, le changement de régime soit plus brutal.

FIGURE V-12 :

Dispersion des vitesses de propagation des ondes acoustiques.

[les lignes en trait plein ne sont pas ici le résultat d'un calcul]



En conclusion de cette partie, nous pouvons affirmer que la plupart des phonons mesurés correspondent au régime de relaxation lente. Les phonons ont une intensité qui décroît relativement vite lorsque l'énergie transférée augmente. Ceci explique qu'à partir d'une certaine valeur de ω_{j0} , les différentes branches acoustiques s'évanouissent. Seul le pic central dû au désordre orientationnel demeure visible. Une explication complémentaire de la décroissance de l'intensité des phonons peut être donnée sous la forme suivante : lorsque ω augmente, le vecteur d'onde \vec{q} augmente et la longueur d'onde Λ de l'onde acoustique diminue. Pour les ondes longues (Λ grande) le milieu est quasiment continu et l'atténuation est faible. Lorsque Λ devient très petite, l'onde est "sensible" aux fluctuations à courte portée des positions instantanées des atomes ; à cause du désordre, les mouvements paraissent décorrélés et il s'ensuit une atténuation considérable du signal cohérent. Rappelons encore que dans ce cas, (Λ petite), la vitesse des phonons acoustiques est C_ω qui peut être déterminée à partir du seul hamiltonien de translation du cristal qui correspond à celui du milieu localement ordonné.

V.5 CONSTANTES ELASTIQUES

Si $u_\alpha(\vec{q})$ et $p_\alpha(\vec{q})$ sont respectivement les composantes α de la transformée de Fourier du déplacement \vec{u}_n de la molécule n et de son moment conjugué, le hamiltonien de translation s'écrit dans l'approximation harmonique [8] :

$$H^T = \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha} \left(\frac{p_\alpha^+(\vec{q}) p_\alpha(\vec{q})}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} M_{\alpha\beta}(\vec{q}) u_\alpha(\vec{q}) u_\beta(\vec{q}) \right) \quad (V-14)$$

$$\text{où } M_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_u} \sum_{n'} \phi_{\alpha\beta}(n, n') e^{i\vec{q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} \quad (V-15)$$

est la matrice dynamique, $\phi_{\alpha\beta}(n, n')$ sont les constantes de force, \vec{x}_n et $\vec{x}_{n'}$ les positions de repos des molécules n et n' (dans notre cas, une seule molécule est contenue dans l'unité assymétrique et un seul indice suffit en principe pour la repérer).

Pour les faibles valeurs de \vec{q} (de composantes q_j) on a :

$$M_{ik}(\vec{q}) = \frac{1}{\rho} \sum_{j, l} q_j q_l C_{ijkl} \quad (V-16)$$

où les coefficients C_{ijkl} sont par définition les constantes élastiques, ρ la masse volumique du cristal. En utilisant les notations de Voigt pour les constantes élastiques et en tenant compte de la symétrie cubique, on a d'une part :

$$M(\vec{q}) = \frac{1}{\rho} \begin{pmatrix} q_x^2 C_{11} + (q_y^2 + q_z^2) C_{44} & q_x q_y (C_{12} + C_{44}) & q_x q_z (C_{12} + C_{44}) \\ q_x q_y (C_{12} + C_{44}) & q_y^2 C_{11} + (q_x^2 + q_z^2) C_{44} & q_y q_z (C_{12} + C_{44}) \\ q_x q_z (C_{12} + C_{44}) & q_y q_z (C_{12} + C_{44}) & q_z^2 C_{11} + (q_x^2 + q_y^2) C_{44} \end{pmatrix} \quad (V-17)$$

D'autre part, si $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ sont les constantes de force $\phi_{XX}, \phi_{ZZ}, \phi_{XY}$ relatives à des interactions entre molécules premières voisines, les éléments de la matrice $M(\vec{q})$ peuvent être écrits quand $\vec{q} \rightarrow 0$:

(Venkataraman, Feldkamp & Sahni (1975) [9] (p110) :

$$M_{\alpha\alpha}(\vec{q}) = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\mu} \left[8\alpha_1 + 4\beta_1 - 4\alpha_1 \cos\left(\frac{aq_\alpha}{2}\right) \right] \cos\left(\frac{aq_\beta}{2}\right) + \cos\left(\frac{aq_\gamma}{2}\right) \right\} - 4\beta_1 \cos\left(\frac{aq_\beta}{2}\right) \cos\left(\frac{aq_\gamma}{2}\right) \quad \alpha = x, y, z ; \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \quad (V-18)$$

$$M_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ \frac{4}{\mu} \gamma_1 \sin\left(\frac{\alpha q_\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\alpha q_\beta}{2}\right) \right\} \quad \alpha \neq \beta$$

a est le paramètre du réseau, μ la masse de la molécule.

Les relations V-17 et V-18 permettent de trouver les expressions des vitesses de propagation longitudinales et transversales dans les directions fondamentales :

Soit :

$$\begin{aligned} [100] \quad & \left\{ \begin{aligned} v_{L[100]}^2 &= \frac{a^2}{\mu} \alpha_1 = \frac{C_{11}}{\rho} \\ v_{T[100]}^2 &= \frac{a^2}{2\mu} (\alpha_1 + \beta_1) = \frac{C_{44}}{\rho} \end{aligned} \right. \\ [110] \quad & \left\{ \begin{aligned} v_{L[110]}^2 &= \frac{a^2}{4\mu} [3\alpha_1 + \beta_1 + 2\gamma_1] = \frac{1}{2\rho} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \\ v_{T[110]}^2 &= \frac{a^2}{2\mu} (\alpha_1 + \beta_1) = \frac{C_{44}}{\rho} \\ v_{T[110]}^2 &= \frac{a^2}{4\mu} [3\alpha_1 + \beta_1 - 2\gamma_1] = \frac{1}{2\rho} (C_{11} - C_{12}) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

$$[111] \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{L[111]}^2 = \frac{a^2}{3\mu} (2\alpha_1 + 2\gamma_1 + \beta_1) = \frac{1}{3\rho} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \\ V_{T[111]}^2 = \frac{a^2}{3\mu} (2\alpha_1 + \beta_1 - \gamma_1) = \frac{1}{3\rho} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \end{array} \right. \quad (V-19)$$

$\mu = 5.51 \cdot 10^{-22}$ est la masse de la molécule, $\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$ la masse volumique. Ces expressions sont bien connues et leur simplicité permet de les reproduire ici.

Un affinement par moindres carrés à partir des valeurs expérimentales des courbes de dispersion a permis de déterminer les constantes de force α_1 , β_1 , γ_1^* et à partir de celles-ci, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . On a trouvé :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 1.70 \pm 0.06 \\ \beta_1 = - .78 \pm 0.07 \\ \gamma_1 = 1.32 \pm 0.06 \end{array} \right\} \text{ N m}^{-1}$$

et :

$C_{11} = 7.68 \pm 0.50$	
$C_{44} = 2.08 \pm 0.30$	$\times 10^{10} \text{ dynes cm}^{-2}$
$C_{12} = 3.88 \pm 0.40$	

Le cristal est pratiquement isotrope puisque :

$$\frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1.09$$

La figure V-13 représente les courbes de dispersion calculées avec ces paramètres ainsi que quelques points expérimentaux. L'accord est relativement satisfaisant sauf pour les modes transversaux suivant [100] qui sont de toute manière très mal définis expérimentalement.

* L'introduction de constantes de force entre seconds voisins n'améliore pas le résultat de l'affinement.

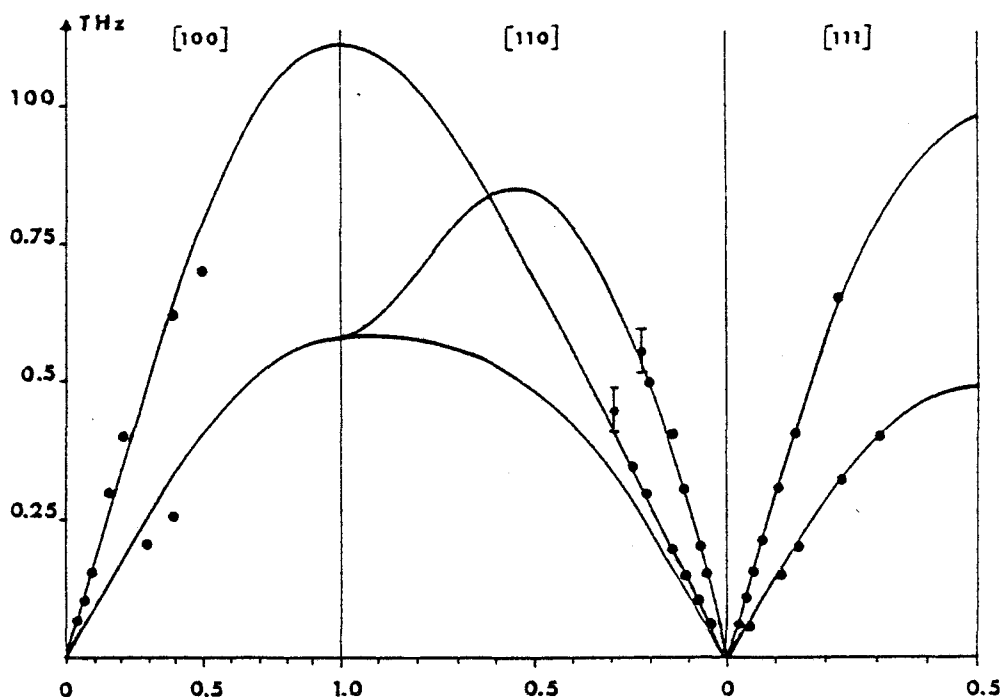


FIGURE V-13 : Dispersion des ondes élastiques dans les 3 directions [100], [110] et [111].

V.5 DISCUSSION

Nos résultats peuvent être comparés à d'autres mesures de constantes élastiques ou de vitesses de propagation effectuées dans les phases plastique ou monoclinique de CBr_4 . A notre connaissance, deux articles font référence à de tels travaux. Tekippe & Abels (1977) [10] ont effectué des mesures de diffusion Brillouin dans les phases liquide et plastique de CBr_4 . L'orientation de l'échantillon était malheureusement inconnue. Les auteurs déterminent cependant des vitesses longitudinales et transversales en fonction de la température. Ils montrent que les vitesses subissent une discontinuité à la transition de phase solide-liquide et donnent à $T = 56.8^\circ\text{C}$: $V_L = 1239 (\pm 1 \%)$ m/s , $V_{T_2} = 444 (\pm 5 \%)$ m/s et $V_{T_1} = 650$ m/s. L'énergie transférée était de l'ordre de quelques GHz (2 à 6 GHz).

En (1964) Kravtsov [11] a effectué sur CBr_4 des mesures de vitesses d'ondes ultrasonores dans la gamme de fréquence 3.2 MHz - 4 MHz. Le cristal était orienté lors de sa fabrication dans la cellule de mesure. A 55°C , il a déterminé une vitesse de propagation $V_{L[100]} = 1160$ m/s (cf. figure V-14) ce qui correspond à $C_{11} = \rho V_{L[100]}^2 = 4.3 \times 10^{10}$ dynes/cm² (avec $\rho = 3.2$

g/cm^3). De la valeur de la compressibilité $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ (12), on déduit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3}$$

d'où la valeur de $C_{12} = 2.65 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La vitesse transversale $V_{T[110]} = \frac{1}{2\rho} (C_{11} - C_{12})$ serait ainsi égale à basse fréquence à 507 m/s. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminée plus haut par diffusion Brillouin.

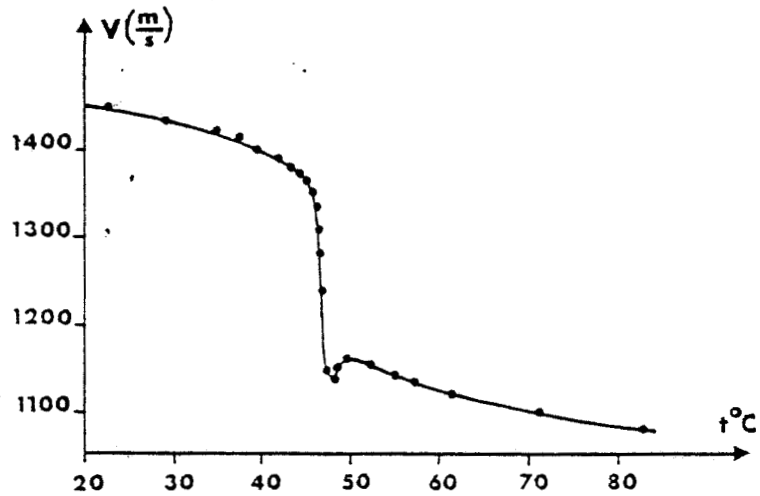


FIGURE V-14 : Vitesse de propagation $V_{L[100]}$ en fonction de la température.

[d'après Kravtsov [11]]

Après refroidissement et passage de la transition, la vitesse dans la direction [100] croît jusqu'à 1450 m/s. Le tableau V-3 compare nos résultats avec ceux de Tekippe & Abels et Kravtsov.

Direction	C_ω calculé à partir des constantes élastiques ΔE (0.2 - 0.8 THz)	C_Ω pour $\frac{C_\Omega}{C_\omega} = 0.6$	Kravtsov ΔE (3-4 MHz)	Tekippe & Abels ΔE (2-6 GHz)
	m/s	m/s	m/s	m/s
[100]	$V_{L[100]}$ $V_{T[100]}$	1550 ± 75 810 ± 71	930 ± 120 $486 \pm 80^*$	$1160 (\pm 1\%)$
[110]	$V_{L[110]}$ $V_{T[110]}$ [100] $V_{T[110]}$ [110]	1570 ± 100 810 ± 100 non mesuré 770 calculé	942 ± 140 $486 \pm 100^*$ 462^*	507 calculé
[111]	$V_{L[111]}$ $V_{T[111]}$	1570 ± 120 782 ± 90	942 ± 150 $470 \pm 95^*$	$V_L = 1239 (\pm 1\%)$ $V_{T1} = 650$ $V_{T2} = 444 (\pm 1\%)$

TABLE V-3 VITESSES DE PROPAGATION

* Dans l'hypothèse où le coefficient $\frac{C_\Omega}{C_\omega} = 0.6$ est le même pour les modes transversaux.



Ces résultats confirment nos hypothèses exposées précédemment sur le couplage translation-rotation. Les mesures de Kravtsov, puisque faites à des fréquences de quelques MHz, donnent la vitesse de propagation C_{Ω} précédemment définie. Dans la direction [111] nous avons déterminé $\frac{C_{\Omega}}{C_{\omega}} = 0.6$. Utilisant cette même valeur dans la direction [100], ce qui peut être une bonne approximation, on voit que les mesures ultrasonores conduiraient à :

$$C_{\omega} = \frac{1160}{0.6} = 1930 \text{ m/s}$$

valeur un peu plus élevée que nos valeurs expérimentales. Une valeur plus probable de $\frac{C_{\Omega}}{C_{\omega}}$ serait celle fournie par le rapport $1160/1450 = 0.8$ qui correspond au rapport des vitesses dans la phase désordonnée et dans la phase monoclinique.

On constate en outre à la lecture de la table V-2 que les modes acoustiques transversaux présentent eux aussi une dispersion des vitesses puisqu'on passe d'une vitesse de l'ordre de 800 m/s à haute fréquence à des vitesses de l'ordre de 450 ou 500 m/s à basse fréquence. Dans la table V-2, nous avons supposé que le coefficient $\frac{C_{\Omega}}{C_{\omega}} = 0.6$ pouvait encore être appliqué pour ces modes. La figure V-12 montre cependant que le temps de relaxation λ^{-1} est différent pour les modes transversaux dont la vitesse se disperse moins dans la gamme de fréquences utilisée.

La vitesse de propagation longitudinale dans la phase monoclinique dans une direction équivalente à [100], est sensiblement la même que celle mesurée à "haute fréquence" dans la phase plastique. On pourrait donc en conclure et nous y avons fait allusion au chapitre II à propos des faibles valeurs des composantes du tenseur S qu'il n'y a plus de couplage translation-rotation dans la phase monoclinique. La transition elle-même est probablement induite par cet effet et des effets précurseurs comme ceux qui sont montrés (figure V-14) devraient être visibles dans la phase de basse température. La variation des vitesses de propagation est d'ailleurs beaucoup plus rapide juste en-dessous de la température de transition qu'au dessus. Des expériences faites à différentes températures confirment qu'aucun effet marquant ne traduit une quelconque variation de vitesse de propagation dans la phase I.

En conclusion, l'étude de la diffusion cohérente des neutrons nous a permis,

- d'une part, de mettre en évidence un couplage translation-rotation visible essentiellement à basse fréquence et plus particulièrement lors de mesures de propagation ultrasonique ou d'effet Brillouin,
- d'autre part, d'évaluer la grandeur des constantes élastiques.

Ces résultats confirment donc l'existence du couplage translation-rotation déjà envisagé dans la détermination de la structure de la phase de haute température.

Par ailleurs, les vitesses de propagation ayant sensiblement les mêmes valeurs à haute fréquence dans la phase désordonnée et à basse fréquence dans la phase monoclinique, on pourrait en déduire que le couplage translation-rotation induit la transition de phase.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] Dorner B. & Comès R. (1977)
"Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering" p 127
Spinger - Verlag N.Y.

- [2] *"Thermal Neutron Scattering"* (1965)
Ed. P.A. Egelstaff. Academic Press

- [3] W. Marshall and S.W. Lovesey
"Theory of thermal Neutron Scattering" (1971)
Oxford University Press.

- [4] Kubo, R. (1966)
Rept Progr. Physics XXIX, 255

- [5] Götze & Michel K.H. (1974)
"Dynamical Properties of Solids" vol. 1 chap. 9
Ed. par G.K. Horton & AA
Maradudin North Holland / American Elsevier

- [6] Shapiro S.M., Axe J.D., Shirane G. & Riste T. (1972)
Phys. Rev. B6 4332

- [7] Michel K.H. & Naudts J. (1978)
J. Chem. Phys. 68 216

- [8] Michel K.H. & Naudts J. (1977)
J. Chem. Phys. 67 547

- [9] Venkataraman G., Feldkamp L.A. & Sahni V.C. (1975)
"Dynamics of Perfect Crystals"
The MIT Press.

[10] Tekippe V.J. & Abels L.L. (1977)
Phys. Letters 60 2, 129

[11] Kravtsov B.M. (1964)

МОСКОВСКИЙ ОБЛАСТНОЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. Н. К. КРУПСКОЙ
ПРИМЕНЕНИЕ ГИГРОАКУСТИКИ
К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЕЩЕСТВА
выпуск XX, 1964

(rapport interne)

[12] Marshall J.G., Staveley L.A.K. & Hart K.R. (1956)
Trans. Faraday Soc 52 19

CONCLUSION



CONCLUSION

La transition de Phase I \rightarrow Phase II dans le tétrabromure de carbone est fortement du premier ordre avec une hystérésis pouvant aller jusqu'à 5 degrés. Elle est brutale ; la température de transition est pratiquement imprévisible et varie suivant la qualité du cristal utilisé. Le volume de la maille subit une modification relative de l'ordre de 8 % et cela suffit pour que le cristal se fragmente complètement. Aucune mesure n'a donc pu être faite à une température très proche de celle de transition.

Nous avons pu déterminer précisément les structures des Phases I et II qui mettent en évidence certaines analogies correspondant à une "mémoire" dans une phase de la structure de l'autre phase. Ainsi la phase plastique a "en mémoire" l'orientation des molécules de la phase monoclinique. Le maximum de la probabilité de présence des atomes de brome correspond à des directions $[110]$ et dans la phase monoclinique chaque site a approximativement la symétrie $\bar{4}2m$ ce qui signifie que chaque vecteur \vec{r}_{C-Br} joignant le carbone central à un atome de brome est à $\pm 9^\circ 7'$ d'une direction $[110]$. Un modèle à six orientations discrètes avec les molécules sur des sites $\bar{4}2m$ est d'ailleurs une bonne approximation de la structure cubique. Inversement, la phase monoclinique conserve "le souvenir" de l'arrangement sur un réseau cubique à faces centrées des centres de masse des molécules dans la phase plastique. L'écart relatif des centres de masse par rapport à ce réseau cubique n'excède jamais 15 %.

La diffusion des neutrons nous a permis par ailleurs, de mettre en évidence des corrélations entre les orientations des molécules. Ces corrélations sont dues à l'encombrement stérique des molécules voisines. Elles ne s'étendent que sur des domaines limités à quelques mailles. Elles créent un ordre local reflétant une mise en ordre plus importante dans des plans perpendiculaires à des directions $[111]$ qu'entre ces plans. Une étude de diffusion inélastique des neutrons permet d'assigner à ces corrélations un temps caractéristique de l'ordre de 8 ps qu'on peut assimiler au temps de relaxation des corrélations ou encore au temps de vie des régions corrélées.

Les spectres de neutron diffusés montrent encore, en dehors des régions correspondant à une diffusion dont l'origine est la mise en ordre locale décrite précédemment, un signal variant lentement dans l'espace réciproque, pratiquement indépendant de la direction du vecteur de diffusion mais modulé en fonction de sa longueur. Ce signal a été attribué aux mouvements monomoléculaires et en l'absence d'informations précises concernant les axes de rotation des molécules, un modèle de diffusion rotationnelle isotrope a été proposé. Il explique de façon schématique le signal mesuré. Les mesures inélastiques permettent à partir de ce modèle, de trouver le coefficient de diffusion D_r qui dans la théorie de Debye vaut $D_r = 1/6 \cdot \tau_c$; le temps caractéristique du mouvement τ_c peut donc être exprimé en fonction de D_r et évalué à environ 2.2 ps. Il est à peine plus court que le temps de vie des domaines.

Enfin, l'étude des phonons acoustiques a permis de déterminer les constantes élastiques à partir des vitesses de propagation. Un changement de régime a pu être mis en évidence. Il est dû au couplage, à basse fréquence, des rotations des molécules avec les translations.

La transition est du premier ordre ; elle intervient de façon brutale et masque en partie les effets dus au ralentissement critique. Répétons qu'à la transition, l'intensité de la diffusion diffuse reste finie. Son évolution en fonction de la température est telle cependant que T/I décroît avec la température, ce qui correspond bien à une mise en ordre. Tout se passe comme si un effet faible qui "serait" critique était superposé à un phénomène plus important non critique. La possibilité de paramètres d'ordre à plusieurs composantes a déjà été envisagée, (Kroll & Michel (1977) [1]) et l'application de ce concept à CBr_4 pourrait être intéressante.

En particulier, les corrélations angulaires dues à l'encombrement stérique sont à l'origine d'un champ cristallin et créent des puits de potentiel favorisant certaines orientations. L'énergie mise en jeu dans ces interactions répulsives est importante et ne varie pas de façon appréciable avec la température au moins dans la gamme de température correspondant au cristal plastique (320 K - 365 K). Ces interactions ne peuvent être responsables de la transition intervenant à 320 K, les énergies mises en jeu alors, étant de l'ordre de $k_B T_t = k_B \cdot 320 \approx 0.6$ kcal/mole comparé à 10 kcal/mole qui est l'énergie répulsive de deux molécules voisines. Le champ cristallin masque en quelque sorte tous les effets qui pourraient apparaître comme "critiques" à la transition, comme par exemple la mise en ordre orientationnelle.

Cette mise en ordre est effective et apparemment complète (à part quelques effets précurseurs du désordre un peu au-dessous de la température de transition) dans la phase monoclinique. Le système de spins a trouvé là son équilibre grâce à un déplacement non négligeable des positions de repos. Il semble donc que le couplage entre translations et rotations ait beaucoup d'importance lors de la transition.

Les manifestations de ce couplage correspondent malheureusement à la limite des possibilités expérimentales. En statique, il faut introduire 1, voire 3 paramètres nouveaux, et la précision de ces paramètres est faible compte tenu du petit nombre d'observations. En dynamique le changement de régime dû au couplage correspond à une fréquence trop basse pour espérer mesurer des spectres à des fréquences encore plus petites en utilisant la diffusion des neutrons. Un prolongement envisageable, mais qui comporte de graves problèmes expérimentaux, serait la mesure de la dispersion des vitesses acoustiques dans la gamme des fréquences accessibles par effet Brillouin. D'autres expériences, notamment la mesure de phonons acoustiques dans la phase monoclinique sont d'ores et déjà programmées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Kroll D.M. & Michel K.H. (1977)
Phys. Rev. B 15 1136

ANNEXES





ANNEXE A

Problèmes liés à la fabrication, à la conservation
et au transport des monocristaux de CBr_4

Les monocristaux utilisés lors des mesures de diffusion neutronique ont tous été fabriqués au laboratoire. Ils avaient en général, un volume compris entre 3 et 4 cm^3 sauf lors des expériences sur D_{10} où ils étaient plus petits ($\approx 0.3 \text{ cm}^3$). Outre le problème de la fabrication, celui de la conservation et du transport des cristaux à une température supérieure à celle de la transition solide-solide ($\sim 47^\circ\text{C}$) a du être résolu.

a) Fabrication

Le produit brut (Koch Light Laboratories, Merck) contient en général des traces de brome libre reconnaissables à la couleur légèrement brunâtre du produit. Une purification est d'abord nécessaire. Elle se fait facilement, dans une ampoule préalablement vidée et scellée, par sublimation du produit à la température ambiante vers un point froid à la température de l'azote liquide. La vitesse du transport est assez grande à cause de la tension de vapeur importante de CBr_4 à la température ambiante. La poudre obtenue est alors parfaitement blanche. Cette poudre est conservée avant emploi à l'abri de la lumière car les photons lumineux d'énergie suffisante sont probablement responsables de la décomposition et de l'apparition de brome. Pour une raison similaire, il faudra éviter tout contact avec un métal. La grande pression de vapeur à la température ambiante permet de faire croître le cristal par transport en phase vapeur. Une quantité suffisante de poudre est introduite dans une cellule ayant la forme de celle montrée figure A1. Un vide partiel est obtenu en pompant sur la cellule maintenue à température ambiante. Puis la cellule est isolée, refroidie à la température de l'azote liquide puis scellée. En procédant de cette manière, on abaisse la tension de vapeur du produit en évitant sa décomposition lors du scellement. Le tube est alors introduit dans le dispositif de croissance. C'est un thermostat à 2 liquides (J.N. Sherwood) (Figure A-2) qui réalise un gradient entre deux zones dont la température est maintenue constante par la circulation de vapeur de liquides purs à l'ébullition.

FIGURE A1 :

Cellule de croissance.

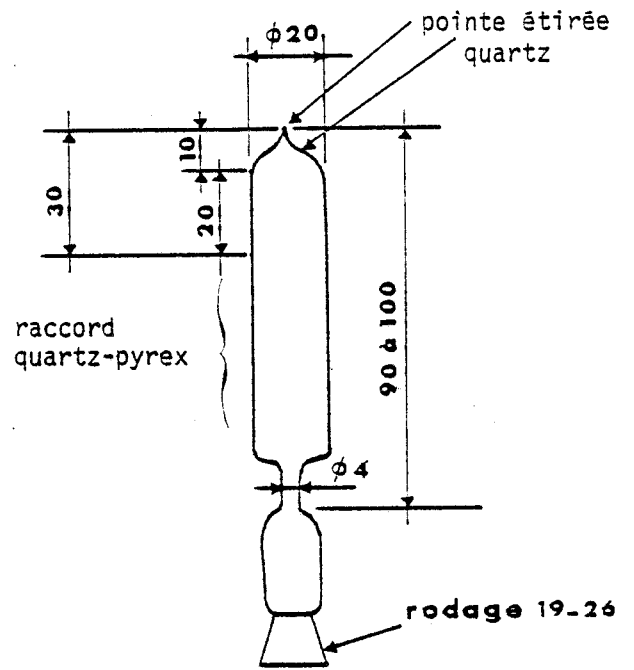
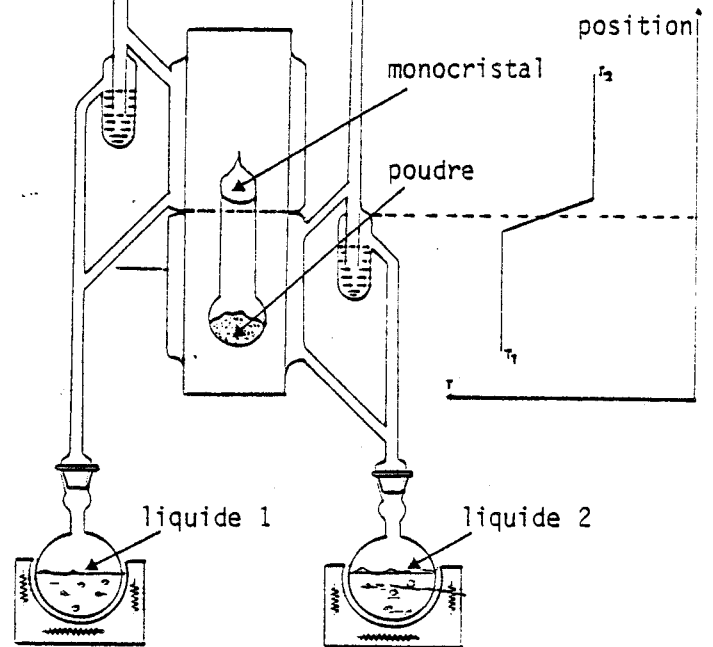
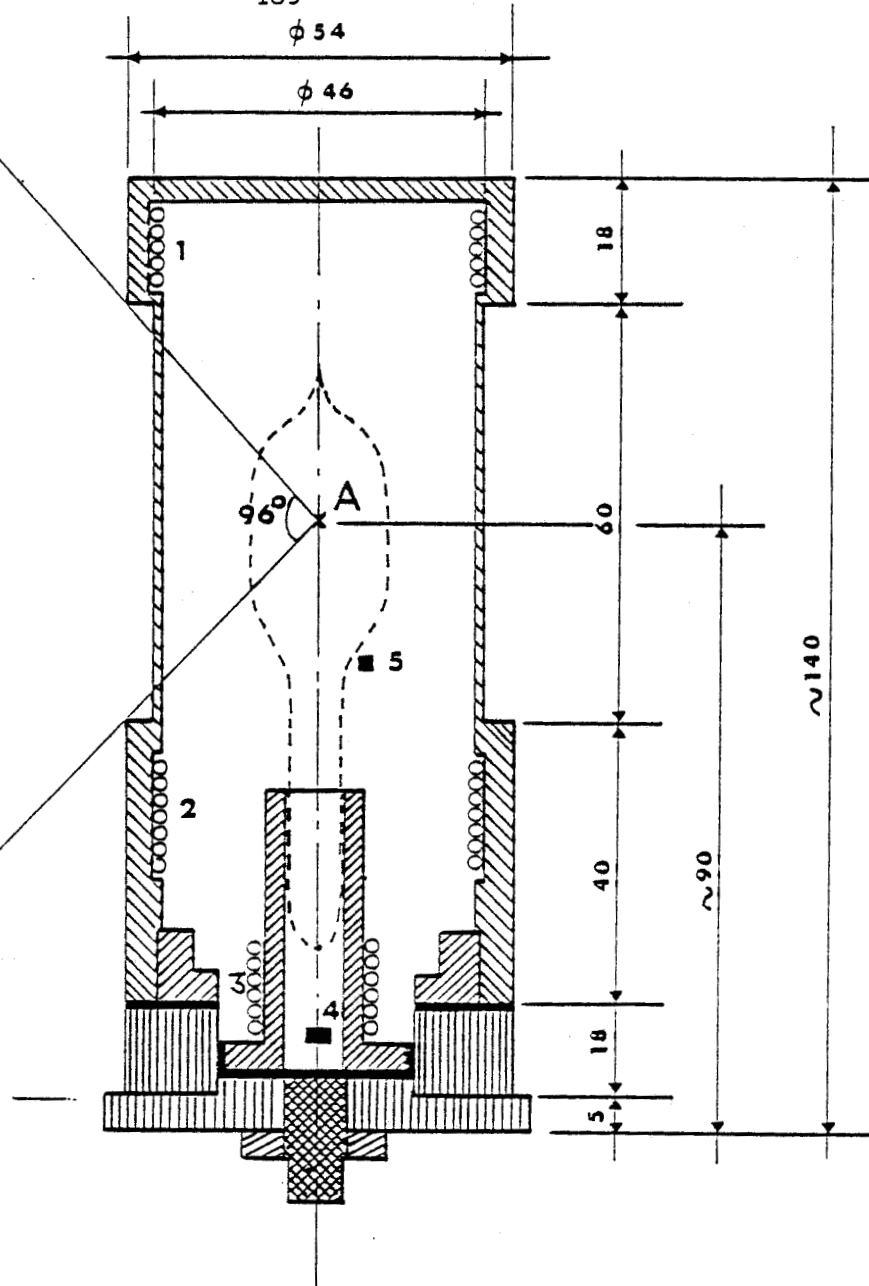


FIGURE A2 :

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



-189-




A centre de gravité du cristal


1,2,3 resistances chauffantes (thermocoax) (R_1, R_2, R_3)


5 thermistance de régulation principale (CTN 1)

4 thermistance de régulation du gradient (CTN 2)

 Aluminium AU-4G

 Aluminium (Dural)

 Laiton

 Acier inoxydable


 Amiante

FIGURE A3 :

Four



Nous avons utilisé comme "point chaud" (partie basse du thermostat) l'ébullition de l'acétone (C_3H_6O) soit $56,2^\circ C$ et comme "point froid" (partie haute), l'ébullition du chloro 2 - méthyl 2 - propane (C_4H_9Cl) soit $51^\circ C$. Le point froid ainsi obtenu est supérieur à la température de la transition et le cristal est alors dans la Phase I cubique. (La méthode permet aussi la croissance d'un cristal de la Phase II monoclinique en choisissant convenablement les liquides. Un cristal de 6 cm^3 environ a déjà été obtenu dans cette phase). Après un séjour plus ou moins prolongé dans la zone à $56,2^\circ C$, la cellule est peu à peu "tirée" vers la zone froide jusqu'à l'apparition d'un seul germe dans la pointe (s'il y en a plusieurs, on recommence l'opération). La croissance est alors engagée. Elle est relativement rapide puisqu'il suffit d'environ 3 semaines pour fabriquer un monocristal de 4 cm^3 .

Les cellules utilisées sont en quartz : matériau qui ne présente pas de diffusion incohérente comme le pyrex. Leur usinage est cependant difficile. La forme des cellules a évolué au cours des essais et des expériences. Elle était identique à celle représentée sur la figure A-3 au début, puis on est arrivé pour des cristaux plus gros et de fabrication plus rapide à une forme telle que celle présentée figure A-1. Les petits cristaux ($\sim 0.3\text{ cm}^3$) utilisés sur le spectromètre à 4 cercles D_{10} avaient la forme de petites sphères.

Les cristaux obtenus sont incolores, transparents, et de qualité satisfaisante. Cependant, ils étaient souvent formés d'un cristal principal accompagné d'un ou de quelques cristallites d'orientation quelconque par rapport au premier. La reconnaissance du (ou des) cristallite (s) lors des premiers travaux d'alignement des cristaux a souvent permis d'éliminer sa contribution à l'intensité diffusée.

b) Conservation - Transport des cristaux

Après la fabrication, le cristal est ensuite stocké à l'intérieur d'un four maintenu à une température suffisante ($52^\circ C$ par exemple).

Le four est construit à partir de quelques impératifs simples et il a par conséquent, les caractéristiques suivantes :

1°/ Un matériau peu absorbant

Le four doit être aussi peu absorbant que possible pour les neutrons ; il ne doit pas contenir de matière hydrogénée qui fournissent une très grande diffusion incohérente ; ses parois doivent être suffisamment conductrices de la chaleur pour pouvoir former une isotherme. Notre choix s'est porté sur l'aluminium AU-4G qui répond à ces exigences.

2°/ Un encombrement réduit

Le four doit pouvoir être utilisable sur n'importe quel spectromètre à neutrons. La taille acceptable n'étant guère limitée par les spectromètres à 3 axes qui peuvent supporter de très gros matériels, la limitation est venue par l'utilisation du spectromètre à 4 cercles D_{10} puisque le cercle χ a un rayon limité. Finalement, les dimensions du four utilisé sont telles que le centre de gravité du cristal est à 9 cm de la base du four ce qui permet l'utilisation d'un cercle χ de 15 cm de rayon.

3°/ Une régulation de température fiable et suffisamment précise

Comme nous n'envisageons pas l'étude de la transition elle-même et que nous ne voulions pas compliquer la conception du four, nous nous sommes limités à une régulation de température pouvant fonctionner de 40 à 80°C avec une précision meilleure que le 1/2 degré. Une simple régulation par tout ou rien peut suffire. La figure A-3 montre que le four possède 3 enroulements chauffant R_1 , R_2 , R_3 . La résistance R_1 est une résistance d'appoint ; la tension qu'on y applique est fixe et réglable manuellement. La résistance R_2 est la résistance principale ; la tension qui y est appliquée varie suivant la valeur de la thermistance 5 (CTN 1) entre 0 volt et un niveau haut réglé manuellement. La résistance R_3 est enroulée sur le support d'échantillon en laiton ; elle sert à maintenir entre le bas et le haut du cristal, un gradient négatif qui tend au confinement des vapeurs dans la partie haute de la cellule c'est à dire au voisinage du cristal ; la tension appliquée à R_3 est régulée grâce à la thermistance 4 (CTN 2) entre 0 volt et un niveau haut préétabli manuellement. Les capteurs utilisés sont deux thermistances de précision YSI de caractéristiques aussi voisines que possible. Leurs valeurs en fonction de la température sont données dans le tableau ci-contre.

RESISTANCE VERSUS TEMPERATURE -50° to +100°							
TEMP°C	RES	TEMP°C	RES	TEMP°C	RES	TEMP°C	RES
-50	301.1K	-20	23.11K	+10	5971	+40	124.8
-49	37.3K	-19	27.49K	11	5692	41	125.8
-48	134.5K	18	25.95K	12	5427	42	127.5
-47	62.2K	17	24.51K	13	5177	43	129.3
-46	151.7K	16	23.15K	14	4939	44	126.3
-45	141.5K	15	21.99K	15	4714	45	131.0
-44	132.2K	14	20.79K	16	4500	46	125.0
43	123.5K	13	19.56K	17	4297	47	121.2
42	115.4K	12	18.52K	18	4105	48	115.7
41	107.9K	11	17.53K	19	3922	49	112.5
-40	101.0K	-10	16.50K	+20	3748	+50	103.1
-39	94.48K	-9	15.72K	21	3583	51	104.0
-38	38.46K	8	14.90K	22	3426	52	109.2
-37	92.97K	7	14.12K	23	3277	53	105.0
-36	77.96K	6	13.33K	24	3135	54	109.6
-35	72.81K	5	12.70K	25	3000	55	105.3
-34	58.23K	4	12.05K	26	2872	56	103.3
33	64.09K	3	11.44K	27	2750	57	102.2
32	60.17K	2	10.86K	28	2633	58	102.1
31	56.51K	-1	10.31K	29	2522	59	103.7
-30	53.10K	0	9.798	+30	2417	+60	106.3
-29	49.91K	+1	9.310	31	2317	61	109.9
-28	46.94K	2	8.851	32	2221	62	104.7
-27	44.15K	3	8.417	33	2130	63	107.4
-26	41.56K	4	8.006	34	2042	64	107.1
-25	39.13K	5	7.619	35	1959	65	104.7
-24	36.95K	6	7.252	36	1880	66	103.3
-23	34.71K	7	6.905	37	1805	67	107.9
-22	32.74K	8	6.576	38	1733	68	102.3
-21	30.47K	9	6.263	+39	1664	69	103.7

On retiendra qu'à 50°C, la résistance est de l'ordre de 1kΩ. Le schéma de la régulation est donné à la figure A-4. Les figures A-4-a) et b) en montrent le principe.

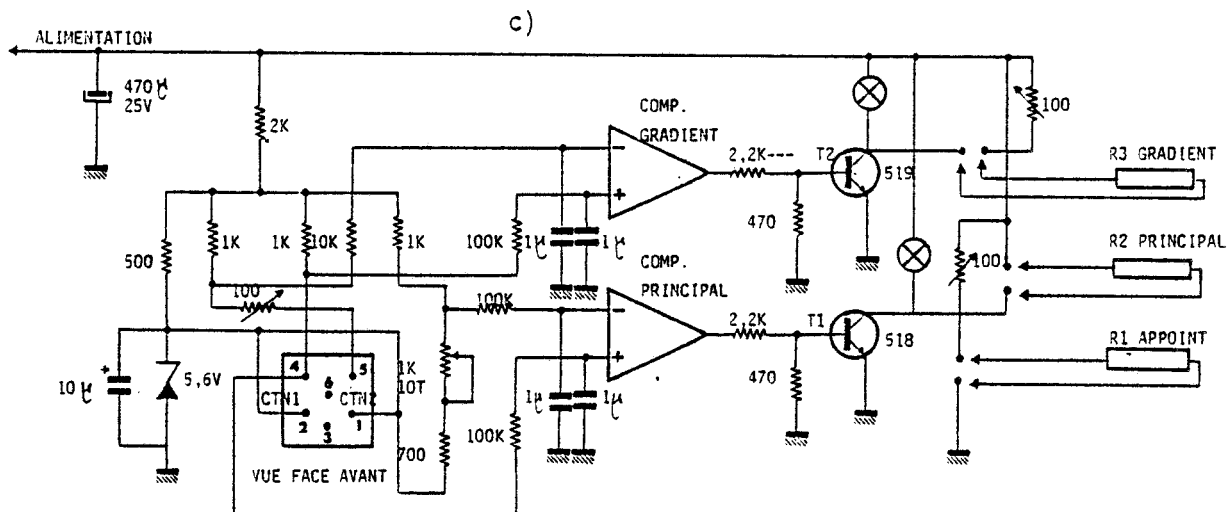
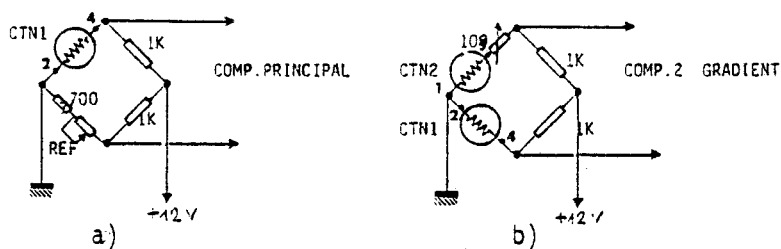


FIGURE A4 : Régulation



La régulation principale A-4-a) est constituée d'un pont qui compare la valeur de CTN 1 à celle d'une résistance étalonnée (potentiomètre à 10 tours); le signal d'erreur amplifié A-4-c) bloque ou rend conducteur un transistor de puissance T_1 qui débite dans R_2 . Le principe est le même pour la régulation du gradient de température ; on compare cette fois la valeur de CTN 2 + ΔR à celle de CTN 1 et le signal d'erreur commande le transistor de puissance T_2 qui débite dans R_3 . A l'équilibre CTN 2 + ΔR = CTN 1 d'où

$$\text{CTN 2} = \text{CTN 1} - \Delta R$$

C'est à dire que la température mesurée par CTN 2 sera plus élevée que celle mesurée par CTN 1. ΔR est une résistance réglée une fois pour toutes pour obtenir le gradient désiré dans le four. La figure A-5 montre l'évolution de la température suivant l'axe du four depuis un point de l'axe situé à 25 mm de la paroi supérieure du four. Ce point est à peu près à l'endroit où se trouverait la pointe du cristal. On voit que le gradient correspond à 0.2 ou 0.3°C sur toute la longueur du cristal.

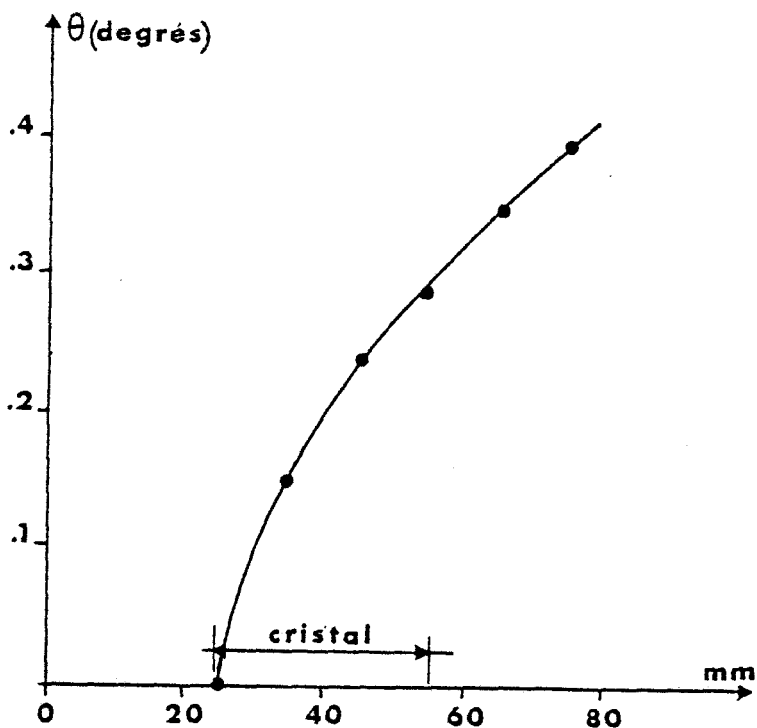


FIGURE A5 : Evolution de la température suivant l'axe du four.

électronique (Rel 2). Celui-ci commande le circuit de charge (0.7 A). La charge s'effectue alors lorsque la tension de la batterie est inférieure au seuil bas 13,1 volts et se poursuit jusqu'au seuil haut : 14,1 volts.

Un ventilateur permet de rendre la charge pratiquement isotherme et fixe la f é m de la batterie par rapport aux seuils.

Enfin, les monocristaux ne pouvant être préorientés au laboratoire, la recherche de l'orientation a été faite directement sous le faisceau de neutrons. Les débattements angulaires pouvant être très grands, nous avons conçu et fait réaliser un dispositif de réglage constitué : (Figure A-7) :

- d'un grand berceau de 10 cm de rayon intérieur sur lequel se déplace le support du four (voir détail figure A-8). Le débattement angulaire est d'environ 120° pour ce berceau (nous appelons cette rotation χ)

- d'une rotation du berceau χ tout entier autour d'un axe horizontal (rotation φ). Une rotation de 360° est tout à fait possible mais on préférera les positions pour lesquelles le four est le plus stable.

- d'un système de translations : T_1 en hauteur, T_2 T_2' et T_3' dans un plan horizontal. T_2' et T_3' sont assurées par des butées micrométriques.

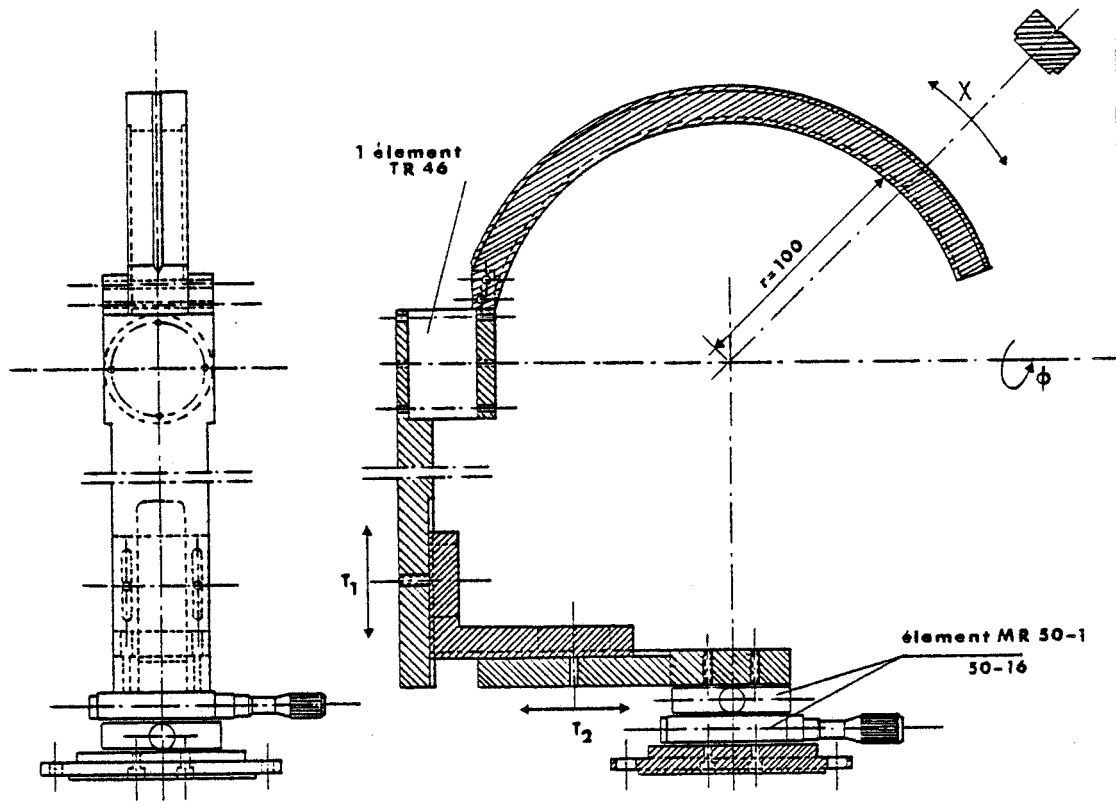


FIGURE A7 : Dispositif d'orientation des monocristaux

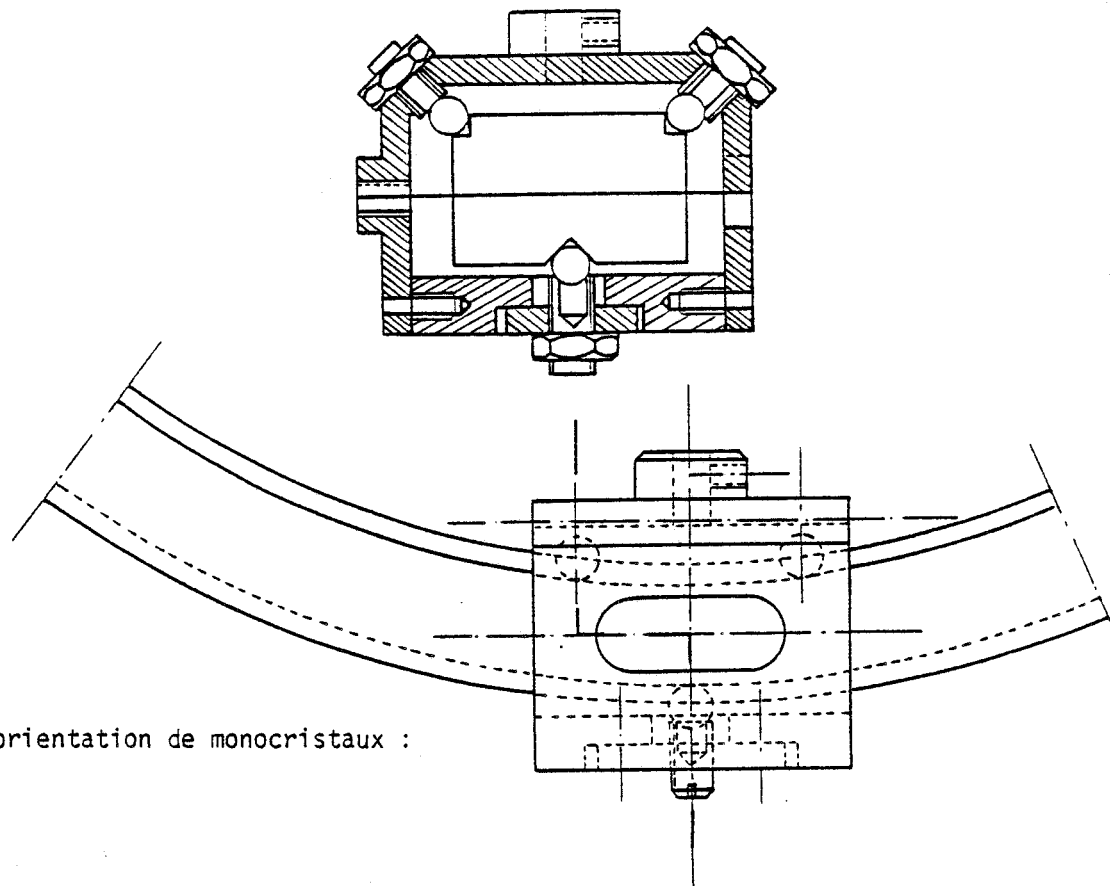


FIGURE A8 :
Dispositif d'orientation de monocristaux :
Détail.

ANNEXE B

Expression de la moyenne thermique :

$$\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(0)} \rangle_T$$

Soit à calculer la moyenne thermique :

$$\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(0)} \rangle_T$$

La fonction de corrélation ne dépend que des déplacements en translation de la molécule n au temps t et de la molécule n' au temps 0.

D'après le théorème de Baker et Hausdorf :

$$e^A e^B = e^{A+B + \frac{1}{2}[A,B]} \quad \text{pourvu que A et B commutent avec [A,B]}$$

Donc :

$$\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(0)} \rangle = \langle e^{i\vec{Q}[\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(0)]} e^{\frac{1}{2}[i\vec{Q}\vec{u}_n(t), -i\vec{Q}\vec{u}_n(0)]} \rangle$$

Le commutateur étant ici un nombre complexe, il commute avec A et B et d'autre part :

$$\langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(0)} \rangle = \langle e^{i\vec{Q}[\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(0)]} \rangle e^{\frac{1}{2}\langle [i\vec{Q}\vec{u}_n(t), -i\vec{Q}\vec{u}_n(0)] \rangle}$$

La théorie harmonique permet en outre de démontrer l'identité de Bloch (Marshall, Lovesey (1971) - p 62)* :

$$\langle e^{i\vec{Q}[\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(0)]} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle [i\vec{Q}(\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(0))]^2 \rangle} \quad (B-1)$$

* Marshall W. & Lovesey S.M. (1971)
Theory of Thermal Neutron Scattering
Oxford University Press.

D'où :

$$\begin{aligned}
 \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(o)} \rangle &= e^{-\frac{1}{2} \langle (\vec{Q}\vec{u}_n(t) - \vec{u}_n(o)) \cdot - [i\vec{Q}\vec{u}_n(t) - i\vec{Q}\vec{u}_n(o)] \rangle} \\
 &= e^{-\frac{1}{2} \langle (\vec{Q}\vec{u}_n(t))^2 + (\vec{Q}\vec{u}_n(o))^2 - 2\vec{Q}\vec{u}_n(t) \vec{Q}\vec{u}_n(o) \rangle} \\
 &= e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \langle \vec{Q}\vec{u}_n(t) \vec{Q}\vec{u}_n(o) \rangle \quad (\text{symétrie cubique}) \\
 &= e^{-2W} \left\{ 1 + \langle \vec{Q}\vec{u}_n(t) \vec{Q}\vec{u}_n(o) \rangle + \dots \right\} \\
 \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(o)} \rangle_T &= e^{-2W} \left\{ 1 + \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(o) \rangle + \dots \right\}
 \end{aligned} \tag{B-2}$$

car en partant de B-1, on montre que :

$$\begin{aligned}
 \langle e^{i\vec{Q}\vec{u}_n(t)} \rangle &= \langle e^{-i\vec{Q}\vec{u}_n(o)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle (\vec{Q}\vec{u}_n(t))^2 \rangle} \\
 &= e^{-\frac{1}{2} \langle (-\vec{Q}\vec{u}_n(o))^2 \rangle} \\
 &= e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle} \quad (\text{symétrie cubique}) \\
 &= e^{-W(\vec{Q})}
 \end{aligned} \tag{B-3}$$

Evaluons maintenant l'expression (B-2). Dans l'hypothèse harmonique et pour un atome par maille, on a :

(voir par exemple Marshall & Lovesey (1971) chapitre 4)

$$u_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},j} u_\alpha(\vec{q},j|t) e^{i\vec{q}\vec{x}_n} \tag{B-4-a}$$

où les coefficients $u_\alpha(\vec{q},j|t)$ pour le mode j et le vecteur d'onde \vec{q} sont égaux à :

$$u_\alpha(\vec{q},j|t) = e_\alpha(\vec{q},j) \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega(\vec{q},j)}} \left(\hat{a}_{\vec{q}j} e^{-i\omega(\vec{q},j)t} + \hat{a}_{-\vec{q}j}^+ e^{i\omega(\vec{q},j)t} \right) \tag{B-4-b}$$

où M est la masse de la molécule prise comme un bloc rigide, $\omega(\vec{q},j)$ est la fréquence du mode j de vecteur d'onde \vec{q} ,

et $\hat{a}_{\vec{q}j}$, $\hat{a}_{-\vec{q}j}^+$ les opérateurs d'annihilation et de création des phonons de mode j , de vecteurs d'onde \vec{q} et $-\vec{q}$ respectivement.

En utilisant (B-4), on peut montrer que :

$$\begin{aligned} \langle \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta u_{n\alpha}(t) u_{n'\beta}(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\vec{q}j} \left(\sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta e_\alpha(\vec{q}j) e_\beta(\vec{q}j) \right) \\ &\times \frac{1}{\omega(\vec{q}j)} \left\{ (n_{qj} + 1) e^{i\omega(\vec{q}j)t} + n_{qj} e^{-i\omega(\vec{q}j)t} \right\} e^{i\vec{q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})} \end{aligned} \quad (B-5)$$

car $\langle \hat{a}_{-\vec{q}j}, \hat{a}_{\vec{q}j}^+ \rangle = n_{qj} \delta_{qq'} \delta_{jj'}$,

et $\langle \hat{a}_{\vec{q}j}, \hat{a}_{-\vec{q}j}^+ \rangle = (n_{qj} + 1) \delta_{qq'} \delta_{jj'}$,

où le facteur de population n_{qj} est égal à :

$$n_{qj} = [\exp \{ \beta \hbar \omega(\vec{q}j) \} - 1]^{-1} \quad (B-6)$$

Considéré comme une fonction de ω [$n_{qj} = n(\omega)$], on vérifiera que :
 $n(-\omega) = - \{ n(\omega) + 1 \}$. (B-7)

Le terme où $n = n'$ (cf. § IV-d) s'écrira donc :

$$\langle \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(0) \rangle = \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\vec{q}j} |\vec{Q} \cdot e|^2 \frac{1}{\omega(qj)} \left\{ (n_{qj} + 1) e^{i\omega(\vec{q}j)t} + n_{qj} e^{-i\omega(\vec{q}j)t} \right\}$$

de sorte que : (à partir de IV-21 en faisant $n = n'$) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega'} \right)_{\text{coh}}^{\text{TT(self)}} &= \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_n e^{-2W} | \langle F(Q) \rangle |^2 \langle \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(0) \rangle \\ &= \frac{k}{k_0} e^{-2W} \frac{1}{2M} | \langle F(Q) \rangle |^2 \sum_{\vec{q}j} \frac{|\vec{Q} \cdot e|^2}{\omega(qj)} \left\{ (n_{qj} + 1) \delta(\omega - \omega_{qj}) + n_{qj} \delta(\omega + \omega_{qj}) \right\} \end{aligned} \quad (B-8)$$

Utilisant alors la densité d'état normalisée :

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j, \vec{q}} \delta(\omega - \omega_{qj}) \quad (B-9)$$

Si $Z(-\omega) = Z(\omega)$ et compte tenu de (B-7), on a :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega'} \right)_{\text{coh}}^{\text{TT(self)}} \text{inél.} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2M} e^{-2W} |\langle F(Q) \rangle|^2 3N \int_0^{\omega_m} d\omega' \frac{Z(\omega')}{\omega'} |\vec{Q} \cdot \vec{e}|_{\text{moy}}^2 \{n(\omega) + 1\} \delta(\omega - \omega')$$

ω_m étant la fréquence maximum du spectre et $|\vec{Q} \cdot \vec{e}|_{\text{moy}}^2$ est la moyenne du carré du produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{e}$. Pour un cristal cubique $|\vec{Q} \cdot \vec{e}|^2 = \frac{1}{3} Q^2$, de sorte qu'après intégration :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega'} \right)_{\text{coh}}^{\text{TT(self)}} \text{inél.} = \frac{Nk}{k_0} \frac{1}{2M} Q^2 |\langle F(Q) \rangle|^2 e^{-2W} \frac{Z(\omega)}{\omega} \{n(\omega) + 1\} \quad (\text{B-10})$$

Termes de diffusion multiphonons

Dans l'approximation "incohérente" de Placzek (Marshall & Lovesey p 93) les processus multiphononiques sont considérés comme étant incohérents c'est à dire sans règles de sélection sur l'énergie et sur le moment. Dans ce cas, dans les expressions (IV-21) et (IV-17) on ne retient que les termes où $n = n'$ et le terme d'ordre p du développement s'écrit :

$$A(p) = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_n |\langle F(Q) \rangle|^2 e^{-2W(Q)} \frac{1}{p!} \langle \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(0) \rangle^p \quad (\text{B-11})$$

Pour un cristal cubique :

$$\langle \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta u_{n\alpha}(t) u_{n\beta}(0) \rangle = \frac{\hbar Q^2}{2M} \gamma(t) \quad (\text{B-12})$$

avec

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} n(\omega) e^{-i\omega t}$$

en particulier, l'approximation statique conduit à :

$$2W(\vec{Q}) = \frac{\hbar Q^2}{2M} \gamma(0)$$

On développe en fonction de t :

$$\gamma(t) = \gamma(0) - i t E - \frac{2t^2}{3\hbar} E + \dots \quad (\text{B-13})$$

avec $E = \frac{3}{2} \int_0^\infty d\omega Z(\omega) \hbar(\omega) \{n(\omega) + \frac{1}{2}\} \approx \frac{3}{2} k_B T$ si T est suffisamment grand.

Il suffit alors de porter (B-13) dans (B-12) et d'effectuer la sommation des termes de (B-11) depuis $p = 2$ jusqu'à $p = \infty$ pour obtenir la correction à apporter à la diffusion élastique et à un phonon.

Le résultat est :

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{multiphonon}} = \frac{Nk}{k_0} e^{-2W} |\langle F(Q) \rangle|^2 \frac{1}{\hbar \Delta} e^{-\frac{\omega}{\Delta^2 \gamma(0)}} F(x, y) \quad (\text{B-14})$$

$$\text{avec} \quad \Delta^2 = \frac{4E}{3\hbar \gamma(0)} - \frac{1}{\gamma^2(0)}$$

et $F(x, y)$ une fonction de $x = \frac{\omega}{\Delta}$

$$\text{et} \quad y = 2W \exp \left\{ \frac{-1}{2\Delta^2 \gamma^2(0)} \right\}$$

soit

$$F(x, y) = \sum_{p=2}^{\infty} \frac{1}{p!(2\pi p)^{1/2}} y^p \exp \left(-\frac{x^2}{2p} \right)$$

Cette fonction est tabulée dans Marshall et Lovesey p 98



ANNEXE C

Fonctions de variables angulaires
Fonctions adaptées à la symétrie

Le groupe des rotations et ses représentations a suscité d'abondants développements aussi bien théoriques que plus appliqués. Nous nous contenterons ici d'expliciter quelques unes des fonctions qui interviennent dans notre travail et nous précisons certaines de leurs propriétés.

Tout opérateur de rotation peut s'exprimer en fonction de 3 générateurs infinitésimaux correspondant à des rotations infinitésimales autour de Ox , Oy et Oz . Ces opérateurs sont les composantes L_x , L_y , L_z du moment cinétique \vec{L} .

Une représentation possible du groupe de rotation consiste à prendre comme vecteurs de base, les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ qui sont par ailleurs les vecteurs propres des opérateurs L^2 et L_z . Les harmoniques sphériques se transforment les uns en les autres sous l'effet d'opérateurs de rotation qui sont représentés par les matrices de Wigner $D_{MM'}^J(\Omega)$. Si $\Omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ sont les angles d'Euler, la rotation $R(\Omega)$ est telle que :

$$\vec{r}'_k(\theta', \varphi') = R(\Omega) \vec{r}_k(\theta, \varphi) \quad (C-1)$$

Cette relation appliquée aux vecteurs de base s'écrit :

$$Y_{\ell m}(\theta', \varphi') = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) D_{m'm}^{\ell}(\Omega) \quad (C-2)$$

Lorsque les rotations appartiennent à un groupe de symétrie particulier, il y a lieu de choisir de nouveaux vecteurs de base permettant de tenir compte de la symétrie. Ainsi pour les symétries tétraédriques (T_d) et cubiques (O_h), caractéristiques dans notre cas des symétries de la molécule et du site cristallin, on aura intérêt à choisir comme vecteurs de base des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques qu'on appelle "harmoniques cubiques" :

$$K_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sum_{\mu=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell \mu}(\theta, \varphi) S_{\mu m}^{\ell} \quad (C-3)$$

Les matrices $S_{\mu m}^{\lambda}$ sont unitaires : $(S_{\tau m}^{\lambda})^{-1} = (S_{m\tau}^{\lambda})^*$.
 Les fonctions $K_{\lambda m}(\theta, \varphi)$ sont classées suivant les représentations irréductibles des groupes tétraédrique et cubique. Ces représentations sont à une, deux ou trois dimensions. Un classement en est fourni dans : Von der Lage & Bethe (1947), Phys. Rev. 71, 9, 612 et Altmann & Cracknell (1965), Rev. of Mod. Phys 37, 1, 19.

Ansî dans la diffraction, n'interviennent que les harmoniques cubiques appartenant à la représentation totalement symétrique A_1 soit :

$$K_{01}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$\begin{aligned} K_{41}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{5\sqrt{7.3}}{4} \left(\frac{\sin^4 \theta \cos 4\varphi}{4} + \frac{3}{4} \sin^4 \theta + \cos^4 \theta - \frac{3}{5} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{5\sqrt{7.3}}{4} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} \right) \\ &= \sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{12}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_{44}(\theta, \varphi) + Y_{4-4}(\theta, \varphi) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{61}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{231\sqrt{26}}{8} \left\{ x^2 y^2 z^2 + \frac{1}{22} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}) - \frac{1}{105} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{1}{8}} Y_{60}(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{8}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_{64}(\theta, \varphi) + Y_{6-4}(\theta, \varphi) \right] \end{aligned}$$

etc...

où $x = \sin \theta \cos \varphi$, $y = \sin \theta \sin \varphi$, $z = \cos \theta$
 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$

et avec :

$$\left\{ \begin{aligned} Y_{\lambda m}(\theta, \varphi) &= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left\{ \frac{2\lambda+1 (\lambda-|m|)!}{4\pi (\lambda+|m|)!} \right\}^{1/2} P_{\lambda}^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi) \\ P_{\lambda}^m(u) &= \frac{(1-u^2)^{\frac{m}{2}}}{2^{\lambda} \lambda!} \frac{d^{\lambda+m}}{du^{\lambda+m}} (u^2-1)^{\lambda} \quad -1 \leq u \leq 1 \end{aligned} \right. \quad (C-5)$$

Les premiers termes du développement de la diffusion inélastique cohérente correspondent à $\lambda = 3$ et les $(2\lambda + 1 = 7)$ fonctions sont classées comme suit :
 (voir aussi James & Keenan (1959) J. Chem. Phys. 31 12-41*)

Représentation

A_{2u}	$K_{31} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{32} - Y_{3\bar{2}})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7} \ x y z$
T_{1u}	$K_{32} = \sqrt{\frac{3}{16}} (Y_{31} - Y_{3\bar{1}}) - \sqrt{\frac{5}{16}} (Y_{33} - Y_{3\bar{3}})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{5\sqrt{7}}{2} \left(x^3 - \frac{3}{5} x \right) \right\}$ $K_{33} = -i \left\{ \sqrt{\frac{3}{16}} (Y_{31} + Y_{3\bar{1}}) + \sqrt{\frac{5}{16}} (Y_{33} + Y_{3\bar{3}}) \right\}$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{5\sqrt{7}}{2} \left(y^3 - \frac{3}{5} y \right) \right\}$ $K_{34} = Y_{30}$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{5\sqrt{7}}{2} \left(z^3 - \frac{3}{5} z \right) \right\}$
T_{2u}	$K_{35} = \sqrt{\frac{3}{16}} (Y_{33} - Y_{3\bar{3}}) + \sqrt{\frac{5}{16}} (Y_{31} - Y_{3\bar{1}})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}{2} x (y^2 - z^2) \right\}$ $K_{36} = -i \left\{ \sqrt{\frac{3}{16}} (Y_{33} + Y_{3\bar{3}}) - \sqrt{\frac{5}{16}} (Y_{31} + Y_{3\bar{1}}) \right\}$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}{2} y (z^2 - x^2) \right\}$ $K_{37} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{32} + Y_{3\bar{2}})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}{2} z (x^2 - y^2) \right\}$

BUS
LILLE

* Les expressions qu'on peut obtenir à partir des tables de Altman & Cracknel sont apparemment différentes. Elles résultent en fait d'une définition différente des harmoniques sphériques faites par ces auteurs.

On vérifiera aisément la propriété utilisée au chapitre III, à savoir que :

$$\begin{aligned} & x \cdot K_{32} + y \cdot K_{33} + z \cdot K_{34} \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{5\sqrt{7}}{2} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}(x^2 + y^2 + z^2)) \\ &= K_{41} \end{aligned}$$

Le produit du vecteur \vec{u} de composantes x, y, z par le "vecteur" ayant pour composantes les fonctions (K_{32}, K_{33}, K_{34}) qui appartiennent à la représentation T_{1u} est donc un invariant pour la symétrie O_h .

Les relations d'orthogonalité et de fermeture des harmoniques cubiques sont facilement déductibles de celles des harmoniques sphériques puisque la transformation (C3) est unitaire.

On a donc :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int d\theta \sin \theta K_{2m}^*(\theta, \varphi) K_{2m'}(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{22'} \quad (C-7)$$

et

$$\sum_{\lambda\tau} K_{\lambda\tau}^*(\theta, \varphi) K_{\lambda\tau}(\theta', \varphi') = \frac{\delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi')}{\sin \theta} = \delta(\Omega - \Omega') \quad (C-8)$$

Les rotateurs $U_{\tau u}^{\lambda}(\Omega)$ sont définis par (James & Keenan) :

$$U_{\tau u}^{\lambda}(\Omega) = \sum_{mm'} D_{mm'}^{\lambda}(\Omega) S_{m\tau}^{\lambda*} S_{m'u}^{\lambda} \quad (C-9)$$

où les matrices S précédemment définies en C-3 sont unitaires. La relation d'orthogonalité déduite de celle des matrices $D_{mm'}^{\lambda}(\Omega)$ s'écrit :

$$\int_{\Omega} U_{m\nu}^{\lambda*}(\Omega) U_{\mu m'}^{\lambda'}(\Omega) d\Omega = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{m\mu} \delta_{\nu m'} \frac{8\pi^2}{2\lambda + 1} \quad (C-10)$$

De

$$P(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\lambda mm'} (2\lambda + 1) A_{mm'}^{\lambda} U_{mm'}^{\lambda}(\Omega) \quad (C-11)$$

On déduit que :

$$\langle U_{\mu m'}^{\lambda'}(\Omega) \rangle = \int_{\Omega} P(\Omega) U_{\mu m'}^{\lambda'}(\Omega) d\Omega = A_{\mu m'}^{\lambda'} \quad (C-12)$$

On utilisera la relation de fermeture suivante :

$$\begin{aligned} \delta(\Omega - \Omega_0) &= \sum_{\ell, m, m'} \frac{2\ell + 1}{8\pi^2} D_{mm'}^{\ell}(\Omega) D_{mm'}^{\ell}(\Omega_0) \\ &= \sum_{\ell, \tau, \mu} \frac{2\ell + 1}{8\pi^2} U_{\tau\mu}^{\ell}(\Omega) U_{\tau\mu}^{\ell}(\Omega_0) \end{aligned} \tag{C-13}$$

et l'on pourra vérifier à partir de (IV-41) que la propriété (IV-39) est satisfaite :

$$G(\Omega, \Omega_0, 0) = \delta(\Omega - \Omega_0)$$

Les produits de trois rotateurs seront égaux à :

$$\int d\Omega U_{\mu_3 m_3}^{\ell_3^*}(\Omega) U_{\mu_2 m_2}^{\ell_2}(\Omega) U_{\mu_1 m_1}^{\ell_1}(\Omega) = \frac{2}{\ell_3 + 1} \delta_{\mu_1 + \mu_2, \mu_3} \delta_{m_1 + m_2, m_3} C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; \mu_1 \mu_2) C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; m_1 m_2)$$

où $C(\ell_1 \ell_2 \ell_3; m_1 m_2)$ est un coefficient de Clebsh Gordan.

ANNEXE D

Résolution du spectromètre à 3 axes

A cause de la divergence des faisceaux et de la mosaïcité du monochromateur M et de l'analyseur A, les vecteurs d'onde incident $\vec{k}_i = \vec{k}_0$ et analysé $\vec{k}_f = \vec{k}$ sont distribués avec les probabilités $p_M(\vec{k}_i)$, $p_A(\vec{k}_f)$ autour de leurs valeurs nominales \vec{k}_i et \vec{k}_f .

La fonction de résolution est alors définie par :

$$R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = \iint p_M(\vec{k}_i) p_A(\vec{k}_f) \delta \left[(\vec{Q} - \vec{Q}_0) - (\vec{k}_i - \vec{k}_f - (\vec{k}_I - \vec{k}_F)) \right] \times \delta \left[(\hbar\omega - \hbar\omega_0) - \frac{\hbar^2}{2M_n} \{ k_i^2 - k_f^2 - (k_I^2 - k_F^2) \} \right] d\vec{k}_i d\vec{k}_f \quad (D-1)$$

puisque dans le processus de diffusion, on doit satisfaire les lois de conservation :

$$\text{de l'énergie : } E_i - E_f = \hbar \omega$$

$$\text{du moment : } \vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q}$$

La fonction R est normalisée par intégration (Dorner (1972) [1]) :

$$\iint R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) d\vec{Q} d\omega = V_I V_F \quad (D-2)$$

et l'intensité effectivement mesurée en (\vec{Q}_0, ω_0) est :

$$I_{\text{mes}}(\vec{Q}_0, \omega_0) = \iint R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) S(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega \quad (D-3)$$

où $S(\vec{Q}, \omega)$ est la fonction de diffusion du processus physique.

Cooper & Nathans (1967) [2] calculent la fonction R en utilisant des probabilités gaussiennes pour $p_M(\vec{k}_i)$ et $p_A(\vec{k}_f)$. Ces probabilités dépendent des ouvertures angulaires horizontales et verticales des faisceaux et des mosaïcités des cristaux monochromateur et analyseur. Soit, plus précisément les valeurs suivantes :

collimations		faisceau
horizontale	verticale	
α_0	β_0	en pile
α_1	β_1	monochromateur → échantillon
α_2	β_2	échantillon → analyseur
α_3	β_3	analyseur → compteur

mosaïcité	
monochromateur	η_M
analyseur	η_A
échantillon	η_S

Chaque collimation est :

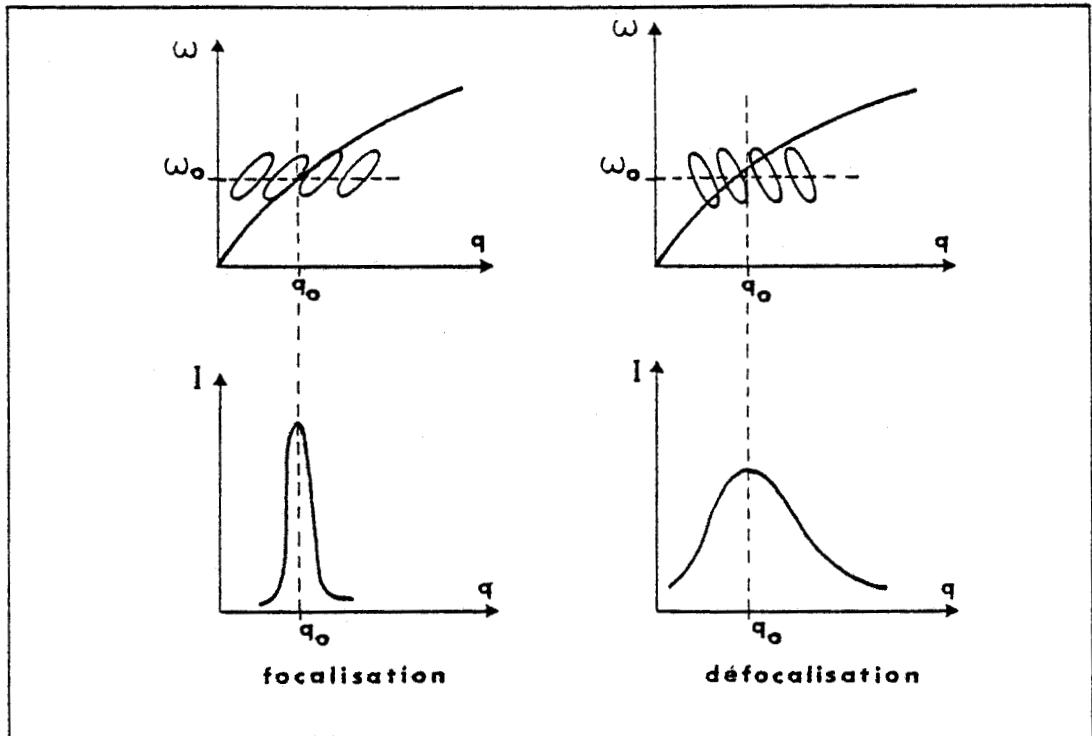
- ou bien l'ouverture angulaire naturelle du faisceau
- ou bien l'ouverture angulaire obtenue par interposition de fentes parallèles (dites de Soller).

On peut montrer que les effets des collimations horizontales et verticales sont indépendants en première approximation et que chacune des distributions $p_M(\vec{k}_i)$ ou $p_A(\vec{k}_f)$ est simplement le produit d'une "probabilité" verticale par une "probabilité" horizontale. Avec ces hypothèses, R peut être écrit simplement [Cooper & Nathans (1967)] :

$$\begin{aligned}
 R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) &= R_0 \exp \left[- \sum_{i,j} X_i A_{ij} X_j \right] & \text{a)} \\
 \text{avec } X_{i=1,3} &= (\vec{Q} - \vec{Q}_0)_i, X_4 = \omega - \omega_0 \text{ et } A_{i3} = 0 \text{ si } i \neq 3 & \text{b)}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) &= R_0 \exp \left[- \sum_{i,j} X_i A_{ij} X_j \right] \\ \text{avec } X_{i=1,3} &= (\vec{Q} - \vec{Q}_0)_i, X_4 = \omega - \omega_0 \text{ et } A_{i3} = 0 \text{ si } i \neq 3 \end{aligned}} \right\} \text{(D-4)}$$

Les surfaces où $R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = \text{cte}$ sont des ellipsoïdes (dits ellipsoïdes de résolution).

Les positions relatives de l'ellipsoïde de résolution centré au point \vec{Q}_0, ω_0 et des courbes de niveau représentatives de $S(\vec{Q}, \omega)$ au voisinage du point \vec{Q}_0, ω_0 conduisent à des effets focalisants ou défocalisants suivant les cas, comme le schématise la figure ci-contre.



Quelques règles simples permettent la plupart du temps de se placer dans de bonnes conditions de focalisation et pour les cas douteux, l'expérimentateur dispose maintenant d'un ordinateur qui effectue le calcul de la fonction R.

Pour un mode très peu dispersif, la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil est approximativement donnée par :

$$\sigma^2 = k_I^4 \cotg^2 \theta_M \frac{\alpha_0^2 \alpha_1^2 + \eta_n^2 (\alpha_0^2 + \alpha_1^2)}{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2} + k_F^4 \cotg^2 \theta_A \frac{\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \eta_A^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2)}{\alpha_2^2 + \alpha_3^2 + 4\eta_A^2}$$

où σ est exprimé en THz si les α_i et η_i définis ci-dessus sont en radians et les k_I et k_F en \AA^{-1} .

θ_M et θ_A sont les angles de Bragg correspondant aux angles de réflexion sur le monochromateur et l'analyseur.

Le signal est obtenu par convolution de la fonction de résolution avec la fonction de diffusion suivant la formule (D-3). L'expression nécessite en général une intégration à 4 dimensions dans l'espace (\vec{Q}, ω) ce qui utilise un temps de traitement considérable. Des simplifications dans la méthode de calcul

{Haywood (1971) [3], Hennion (1974) [4] } permettent d'obtenir plus rapidement le résultat. En général, ω et \vec{Q} sont liés, comme ils le sont par exemple pour les phonons par l'intermédiaire de l'équation des surfaces de dispersion $\omega = f(\vec{Q}) = f(\vec{q} + \vec{\tau})$.

Dans l'hypothèse harmonique pour un cristal parfait :

$$S(\vec{Q}, \omega) = F \delta[\omega - f(Q)] \quad \text{avec } F = \text{cste sur le domaine d'intégration} \quad (D-5)$$

$$\text{et } I = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) F \delta[\omega - f(\vec{Q})] d\vec{Q} d\omega \quad (D-6)$$

Utilisant :

$$\delta[\omega - f(\vec{Q})] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-i\mu[\omega - f(\vec{Q})]\} d\mu$$

et le changement de variable (D-4b), on a :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} d^4X \int_{-\infty}^{+\infty} R(X) \frac{1}{2\pi} \exp\{i\mu[\omega_0 + X_4 - f(\vec{Q}_0 + X)]\} \cdot F d\mu \quad (D-7)$$

Au voisinage de $\vec{Q} = \vec{Q}_0$, on peut développer :

$$f(\vec{Q}_0 + \vec{X}) = f(\vec{Q}_0) + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)_{\vec{Q}_0} X_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{\vec{Q}_0} X_i X_j + \dots$$

$R(X)$ est donné par (D-4a). L'intensité est donc :

$$I = \frac{FR_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \int_{-\infty}^{+\infty} d^4X \exp\left\{-\left[\sum_{ij} X_i C_{ij} X_j + \sum_i D_i X_i + E\right]\right\} \quad (D-8-a)$$

$$\text{avec } C_{ij} = A_{ij} - \frac{i\mu}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{\vec{Q}_0}$$

$$= A_{ij} \text{ si } i \text{ ou } j = 4 \quad (D-8-b)$$

$$D_i = -i\mu \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)_{\vec{Q}_0}$$

$$= +1 \text{ si } i = 4$$

$$E = i\mu [\omega_0 - f(\vec{Q}_0)]$$

Les intégrales sur les variables X peuvent être effectuées analytiquement et le calcul de I se réduit alors à une seule intégrale [Haywood (1971)].

Lorsque $S(\vec{Q}, \omega)$ ne peut plus prendre la forme simplifiée (D-5), on décompose le parcours en ω (ou en \vec{Q}) en un certain nombre de points élémentaires ω_j pour lesquels on écrit :

$$S_j(Q, \omega) = F_j \delta(\omega - f_j(\vec{Q}))$$

Chacun des points j est affecté d'un "poids" F_j qui caractérise effectivement la variation de $S(Q, \omega)$ avec ω_j et contribue à l'intensité partielle :

$$I_j[\vec{q}_i, \omega(\vec{q}_i)] = \int R[\vec{Q} - \vec{q}_i - \vec{r}, \omega - \omega(\vec{q}_i)] S_j(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega$$

Le point central du "scan" de vecteur d'onde \vec{q}_i et de fréquence $\omega(\vec{q}_i)$ aura alors pour intensité :

$$I[\vec{q}_i, \omega(\vec{q}_i)] = \frac{1}{N} \sum_{j=1} I_j[\vec{q}_i, \omega(\vec{q}_i)]$$

Les intégrales contiennent en général des exponentielles et il est avantageux pour les calculer d'utiliser la méthode de Gauss qui est la plus rapide.

Les paramètres intervenant dans $S(Q, \omega)$ (largeur des lorentziennes, etc...) sont obtenus par ajustement des intensités mesurées et calculées. L'ajustement utilise une méthode de minimisation de la différence des carrés de l'intensité mesurée et de l'intensité calculée. Un programme basé sur l'algorithme de Fletcher & Powell () [5] sur une idée originale de [Davidon (1959) [6]] a été construit par B. Hennion et utilisé pour tous nos affinements.

Lorsque l'excursion des scans en ω est grande, il est nécessaire de tenir compte des facteurs de population et de la variation de la norme $V_I V_F$ (D-2). L'affinement est alors effectué en tenant compte de la correction sur $S(\vec{Q}, \omega)$ et sur l'intensité soit d'une part :

le facteur de population, $[\exp(\beta \hbar \omega / kT) - 1]^{-1}$

$$\text{et d'autre part : } I_{\text{corrigée}}(\vec{Q}_0, \omega_0) = \frac{I_{\text{mesurée}}(\vec{Q}_0, \omega_0)}{N(\omega_0)}$$

$$\text{avec } N(\omega_0) = C_M C_A k_I^3 \cotg \theta_M k_F^3 \cotg \theta_A .$$

- [1] Dorner B. (1972)
Acta Cryst. A 28 , 319

- [2] Cooper M.J. & Nathans R. (1967)
Acta Cryst. 23 , 357

- [3] Haywood B.C. (1971)
Acta Cryst. A 27 408

- [4] Hennion B. (1974) dans
"Cours donné au CEN - Saclay" Tome II (Sept.-Oct. 1974)

- [5] Fletcher R. & Powell M.J.D. ()

- [6] Davidon W.C. (1959)
Argonne National Lab. -5990-
Rev. Physics & Mathematics
AEC Research & Development Report

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1.	Introduction	1
Chapitre 2.	Structure de la phase de basse température . .	9
Chapitre 3.	Structure de la phase de haute température .	49
Chapitre 4.	Diffusion diffuse : ordre local et mouvements monomoléculaires .	89
Chapitre 5.	Mouvements de translation.	147
	Conclusion	179
	Annexes	185

