

N° d'ordre : 576

50376
1983
73

50376
1983
73

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Louis SAUVAJOL

**CYANOADAMANTANE - BICYCLO OCTANE : DEUX
EXEMPLES DE PHASE PLASTIQUE DE MOLECULES
A SYMETRIE TERNAIRE**



Soutenue le 23 février 1983 devant la Commission d'examen

R. FOURET	Professeur, U.S.T.L Lille I	Rapporteur
T. SPRINGER	Professeur, (K.F.A.) Jülich	Rapporteur
A. NOVAK	Directeur de recherche L.A.S.I.R. THIAIS	Rapporteur
M. BALKANSKI	Professeur Paris VI	Examineur
R. COMES	Directeur de recherche ORSAY	Examineur
C. BENOIT	Professeur U.S.T.L MONTPELLIER	Examineur
H. FONTAINE	Professeur U.S.T.L Lille I	Examineur

A Ma Mère,

A Mon Père.

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.

Je remercie Monsieur FOURET de la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire. Il a toujours porté un grand intérêt à ce travail et je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur BALKANSKI de l'Université de Paris VI et Monsieur COMES, Directeur de recherche au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, Monsieur NOVAK, Directeur de recherche au L.A.S.I.R. (centre de Thiais) et Monsieur le Professeur SPRINGER de la K.F.A. de Jülich ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie.

Que le Professeur BENOIT de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc fasse partie de ce jury me fait particulièrement plaisir. Je n'oublie pas qu'il m'a accueilli il y a quelques années comme jeune chercheur dans son laboratoire. Il m'a pendant tout ce temps encouragé et stimulé dans la conduite de mon travail.

Monsieur le Professeur FONTAINE m'a fait profiter dès mon arrivée à l'ERA 465 de son expérience de grande qualité en spectrométrie Raman appliquée aux phases plastiques des cristaux moléculaires. Il m'a toujours conseillé efficacement dans la conduite de ces mesures et je l'en remercie sincèrement.

Monsieur J. LEFEBVRE a participé très directement aux expériences de diffusion cohérente neutronique. Sa compétence en ce domaine n'est plus à souligner. Son aide en tout point ne m'a jamais fait défaut et je lui exprime ici toute ma gratitude.

Messieurs J.P. AMOUREUX et M. BEE sont intervenus efficacement dans la conduite de ce travail en un moment ou à un autre mettant à ma disposition leur expérience dans leur domaine propre, je leur en suis reconnaissant.

Les éclaircissements de nombreux points ont bénéficié de discussions longues et fructueuses avec M. DESCAMPS et M. MORE. Je les remercie amicalement.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues du laboratoire qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

C. CARPENTIER a passé de longues heures à synthétiser la plupart des produits que j'ai étudiés et Monsieur MULLER a créé avec un art certain des monocristaux d'excellente qualité que j'ai systématiquement détruits au cours des expériences. G. ODOU, Ingénieur C.N.R.S. a mis au point tout "l'environnement" d'échantillon que j'ai utilisé. Son imagination et ses astuces à réaliser des systèmes performants ne sont plus à louer au laboratoire. A tous, mes plus sincères et amicaux remerciements.

Madame J. BELLOC du L.A.S.I.R. nous a avec beaucoup de gentillesse, de disponibilité et de compétence, fourni de nombreux conseils quant à la deutériation des composés étudiés. Nous lui en sommes très sincèrement reconnaissants.

Un grand merci et toutes mes excuses à Madame DUPONT pour la tâche pénible que je lui ai imposée lors de la frappe de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD qui s'est acquitté avec beaucoup de compétence des dessins de ce mémoire et à Messieurs FAUQEMBERGUE, VILLAIN et CAREY qui se sont chargés de sa reproduction.

<u>CHAPITRE I</u>	INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE II</u>	STRUCTURE DES PHASES PLASTIQUES DU CYANOADAMANTANE ET DU BICYCLO OCTANE	9
<u>CHAPITRE III</u>	ETUDE EN DIFFUSION INCOHERENTE QUASI ELASTIQUE DES NEUTRONS FROIDS DU BICYCLO OCTANE	35
<u>CHAPITRE IV</u>	ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MONOMOLECULAIRE DU CYANOADAMANTANE ET DU BICYCLO OCTANE - MODES INTERNES DE SYMETRIE	63
<u>CHAPITRE V</u>	ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE DU CYANOADAMANTANE ET DU BICYCLO OCTANE - MODES DE LIBRATION	99
<u>CHAPITRE VI</u>	DIFFUSION INELASTIQUE COHERENTE DES NEUTRONS THERMIQUES : COURBES DE DISPERSION DU CYANOADAMANTANE	133
<u>CHAPITRE VII</u>	1. CYANOADAMANTANE : ETUDE DE LA DIFFUSION COHERENTE ELASTIQUE DES NEUTRONS THERMIQUES ..	167
<u>CHAPITRE VIII</u>	CONCLUSION	199

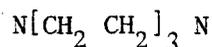
CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE I : INTRODUCTION

De nombreux travaux se sont récemment intéressés aux phases cristallines dont les groupements ioniques ou les molécules sont situés aux noeuds d'un réseau cristallin et présentent un désordre d'orientation. Il est habituel de dénommer ce type de phase "Phase à désordre orientationnel" (O.D.I.C. phase). La plasticité de certains de ces cristaux a contribué à leur attribuer en outre la classification de "cristal plastique". Ces cristaux moléculaires présentent une transition de phase solide ordonné - solide plastique à T_t du 1er ordre (et généralement destructive) qui s'accompagne d'une variation d'entropie supérieure à celle observée à la fusion qui a lieu à une température T_f généralement plus élevée que celle des composés moléculaires habituels. Dans les cas des composés de symétrie ternaire auxquels nous nous sommes intéressés, les caractéristiques de ces transitions sont les suivantes (fig. I - 1).

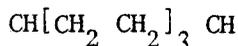
Triethylenediamine (Trowbridge, Westrum ; 1963) [1]



$$T_t = 351.08 \text{ K} \quad \Delta S_t = 7.19 \text{ k cal/mole/K}$$

$$T_f = 432.98 \text{ K} \quad \Delta S_f = 4.10 \text{ k cal/mole/K}$$

Bicyclo. (2 2 2) octane (Wong, Westrum ; 1970) [2]



$$T_t = 164.25 \text{ K} \quad \Delta S_t = 6.66 \text{ k cal/mole/K}$$

$$T_f = 447.48 \text{ K} \quad \Delta S_f = 4.48 \text{ k cal/mole/K}$$

Dans les phases à désordre orientationnel, les processus de désordre sont des processus dynamiques (par opposition au désordre statique tel celui de substitution). Les orientations moléculaires sont fonction du temps et on assiste à tout instant à une modification de la symétrie locale du cristal. Une configuration du cristal est caractérisée par la

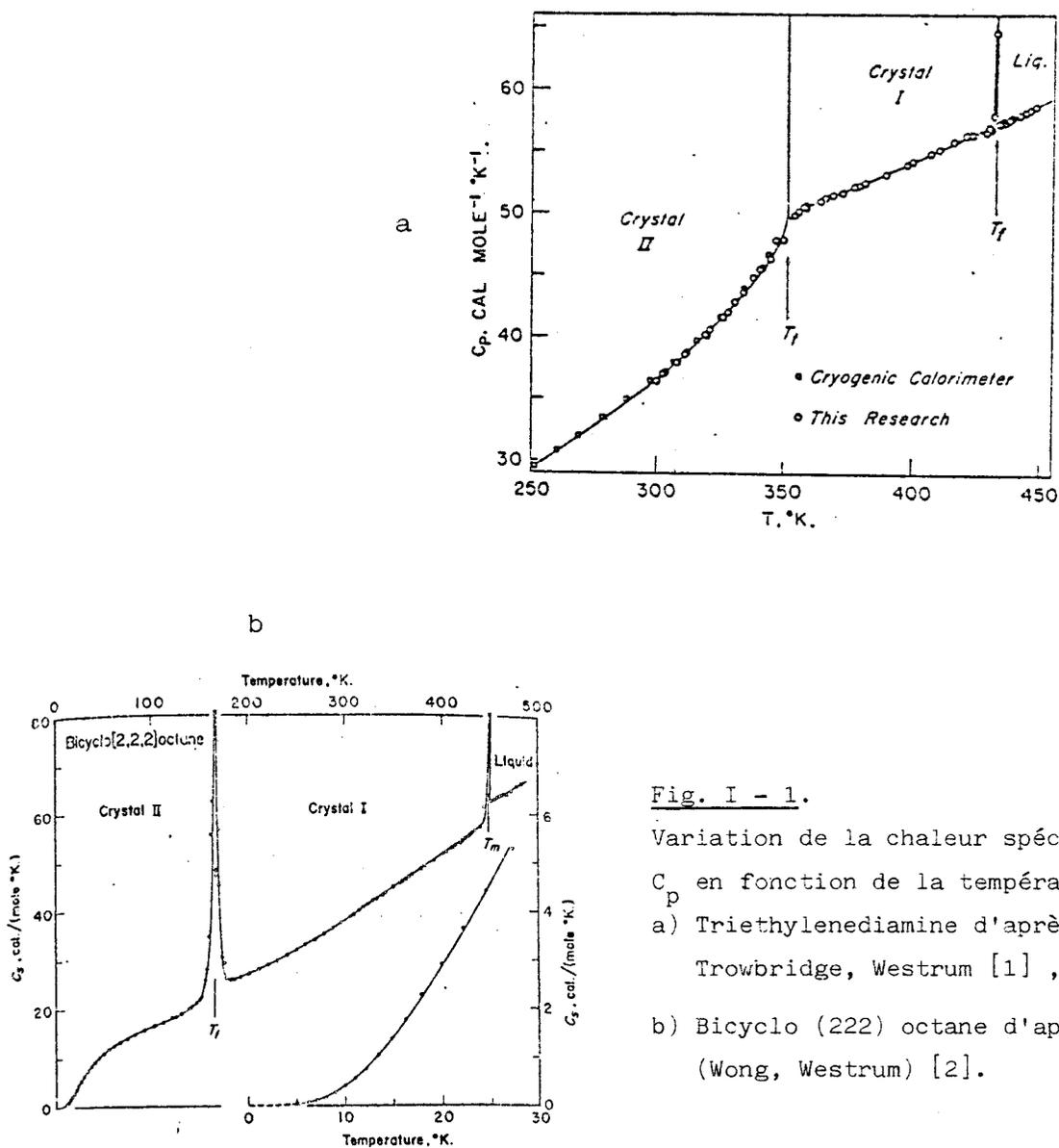


Fig. I - 1.

Variation de la chaleur spécifique C_p en fonction de la température.

a) Triethylenediamine d'après :
Trowbridge, Westrum [1] ,

b) Bicyclo (222) octane d'après :
(Wong, Westrum) [2].

donnée des orientations $(\Omega_1, \dots, \Omega_\eta)$, des η molécules du cristal, elle est réalisée avec la densité de probabilité $P(\Omega_1 \dots \Omega_\eta; t)$. Ω_L est la donnée des trois angles d'Euler qui caractérise l'orientation du repère moléculaire de la $L^{\text{ième}}$ molécule par rapport au repère cristallin.

Jusqu'à présent deux types de phase à désordre orientationnel ont été extensivement étudiés du point de vue de la dynamique des réorientations.

- Les cristaux constitués de molécules ou d'ions linéaires
tels :
 - $\beta - N_2$ (Press, Huller ; 1978) [3]
 - $N_a^+ (CN)^-, K^+(CN^-)$ (Rowe et al. ; 1975) [4] ,
(Fontaine, Pick ; 1979) [5] .

- Les cristaux constitués de molécules ou d'ions tétraédriques
tels :
 - CH_4, CD_4 (Press, Huller ; 1973) [6]
 - CBr_4 (More ; 1982) [7].
 - $C_{10}H_{16}$ (Adamantane) (Damien ; 1978) [8]
 - $(NH_4) Br, (NH_4) Cl$ (Loveluck, Sokoloff, 1973) [9a],
(Yamada et al. ; 1972) [9b].

Dans tous ces cas le désordre est caractérisé par un seul temps de relaxation. Il nous a semblé intéressant de poursuivre l'étude des phases à désordre orientationnel de cristaux moléculaires possédant une symétrie moléculaire intermédiaire de celles précédemment analysées.

Par rapport à la symétrie tétraédrique , cela revient à introduire un terme d'anisotropie dans la symétrie moléculaire. Tout naturellement, les molécules de symétrie ternaire nous ont paru être de bons candidats à ce type de travail étant donné, à la fois leur caractère anisotrope, mais aussi leur assez haute symétrie, ce qui a l'avantage de ne pas compliquer exagérément le problème. Les réorientations des molécules de symétrie ternaire dans une phase à désordre orientationnel sont de deux types :

- Des réorientations de l'axe principal moléculaire (l'axe C_3),
- Des réorientations uniaxiales de la molécule autour de l'axe principal.

Nous verrons par la suite que suivant l'importance de l'encombrement stérique et de son anisotropie résultant de la forme plus ou moins allongée des molécules, ces deux mouvements peuvent être totalement découplés ou mixés.

Parmi l'ensemble des composés de symétrie ternaire, la Triéthylenediamine (T.E.D.A.) présentait un certain nombre de caractéristiques intéressantes. La structure de sa phase basse température est de haute symétrie (hexagonal compact, groupe spatial $P6_3/m$ avec deux molécules par maille), ce qui est relativement peu courant ; ceci joint au fait qu'à la température ambiante la Triéthylenediamine se trouve dans sa phase basse température nous permettait d'espérer que son étude amènerait un certain nombre de réponses quant à la mise en place du désordre d'orientation et de l'existence d'effets prétransitionnels dans ce type de composé. Un certain nombre de données expérimentales ont confirmé ce point de vue : mesures R.M.N. (Smith, 1965) [10], et de diffraction X (Sauvajol, 1980) [11], variations en fonction de la température des fréquences et des largeurs des modes de réseau actifs en diffusion Raman (Sauvajol, 1982) [12]. Pour poursuivre ce travail, des mesures par diffusion cohérente neutronique se sont révélées rapidement indispensables. Malheureusement et malgré de nombreux efforts, la deutériation de la Triéthylenediamine n'a pu être jusqu'alors réalisée et cette étude a été momentanément arrêtée.

Parallèlement à celle-ci, nous avons entrepris l'étude de la dynamique de la phase plastique d'un composé de la même famille : le Bicyclo (222) octane, qui se trouvait être dans sa phase à désordre orientationnel à la température ambiante. L'intérêt était d'avoir ainsi facilement accès aux caractéristiques dynamiques des composés de cette famille, dans leur phase basse température à partir de mesures sur la Triéthylenediamine, et de leur phase plastique grâce aux données du Bicyclo (222) octane (B.C.O.). La phase à désordre orientationnel du B.C.O. se caractérise par une forte délocalisation de la molécule dans le cristal. Il nous a semblé alors intéressant d'opposer à cette dernière étude, celle d'un composé de symétrie ternaire pour lequel au contraire les orientations moléculaires seraient très localisées (type de désordre de Frenkel). Les adamantanes substitués dont les structures des phases plastiques (Amoureux, 1980), [13], de même que les réorientations moléculaires (Bée 1980) [14], avaient été très complètement étudiées au laboratoire, nous ont paru répondre à ce critère. Parmi ceux-ci, le 1-Cyanoadamantane (CN - ADM, $C_{10}H_{15}C \equiv N$) nous a semblé être le meilleur candidat en grande partie à cause de sa forte anisotropie et de la valeur du temps de résidence de l'axe C_3 moléculaire le long de ses directions d'équilibre ($\tau \approx 10^{-7}$ s) qui apparente le désordre de cet axe à un désordre quasi-statique.

Le but de l'étude que nous présentons dans ce mémoire était d'accumuler un assez grand nombre de données expérimentales concernant les phases plastiques du Bicyclo (222) octane et du 1-Cyanoadamantane nous permettant par la suite de modéliser les réponses dynamiques de ces deux systèmes à diverses excitations.

Dans le chapitre II, nous présentons les structures cristallographiques de ces deux phases obtenues à partir des données de diffraction X. Les convergences des affinements suivant les modèles utilisés (modèle de Frenkel, fonctions adaptées à la symétrie) permettent, déjà à ce niveau, de faire apparaître les comportements opposés de ces deux composés.

Nous donnons par la suite (chapitre III) les valeurs des temps de relaxation relatifs aux mouvements d'une molécule dans un potentiel effectif $V(\Omega)$, temps déterminées à partir de mesures de diffusion incohérente quasi élastique neutronique. Sur la base de ces résultats, nous interprétons les spectres de diffusion Raman de haute fréquence (modes internes, chapitre IV). De l'intensité intégrée des raies Raman, nous tirons certains coefficients de la densité de probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$; du profil et de la largeur de ces modes, nous définissons des temps de relaxation comparables à ceux déterminés au chapitre précédent.

Les spectres Raman de basse fréquence de ces deux composés (chapitre V), relatifs aux mouvements des molécules rigides, font apparaître deux comportements différents. En particulier le spectre Raman basse fréquence du 1-Cyanoadamantane se caractérise par une bande inélastique bien définie et large qu'on attribue à la densité d'état des modes de librations, alors qu'il se caractérise par une composante centrale large dans le Bicyclo (222) octane.

Les mesures de diffusion cohérente neutronique du 1-Cyanoadamantane nous ont permis de déterminer les courbes de dispersion des modes acoustiques et optiques (chapitre VI). La structure de la fonction de diffusion relative aux mouvements de rotation de la molécule fait apparaître une bande inélastique large dont la fréquence au centre de zone est voisine de celle obtenue par diffusion Raman et dont la loi de dispersion quasi nulle autorise à considérer ces librations comme des excitations localisées, hypothèse qui a été retenue dans l'interprétation de la forme de cette bande.

La fonction de diffusion met en évidence une composante "élastique" dont la variation avec le vecteur de diffusion \vec{Q} est en rapport avec celle de la diffusion diffuse $S(\vec{Q})$ relative aux réorientations de basse fréquence de l'axe principal ($\nu_{C\equiv N} \simeq 10^6$ Hz). Les variations en fonction de \vec{Q} de cette fonction ont été calculées à l'aide de divers modèles de réorientation (chapitre VII) et on fait ainsi apparaître l'importance des corrélations et la localisation de leurs effets essentiellement le long de l'axe 4 du cristal.

Dans le chapitre VIII, nous concluons sur ce travail, en insistant sur les divers aspects de celui-ci qui devront être développés, en particulier celui concernant la transition de "type vitreux", mise en évidence dans le 1-Cyanoadamantane et dont un certain nombre de mesures préliminaires ont révélé l'intérêt et l'opportunité à être poursuivi sur ce composé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 - Trowbridge J.C., Westrum E.F., 1963, J. Phys. Chem. 67, 2381-2385.
- 2 - Wong W.K., Westrum E.F., 1970, J. Phys. Chem. 74, 1303.
- 3 - Press W., Hiller A., 1978, J. Chem. Phys. 68, 4465-4467.
- 4 - Rowe J.M., Rush J.J., Wagelatos N., Price D.L., Hinks D.G., Susman S., 1975, J. Chem. Phys. 62, 4551.
- 5 - Fontaine D., Pick R.M., 1979, J. Phys. 40, 1105-1121.
- 6 - Press W., 1973, Acta Cryst. A 29, 257-263.
- 7 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'état, Université de Lille I.
- 8 - Damien J.C., Lefebvre J., More M., Hennion B., Currat R. & Fouret R., 1979, J. Phys. C : solid state physics, 11, 4323 - 4340.
- 9a - Loveluck J.M. & Sokoloff J.B., 1973, J. Phys. Chem. Solids 34, 869-884.
- 9b - Yamada N., Shionoya S., Kushida T., 1979, J. Phys. Soc. of Jpn, 32, 6, 1577.
- 10 - Smith G.W., 1965, J. Chem. Phys. 43, 4325.
- 11 - Sauvajol J.L., 1980, J. Phys. C : solid state Physics, 13 L 927-34.
- 12 - Sauvajol J.L., 1982, J. Raman Spectros. 13, 270-275.
- 13 - Amoureux J.P., 1980, Thèse de Doctorat d'état, Université de Lille I
- 14 - Bee M., 1980, Thèse de Doctorat d'état, Université de Lille I.

CHAPITRE II

STRUCTURE DES PHASES À DÉSORDRE ORIENTATIONNEL
DU BICYCLO (222) OCTANE ET DU 1 - CYANOADAMANTANE

CHAPITRE II : STRUCTURE DES PHASES À DÉSORDRE ORIENTATIONNEL DU BICYCLO (222) OCTANE ET DU 1 - CYANOADAMANTANE.

La première étape de ce travail a été de déterminer les structures cristallographiques des phases "plastiques" des deux composés que nous avons choisis d'étudier : le Bicyclo (222) octane et le 1-Cyanoadamantane. C'est une étape indispensable dans toutes interprétations futures d'expériences de dynamique telles que la diffusion Raman ou la diffusion neutronique.

Dans le cas d'un cristal présentant un désordre d'orientation, la structure cristallographique nous renseigne sur la symétrie moyenne du cristal ainsi que sur les orientations d'équilibre que chaque molécule peut occuper localement en un site donné.

C'est à partir de données de diffraction X que les déterminations de ces structures ont été conduites.

Après avoir indiqué dans quelles conditions expérimentales les collections des données de diffraction X ont été réalisées, nous rappellerons les bases du calcul qui conduisent à l'expression générale du facteur de structure d'un cristal présentant un désordre d'orientation et les divers modèles que nous avons utilisés dans les affinements de manière à prendre en compte ce désordre. Nous donnerons alors les résultats relatifs aux phases désordonnées du bicyclo (222) octane et du 1-Cyanoadamantane.

II - 1. Obtention des germes monocristallins.

Tous les échantillons monocristallins ont été fabriqués par le service de cristallogénèse du laboratoire. La plupart de ceux-ci ont été obtenus par sublimation lente et contrôlée dans un capillaire de Lindemann.

Si l'obtention par cette méthode d'un monocristal de 1-Cyanoadamantane à la température ambiante n'a pas posé de réel problème, (fig. II-1.a), la fabrication du Bicyclo (222) octane et surtout sa conservation, se sont révélées beaucoup plus délicates. En effet, ce dernier composé est très volatil et il

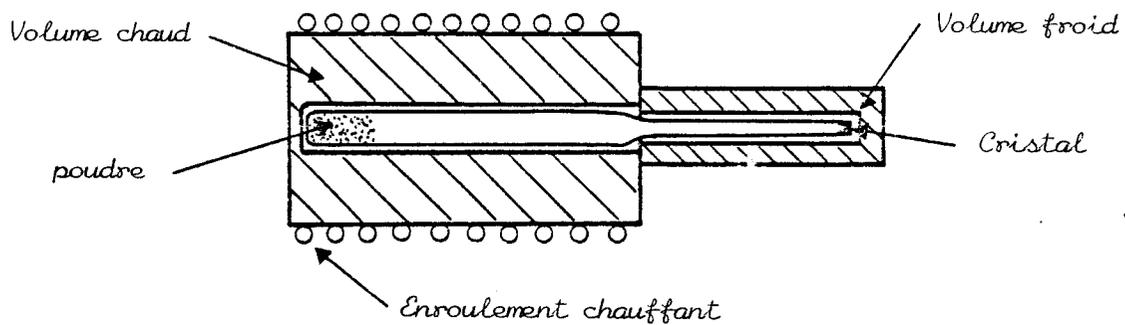


Fig. II - 1.a. : obtention de germes par sublimation à $T = 300 \text{ K}$.

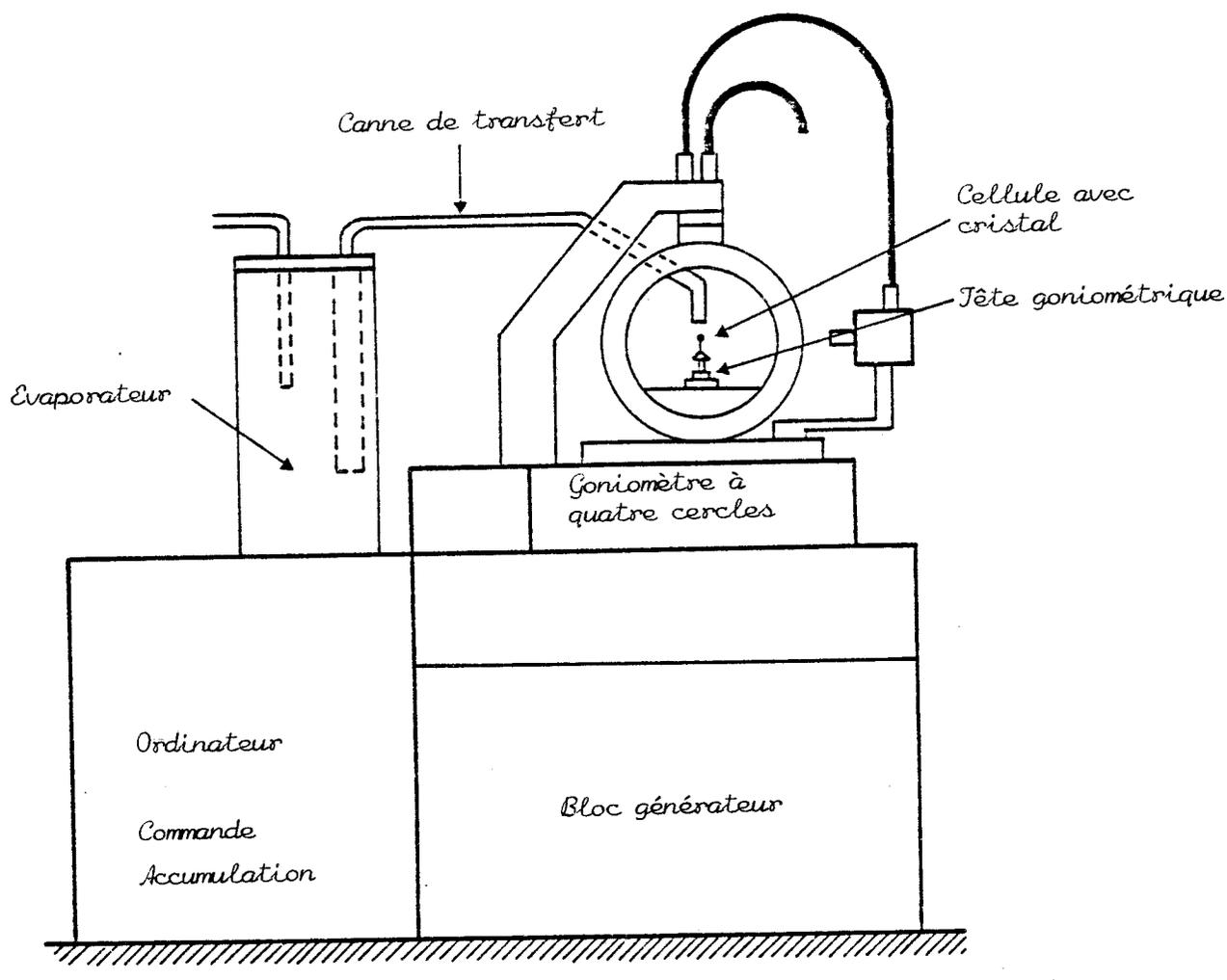


Fig. II - 1.b. Chambre basse température et goniomètre à quatre cercles pour les études en diffraction X.

suffit d'un très faible gradient de température pour que s'amorce la cristallisation. Ainsi la moindre variation de température même minime dans le capillaire engendre une germination au niveau du point froid. Si on ne prend aucune précaution au cours de l'enregistrement des données de diffraction X sur le diffractomètre, les moindres variations de température, relatives aux mouvements du cristal ou aux fluctuations thermiques de la régulation, suffisent à faire migrer le cristal dans le capillaire. Pour remédier à cet effet, le germe de bicyclo (222) octane a d'abord été fabriqué à 273 K, puis une fois mis en place sur le diffractomètre à cette température, celle-ci a été abaissée jusqu'à $T = 265$ K à l'aide d'une soufflette à débit d'azote régulée "Leybold Heraüs" (fig. II - 1.b). Toute migration du germe a pu être ainsi supprimée et les données de diffraction X ont été enregistrées à cette température.

Les monocristaux de gros volume que nous avons utilisés pour les mesures de diffusion Raman et neutronique, que nous décrirons par la suite, ont tous été fabriqués par sublimation à la température ambiante, soit en utilisant un bain d'huile régulé (fig. II - 2.a), soit dans un appareil de croissance de type "Sherwood" (fig. II - 2.b). Les volumes des monocristaux obtenus de cette façon varient de 10 mm^3 à 2 cm^3 .

Enfin toutes les données de diffraction X ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique 4 cercles Philips "PW 1100", utilisant la raie K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur en graphite pyrolytique. L'intensité des raies de diffraction a été enregistrée sur une largeur de 1.5° à la vitesse de 0.3° par minute, en utilisant la technique de balayage en $\theta - 2\theta$. De cette façon 81 réflexions indépendantes ont été mesurées lors de l'enregistrement des données relatif au Bicyclo (222) octane et 112 lors de celui du 1 - Cyanoadamantane. C'est sur la base de ces données que nous avons entrepris les affinements des structures des phases désordonnées de ces deux composés.

Fig. II - 2.a. : Montage à bain d'huile pour une croissance par sublimation de monocristaux.

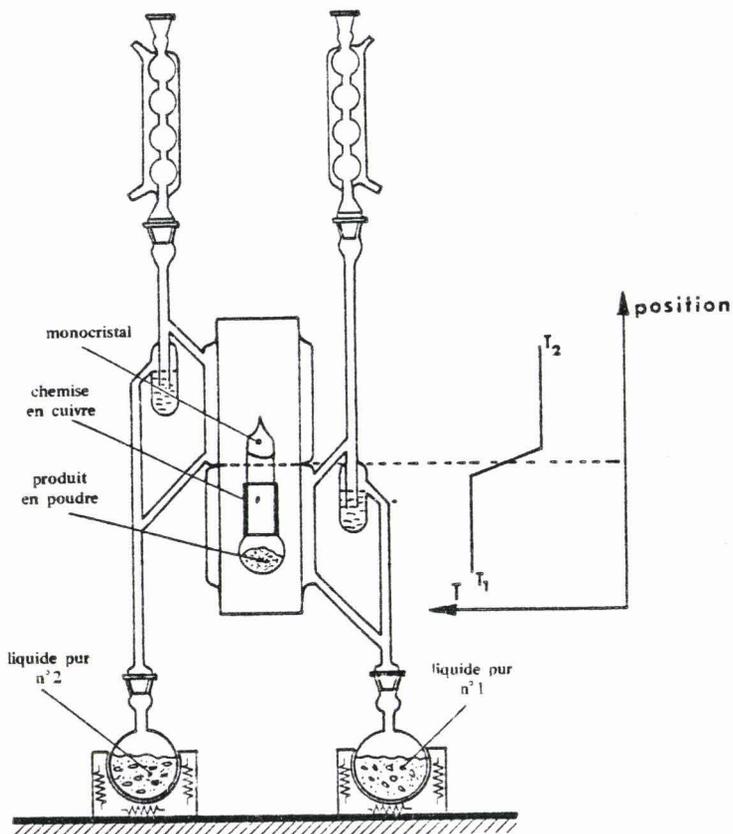
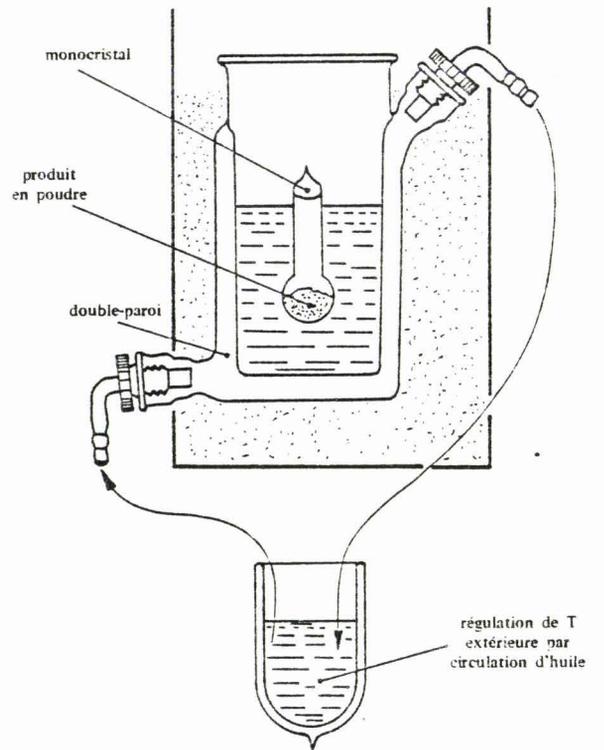


Fig. II - 2.b. :

Appareil de croissance de type "Sherwood".

II - 2. Modèles d'affinements des phases à désordre orientationnel.

Pour les deux phases "plastiques" des composés étudiés, les données cristallographiques nous indiquent que le réseau de chacune d'entre elles est cubique à faces centrées et que compte tenu de la réalisation de la condition

$$F(h,k,l) = F(\bar{k},h,l)$$

trois groupes spatiaux sont autorisés :

$$F.m3m, F\bar{4}3m \text{ et } F432$$

La symétrie moléculaire, dans les deux cas ternaires (D_{3h} pour le bicyclo (222) octane et C_{3v} pour le 1 - Cyanoadamantane), impose la présence d'un désordre d'orientation de manière à rétablir une symétrie moyenne cubique.

Nous allons dans un premier temps rappeler l'expression du facteur de structure du cristal en indiquant tout particulièrement les hypothèses successives que nous serons amenés à considérer dans le calcul de ce facteur pour un composé présentant un désordre d'orientation.

II - 2.1. Facteur de structure.

Nous nous limiterons au cas d'un cristal possédant une molécule par maille primitive (cas des phases que nous étudions). La densité électronique $\rho_k(\vec{r}')$ d'un atome k de la maille s'écrit comme le produit de convolution

$$\rho_k(\vec{r}') = \rho_k^o(\vec{r}') \otimes P_k(\vec{r}') \quad (\text{II} - 1).$$

où $\rho_k^o(\vec{r}')$ est la densité électronique stationnaire de l'atome k et $P_k(\vec{r}')$ la probabilité de trouver cet atome au point \vec{r}' de la $L^{\text{ième}}$ maille. Le facteur de structure de diffraction X s'écrit pour la $L^{\text{ième}}$ maille sous la forme :

$$F_L(\vec{Q}) = \sum_{k \in L} f_k(\vec{Q}) \int P_k(\vec{r}') e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'_{Lk}} d\vec{r}' \quad (\text{II} - 2)$$

où \vec{Q} est le vecteur de diffusion et $f_k(\vec{Q})$ le facteur de diffusion X de l'atome k .

Il ne faut pas perdre de vue que la probabilité $P_k(\vec{r}')$ présente dans une phase à désordre orientationnel, plusieurs maxima engendrés par les rotations moléculaires.

En considérant la molécule comme rigide on peut exprimer la position de l'atome k de la $L^{\text{ième}}$ maille sous la forme :

$$\vec{r}'_{Lk} = \vec{R}_L + \vec{r}_{Lk} = \vec{R}_L + d_k \hat{r}_{Lk} \quad (\text{II} - 3).$$

où \vec{R}_L est la position instantanée du centre de masse de la molécule de la maille L . En faisant apparaître le déplacement de translation d'origine thermique \vec{u}_L du centre de masse et \vec{R}_L^0 sa position d'équilibre, on peut écrire \vec{R}_L comme :

$$\vec{R}_L = \vec{R}_L^0 + \vec{u}_L \quad (\text{II} - 4).$$

d'autre part, d_k est la distance entre l'atome k et le centre de masse de la molécule et \hat{r}_{Lk} un vecteur unitaire qui repère l'orientation de cet atome (Lk) par rapport au trièdre cristallin.

Cette décomposition se traduit dans l'expression de $P_k(\vec{r}')$ de la façon suivante :

$$P_k(\vec{r}') = \int a_L(\vec{R}) b_k^L(\vec{R}/\vec{r}') d\vec{R} \quad (\text{II} - 5).$$

où $a_L(\vec{R})$ est la densité de présence du centre de masse au point \vec{R} et $b_k^L(\vec{R}/\vec{r}')$ la densité de probabilité conditionnelle d'avoir l'atome (Lk) en \vec{r}' quand le centre de masse est en \vec{R} .

Toutes les expressions que nous avons écrites jusqu'ici, ne font appel qu'à quelques hypothèses facilement justifiables dans de nombreux cas. A partir de maintenant, nous allons adopter une simplification majeure du problème qui consiste à ne pas tenir compte du couplage entre les translations et les rotations des molécules. La justification de cette hypothèse pose de

nombreux problèmes. Nous ferons quelques remarques concernant ce couplage à la fin de ce chapitre.

Dans cette hypothèse $b_k^L(\vec{R}/\vec{r}')$ n'est fonction que du rayon vecteur $\vec{r} = \vec{r}' - \vec{R}$ et par application du produit de convolution (II - 2) s'écrit :

$$F_L(\vec{Q}) = \int a_L(\vec{R}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L} d\vec{R} \left(\sum_{k \in L} f_k(\vec{Q}) \right) \int b_k^L(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{Lk}} d\vec{r} \quad (\text{II-6}).$$

le deuxième terme de (II-6) fait intervenir les différentes positions de l'atome k générées par les rotations moléculaires. Ce terme est identique pour toutes les mailles du cristal et on le notera $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$: facteur de structure de rotation

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \sum_{k \in L} f_k(\vec{Q}) \int b_k^L(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k} d\vec{r} \quad (\text{II-7})$$

D'autre part, compte tenu de la symétrie moléculaire il est possible que certains atomes situés sur une même couche (c'est à dire à une même distance du centre de masse) soient équivalents. Dans ce cas, le facteur de structure de rotation $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ s'exprime sous la forme

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \sum_{p=1}^s n_p f_p(\vec{Q}) \int b_p^L(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_p} d\vec{r} \quad (\text{II-8})$$

où p indique les différentes couches d'atomes de la molécule et n_p le nombre d'atomes de chacune de ces couches.

Le premier terme de (II-6) se calcule à partir de la théorie harmonique, ce qui introduit le facteur de Debye Waller de translation :

$$\int a_L(\vec{R}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L} d\vec{R} = e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L^0} \quad (\text{II-9})$$

$\langle u_x^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de translation suivant une direction x du réseau cubique (symétrie isotrope).

Le facteur de structure de la maille L prend alors la forme :

$$F_L(\vec{Q}) = e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L^0} e^{-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \cdot F_{\text{rot}}(\vec{Q}) \quad (\text{II-10})$$

C'est dans le calcul du facteur de structure de rotation $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ qu'intervient les différents modèles de désordre.

Tout d'abord nous développerons le calcul de $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ d'une manière générale à partir des fonctions adaptées à la symétrie (Press, Huller 1963) [1], (Pick, Yvinec 1980) [2]. Nous donnerons par la suite une description détaillée de la limite du présent modèle que constitue le modèle de Frenkel (1935) [3]. Ce dernier modèle est utilisé en début d'affinement pour obtenir une estimation des orientations privilégiées de la molécule.

II - 2.2. Développement de $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ en fonctions adaptées à la symétrie.

La molécule étant supposée rigide, la densité de probabilité $b_p(\vec{r})$ de présence d'un atome de la couche p au point \vec{r} de la maille peut se mettre sous la forme :

$$b_p(\vec{r}) = \frac{\delta(|\vec{r}| - d_p)}{|\vec{r}|^2} b_p(\theta, \phi) \quad (\text{II-11})$$

où $b_p(\theta, \phi)$ est la densité de probabilité d'orientation du vecteur \vec{r}_p dans le repère cristallin. Cette fonction devant respecter la symétrie du site cristallin, elle peut être développée par rapport aux fonctions adaptées à la symétrie du site. Ces fonctions sont maintenant bien connues ; elles ont été tabulées par Bradley et Cracknell (1972) [4]. Dans le cas d'une symétrie du site cubique, ces fonctions sont dénommées "harmoniques cubiques" et elles sont notées usuellement $K_\ell^\lambda(\theta, \phi)$.

Dans cette notation λ représente un indice multiple tel que :

$$\lambda = (\Gamma, n, \mu),$$

- où Γ est le nom de la représentation irréductible du groupe du site suivant laquelle se transforme la fonction $K_\ell^\lambda(\theta, \phi)$,

- où n indique la dimension de cette représentation. Pour une représentation dégénérée on a plusieurs composantes $K_\ell^\lambda(\theta, \phi)$; (1 à n)

- où μ indique enfin le nombre de fois que la représentation irréductible Γ intervient dans la décomposition de l'espace des rotations D_ℓ de dimension $(2\ell + 1)$.

Ces fonctions s'expriment par rapport aux harmoniques sphériques comme :

$$K_\ell^\lambda(\theta, \phi) = \sum_m S_\ell^{\lambda, m} Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (\text{II-12})$$

Avec ces notations la densité de probabilité $b_p(\theta, \phi)$ se met sous la forme :

$$b_p(\theta, \phi) = \sum_{\lambda} \binom{\ell}{\lambda} b_\ell^\lambda(p) K_\ell^\lambda(\theta, \phi) \quad (\text{II-13})$$

A cause de l'invariance de $b_p(\theta, \phi)$ sous les opérations du groupe du site, λ désigne dans II-13 la représentation irréductible totalement symétrique du groupe du site.

En utilisant le développement de Rayleigh de $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_p}$ (Rose 1957) [5],

$$e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_p} = 4\pi \sum_{\lambda} \binom{\ell}{\lambda} (i)^\ell j_\ell(|\vec{Q}|d_p) K_\ell^\lambda(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) K_\ell^{\lambda*}(\theta_p, \phi_p)$$

et en tenant compte des relations d'orthogonalisation des harmoniques cubiques, le facteur de structure de rotation devient :

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \sum_{p=1}^S n_p f_p(\vec{Q}) 4\pi (i)^\ell j_\ell(|\vec{Q}|d_p) b_\ell^\lambda(p) K_\ell^\lambda(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) \quad (\text{II - 15})$$

où $j_\ell(x)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ .

Pour connaître les orientations moléculaires dans le repère cristallin il nous faut connaître les différents coefficients $b_\ell^\lambda(p)$ relatifs aux atomes de la couche p de la molécule. Il est plus commode de décrire globalement l'orientation du trièdre moléculaire par rapport au trièdre cristallin. Pour cela, il nous faut définir une probabilité d'orientation $P_o(\Omega)$ qu'une molécule ait l'orientation spécifiée par la donnée des trois angles d'Euler ($\Omega = \alpha, \beta, \gamma$) (fig. II - 3) qui repèrent l'orientation du système d'axe moléculaire Σ' (mobile) par rapport au système d'axes cristallographiques Σ (fixe)

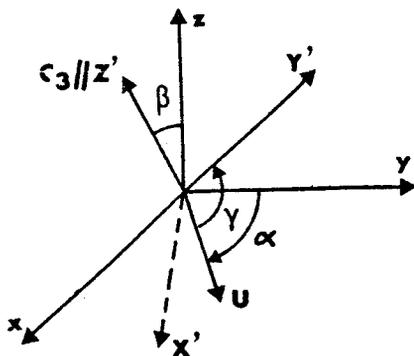


Fig. II-3. Définition des angles d'Euler Ω .
 (x y z) - Σ (fixe)
 (X' Y' Z') - Σ' (mobile)

Cette probabilité peut être reliée au potentiel de rotation effectif $V(\Omega)$ auquel est soumise la molécule (et qui tient compte des corrélations d'orientation) par :

$$P_o(\Omega) = \frac{1}{Z} \exp(-V(\Omega)/kT) \quad (\text{II-16})$$

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-V(\Omega)/kT) d\Omega$$

Avec cette définition la densité de probabilité $b_p(\theta, \phi)$ est écrite en fonction de la probabilité d'orientation $P_o(\Omega)$ comme

$$b_p(\theta, \phi) = \int_{\Omega} P_o(\Omega) C_p(\theta, \phi) d\Omega \quad (\text{II-17})$$

où $C_p(\theta, \phi)$ est la densité de probabilité d'orientation d'un atome de la couche p de la molécule quand celle-ci est dans une orientation donnée. La forme de cette densité de probabilité $C_p(\theta, \phi)$ est aisément calculable.

Pour cela nous devons introduire le développement de la densité de probabilité d'orientation d'un atome de la couche p de la molécule $C_p(\theta', \phi')$ dans le repère moléculaire (repère primé Σ').

Nous définissons des fonctions adaptées à la symétrie moléculaire $M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \phi')$ par :

$$M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \phi') = \sum_{m'} M_{\ell}^{\lambda', m'} Y_{\ell}^{m'}(\theta', \phi') \quad (\text{II-18})$$

$\lambda' = (\Gamma', n', \mu')$, où chaque indice a la même définition relativement au groupe de symétrie moléculaire que l'indice λ par rapport au groupe du site.

D'une manière analogue à II-13, la densité de probabilité $C_p(\theta', \phi')$ peut être développée en fonction des $M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \phi')$

$$C_p(\theta', \phi') = \sum_{\substack{\ell' \\ \lambda'}} C_{\ell'}^{\lambda'}(p) M_{\ell'}^{\lambda'}(\theta', \phi') \quad (\text{II-19})$$

De même l'invariance de $C_p(\theta', \phi')$ sous les opérations du groupe de symétrie moléculaire indique que dans II-19 λ' ne se réfère qu'à la représentation irréductible totalement symétrique du groupe moléculaire.

Ici les coefficients $C_{\ell'}^{\lambda'}(p)$ sont directement connus puisque les atomes étant fixes par rapport au repère Σ' on a :

$$C_p(\theta', \phi') = \delta(\cos \theta' - \cos \theta'_p) \delta(\phi' - \phi'_p) \quad (\text{II-20})$$

$$\text{soit} \quad C_{\ell'}^{\lambda'}(p) = M_{\ell'}^{\lambda', *}(p, \theta'_p, \phi'_p) \quad (\text{II-21})$$

De la même façon que les matrices de Wigner sont les opérateurs de rotation agissant sur les harmoniques sphériques, on peut définir les opérateurs de rotation agissant sur les fonctions adaptées à la symétrie. Ces opérateurs sont appelés "fonctions rotateurs" et ils sont notés $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$.

Avec ces définitions :

$$M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \phi') = \sum_{\lambda} U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \phi) \quad (\text{II-22})$$

En utilisant (II-12) et (II-18), les fonctions rotateurs peuvent s'écrire sous une forme directement accessible au calcul.

$$U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) = \sum_{\substack{m \\ m'}} (S_{\ell}^{\lambda, m})^* (M_{\ell}^{\lambda', m'}) D_{\ell}^{mm'}(\Omega) \quad (\text{II-23})$$

où les $D_{\ell}^{mm'}(\Omega)$ sont les composantes des matrices de Wigner.

Les fonctions $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$ qui sont par construction des fonctions adaptées à la fois à la symétrie du site et à la symétrie de la molécule peuvent servir de base au développement de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ qu'on écrit

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\substack{\ell \\ (\lambda\lambda')}} (2\ell + 1) A_{\ell}^{\lambda\lambda'} U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) \quad (\text{II-24})$$

les coefficients $8\pi^2$ et $(2\ell + 1)$ ont été introduits pour une normalisation de la probabilité d'orientation.

Comme la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ doit être invariante sous l'effet des opérations de symétrie des groupes du site et de la molécule, seuls les rotateurs qui se transforment suivant la représentation irréductible totalement symétrique du groupe moléculaire ($\Gamma' = A_1$) et du groupe du site ($\Gamma = A_{1g}$) apparaissent dans le développement de $P_0(\Omega)$. Par la suite les indices λ^0 et λ'^0 indiqueront que $\Gamma = A_{1g}$ et $\Gamma' = A_1$.

Munis de cette définition de $P_0(\Omega)$, l'application de II-17 compte tenu de II-13 et II-19, nous fournit la relation

$$\begin{aligned} b_{\ell}^{\lambda^0}(\rho) &= \sum_{\lambda'^0} C_{\ell}^{\lambda'^0}(\rho) A_{\ell}^{\lambda^0\lambda'^0} \\ b_{\ell}^{\lambda^0}(\rho) &= \sum_{\lambda'^0} M_{\ell}^{\lambda'^0*}(\theta'_p, \phi'_p) \cdot A_{\ell}^{\lambda^0\lambda'^0} \end{aligned} \quad (\text{II-24})$$

En portant cette expression dans (II-15) le facteur de structure de rotation $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ s'écrit :

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \sum_{p=1}^S n_p f_p(\vec{Q}) 4\pi \sum_{\substack{\ell \\ (\lambda^0 \\ \lambda'^0)}} (i)^{\ell} j_{\ell}(|Q|d_p) C_{\ell}^{\lambda'^0}(\rho) K_{\ell}^{\lambda^0}(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) A_{\ell}^{\lambda^0\lambda'^0} \quad (\text{II-25})$$

nota -

L'expression II-23 permet d'obtenir tous les rotateurs $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$ quelles que soient les représentations irréductibles suivant lesquelles ils se transforment. Nous verrons en particulier que dans les expériences de diffusion Raman et neutronique sont mises en jeu des fonctions de corrélations "rotateur-rotateur" faisant intervenir des symétries autres que A_1, A_{1g} .

Le facteur de structure de rotation $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ apparaît donc comme la moyenne sur toutes les orientations d'une molécule du facteur de structure moléculaire correspondant à une orientation donnée $F(\Omega, \vec{Q})$ tel que :

$$F(\Omega, \vec{Q}) = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}}(\vec{Q}) 4\pi \sum_{(\lambda^0 \lambda^1 \lambda^0)} (i)^\ell f_\ell(|\vec{Q}|d_{\mathbf{p}}) C_\ell^{\lambda^1 0}(\mathbf{p}) K_\ell^{\lambda^0}(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) U_\ell^{\lambda^0 \lambda^1 0}(\Omega) \quad (\text{II-26})$$

et
$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \int_{\Omega} F(\Omega, \vec{Q}) P_0(\Omega) d\Omega$$

L'expression II-25 indique donc qu'à partir des affinements des données de la diffraction X on peut avoir accès aux divers coefficients $A_\ell^{\lambda^0 \lambda^1 0}$ et donc à la forme de la probabilité d'orientation de la molécule $P_0(\Omega)$ dans l'espace direct.

Cette méthode se révèle parfaitement adaptée lorsque les molécules sont fortement délocalisées dans le cristal et lorsque les distances entre les atomes et le centre de masse de la molécule sont relativement faibles, ce qui a pour conséquence de réduire le nombre de coefficients significatifs $A_\ell^{\lambda^0 \lambda^1 0}$ du développement de $P_0(\Omega)$ par le fait : que le mouvement tendant vers un mouvement isotrope cette probabilité tend vers 1, d'autre part, parce que la dépendance en $(|\vec{Q}|d_{\mathbf{p}})$ des fonctions de Bessel sphériques favorise les termes ℓ pour lesquels $(|\vec{Q}|d_{\mathbf{p}})$ est maximum (si $d_{\mathbf{p}}$ est petit, les termes j_ℓ correspondent à des ordres peu élevés en ℓ).

Cette analyse a été déjà utilisée dans le cas de molécule linéaire (Press ; 1978) [6] et tétraédrique (Press, Huller ; 1973) [1], (More ; 1977) [7]. Dans les cas de molécule de symétrie ternaire (D_{3h} , C_{3v}) nous devons commenter un aspect intéressant du développement de $P_0(\Omega)$. En effet, nous pouvons observer que pour $\ell > 4$ il peut exister plusieurs fonctions de symétrie moléculaire se transformant suivant la représentation irréductible totalement symétrique du groupe de symétrie moléculaire.

- si le groupe moléculaire est C_{3v} (1-Cyanoadamantane)

$$M_\ell^{\lambda^1 0}(\theta', \phi') = Y_\ell^0(\theta', \phi') \quad \text{pour} \quad \lambda^1 0 = 1.$$

$$M_{\ell}^{\lambda'0}(\theta', \phi') = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{\ell}^{-3p}(\theta', \phi') + Y_{\ell}^{3p}(\theta', \phi')) \quad \text{pour } \lambda'0 \neq 1$$

et $p = 1, 2 \dots$ tel que $3p \leq \ell$.

- si le groupe moléculaire est D_{3h} (Bicyclo (222) octane).

$$M_{\ell}^{\lambda'0}(\theta', \phi') = Y_{\ell}^0(\theta', \phi') \quad \text{pour } \lambda'0 = 1$$

$$M_{\ell}^{\lambda'0}(\theta', \phi') = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{\ell}^{-6p}(\theta', \phi') + Y_{\ell}^{6p}(\theta', \phi')) \quad \text{pour } \lambda'0 \neq 1$$

et $p = 1, 2 \dots$ tel que $6p \leq \ell$.

L'expression II-23 nous fournit l'expression des fonctions rotateurs dans ces différents cas. En particulier on remarque que les rotateurs $U_{\ell}^{\lambda'01}(\Omega)$ sont dans les deux cas du dessus, équivalents aux harmoniques cubiques $K_{\ell}^1(\theta, \phi)$ avec la correspondance des angles : $\theta = \beta$ et $\phi = \gamma - \pi/2$.

θ, ϕ définissent alors l'orientation de l'axe principal moléculaire, l'axe C_3 . La probabilité $P_0(\Omega)$ se décompose alors en trois termes :

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \left(1 + \sum_{\lambda^0} \binom{2\ell+1}{\lambda^0} A_{\ell}^{\lambda^01} U_{\ell}^{\lambda^01}(\Omega) + \sum_{(\lambda^0 \lambda'0 \neq 1)} \binom{2\ell+1}{\lambda^0} \right.$$

$$\left. A_{\ell}^{\lambda^0 \lambda'0} U_{\ell}^{\lambda^0 \lambda'0}(\Omega) \right) \quad (\text{II-27})$$

La première somme ne prend en compte que les orientations de l'axe C_3 moléculaire, la seconde prend en compte les orientations uniaxiales de la molécule. Une rotation uniaxiale libre correspond à tous les $A_{\ell}^{\lambda^0 \lambda'0} = 0$ pour $\lambda'0 \neq 1$. Une rotation isotrope correspond à tous les $A_{\ell}^{\lambda^0 \lambda'0} = 0$ quelque soit $\lambda'0$.

Enfin, on peut observer à partir des tables de Altman et Cracknell (1965) [4] quels sont les termes en ℓ qui peuvent apparaître dans le développement suivant la symétrie du site (centré ou non centré).

Pour un réseau de symétrie $Fm\bar{3}m$, seuls les termes $l = 0, 2, 4, 6$ sont présents.

Pour un réseau de symétrie ($F\bar{4}3m$, $F432$) les termes l impairs apparaissent dans le développement de $P_0(\Omega)$. Il existe alors une partie imaginaire dans $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$.

II - 2.2. Modèle de Frenkel.

Ce modèle revient à considérer la molécule comme répartie entre diverses orientations d'équilibre de même poids statistique. On peut alors calculer les différents coefficients $A^{\lambda^0\lambda^1_0}$ qui correspondent à ces positions par la relation :

$$A^{\lambda^0\lambda^1_0}_l = U^{\lambda^0\lambda^1_0}_l(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad (\text{II-28})$$

où $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ est la donnée des trois angles d'Euler relative à l'orientation Ω_1 de la molécule.

Quelques valeurs de ces coefficients correspondantes à l'axe C_3 moléculaire le long des directions principales du réseau cubique de symétrie $Fm\bar{3}m$ sont données dans le tableau suivant :

TABEAU II - 1

Valeurs de quelques coefficients $A^{\lambda^0\lambda^1_0}_l$ pour des orientations de Frenkel de l'axe C_3 .

$\begin{array}{c} \lambda^0\lambda^1 \\ \backslash \\ \ell \\ \langle xyz \rangle \end{array}$	11 4	11 6	11 8	11 10	11 12	21 12
$\langle 100 \rangle$	$\frac{\sqrt{21}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\sqrt{33}}{8}$	$\frac{\sqrt{65}}{8 \cdot 6}$	0.6955	0
$\langle 110 \rangle$	$-\frac{\sqrt{21}}{24}$	$-\frac{13\sqrt{2}}{32}$	$\frac{9\sqrt{33}}{128}$	$-\frac{\sqrt{65}}{256\sqrt{6}}$	- 0.12837	- 0.5862
$\langle 111 \rangle$	$-\frac{\sqrt{21}}{9}$	$\frac{4\sqrt{2}}{9}$	$\frac{\sqrt{33}}{27}$	$-\frac{16\sqrt{65}}{81\sqrt{6}}$	0.05485	- 0.4118

Les orientations d'équilibre étant localisées, ceci impose de considérer un développement d'ordre infini pour traduire la fonction de probabilité $P_0(\Omega)$.

Ainsi si le modèle de Frenkel constitue une limite du modèle précédent il est souvent reformulé d'une autre façon en considérant un degré supplémentaire d'approximation qui consiste à introduire phénoménologiquement une libration de la molécule dans chacun de ces puits de potentiel.

Ceci revient à écrire la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ sous la forme

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N G_a(\Omega - \Omega^a) \quad (\text{II-29})$$

Ω^a désigne les différentes orientations de la molécule

G_a prend en compte la libration de la molécule, on admet généralement que la probabilité d'orientation $G_a(\Omega - \Omega^a)$ de la molécule autour d'une orientation d'équilibre Ω^a est Gaussienne.

Dans le cas d'une symétrie moléculaire T_d cette fonction est isotrope, elle s'exprime comme

$$G_a(\theta - \theta^a) = (2\pi \langle \theta^2 \rangle)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(\theta - \theta^a)^2}{2 \langle \theta^2 \rangle}\right) \quad (\text{II-30})$$

où $\langle \theta^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de libration.

Dans le cas de molécules de symétrie ternaire, on peut définir deux amplitudes quadratiques moyennes de libration :

$\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ - qui représente l'amplitude quadratique moyenne de libration perpendiculaire à l'axe C_3 moléculaire.

$\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ - qui représente l'amplitude quadratique moyenne de libration autour de l'axe C_3 moléculaire.

En généralisant alors le calcul de Willis, Pawley (1970) [8] on peut faire apparaître un facteur thermique de libration pour chaque atome k

$$W_{k,a}^{\text{lib}}(\vec{Q}) = -\frac{1}{2} (\vec{Q} \wedge \vec{r}_k^a)^2 \langle \theta_{\perp}^2 \rangle - \frac{1}{2} (\vec{Q} \wedge \vec{r}_k^a)^2 \langle \theta_{\parallel}^2 \rangle \quad (\text{II-31})$$

Comme les librations sont généralement de grande amplitude il est important de prendre en compte le raccourcissement apparent des projections, dans la direction du vecteur \vec{Q} , des distances interatomiques, facteur qui est de la forme (pour une libration isotrope) :

$$e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k^a} (1 - \langle \theta^2 \rangle) \quad (\text{II-32})$$

Dans ce modèle, le facteur de structure de rotation s'écrit donc

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \sum_{k \in \text{mol.}} \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N f_k(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k^a} (1 - \langle \theta^2 \rangle) e^{-w_{k,a}^{\text{lib}}(\vec{Q})} \quad (\text{II-33})$$

\vec{r}_k^a est le vecteur position de l'atome k par rapport au centre de masse quand la molécule possède l'orientation Ω^a .

L'affinement des données de diffraction X par ce modèle nous fournit les positions d'équilibre de la molécule et les facteurs thermiques de translation $\langle u_x^2 \rangle$ et de libration $\langle \theta_{//}^2 \rangle$; $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$. Comme nous l'avons déjà signalé ce modèle est toujours utilisé dans une première approche de la structure des phases à désordre orientationnel.

Les modèles de désordre que nous venons de décrire ont été utilisés pour déterminer les structures des phases à désordre orientationnel du Bicyclo (222) octane et du 1-Cyanoadamantane. Les détails des calculs, sont donnés dans ces deux cas dans les publications AI et AII en annexe de ce chapitre. Nous allons ici nous contenter de rappeler les principaux résultats obtenus.

II - 3. Résultats.

II-3.a. Structure de la phase haute température du Bicyclo (222) octane [I]

Cette structure a été résolue à la température de 265 K. Le groupe spatial du cristal moyen est $Fm \ 3m$ avec 4 molécules par maille élémentaire

L'affinement à l'aide du modèle de Frenkel (coefficient de mérite pondéré $R_w = 14 \%$) indique des maximums de probabilité correspondants :

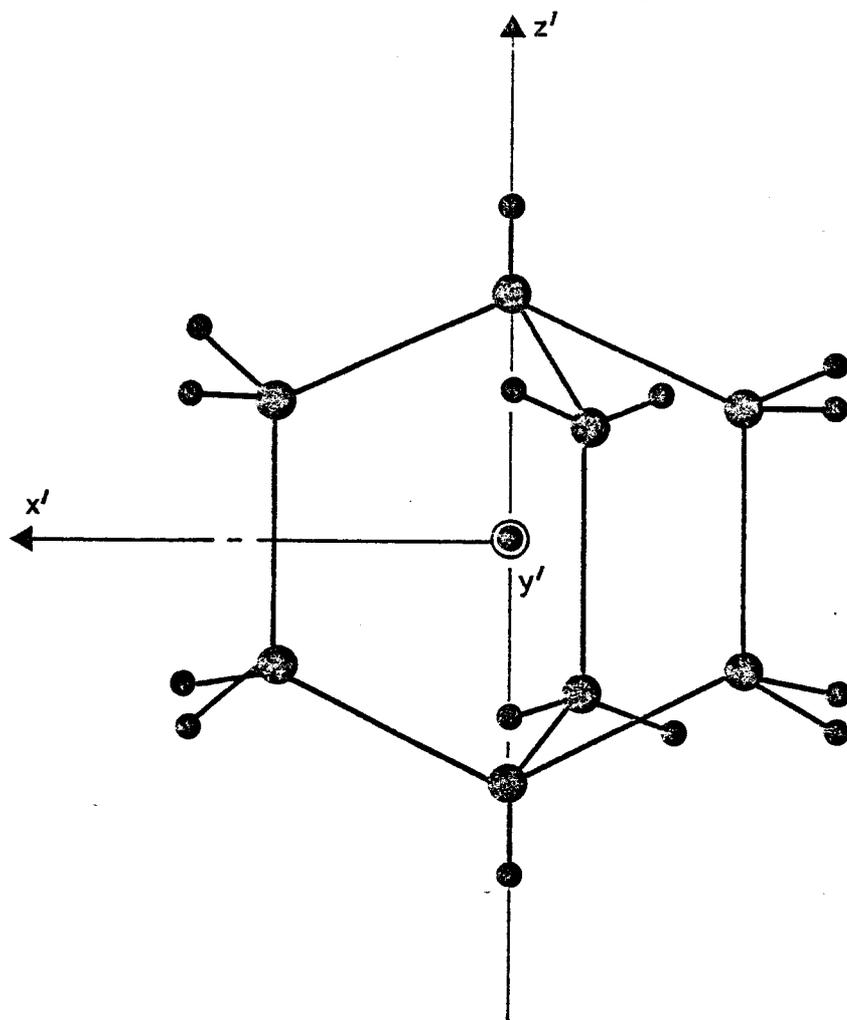


Fig. II-4.a. :
Molécule du Bicyclo (222)
octane.

- à l'axe C_3 moléculaire aligné suivant les directions $\langle 111 \rangle$ du cube,
- à deux positions d'équilibre de la molécule autour de chaque direction $\langle 111 \rangle$ se déduisant l'une de l'autre par une rotation uniaxiale d'un angle de 60° (fig. II - 4.b).

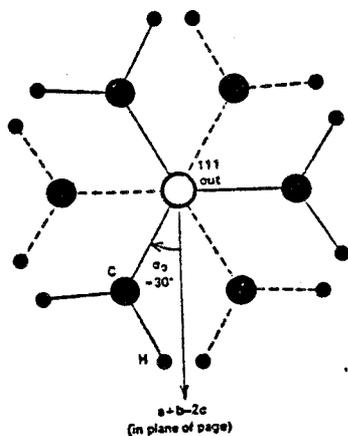


Fig. II-4.b. :
Orientation uniaxiale du
Bicyclo (222) octane.

BHS
LILLE

Toutefois la valeur de l'amplitude de libration uniaxiale $(\langle \theta_{//}^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} \simeq 18^\circ$ confère à la probabilité uniaxiale une valeur quasi constante.

Le mauvais coefficient de mérite obtenu dans ce cas, suggère en plus de la remarque précédente de réaliser un affinement à l'aide du développement de $P_0(\Omega)$ en fonctions adaptées à la symétrie. On obtient ainsi le jeu de paramètres suivants :

R_W	U_x^2	A_4^{11}	A_6^{11}	A_8^{11}
5 %	0.083 \AA^2 (0.003)	-0.39 (0.02)	0.34 (0.08)	0.07 0.01

La forme de la fonction $P_0(\Omega)$ évaluée à l'aide de ces coefficients montre bien l'existence de maxima quand l'axe C_3 moléculaire se trouve le long de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube (fig. II-4.c). D'autre part, la largeur angulaire de cette fonction correspond à une assez forte délocalisation de la molécule, délocalisation mise aussi en évidence par la bonne convergence de l'affinement à l'aide d'un nombre restreint de paramètres ($l = 4, 6, 8$).

D'autre part les coefficients $A_l^{\lambda \circ \lambda \circ} \neq 1$ sont très faibles et mal définis ce qui suggère effectivement une rotation uniaxiale de la molécule quasi libre, résultat que laissait prévoir l'affinement par le modèle de Frenkel.

Il ressort de ces résultats, que le développement de $P_0(\Omega)$ en fonctions adaptées à la symétrie, est très efficace dans la résolution de cette structure.

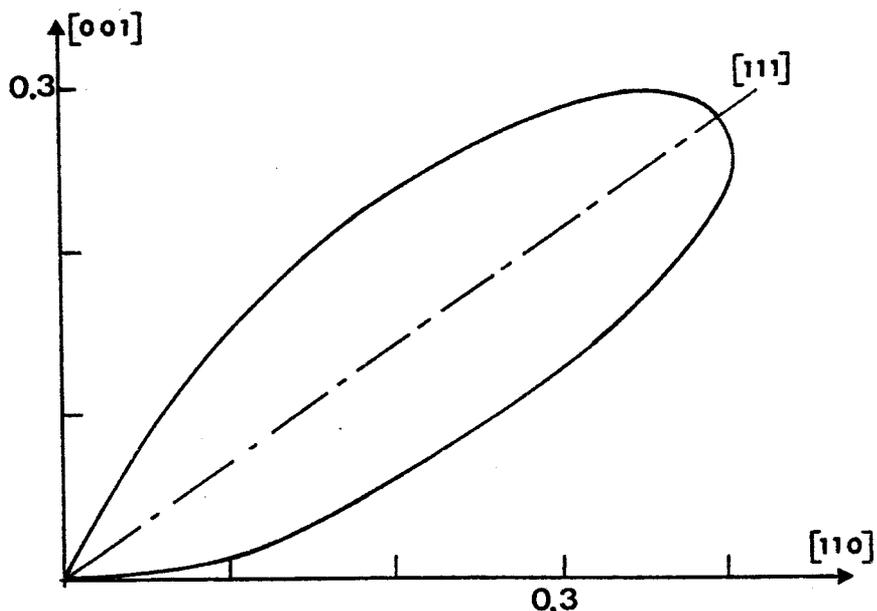


Fig. II-4.c.

Probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ de l'axe C_3 moléculaire du B.C.O.

II - 3.b. Structure de la phase haute température du 1-Cyanoadamantane [II]

Un affinement à l'aide d'un modèle de Frenkel par J.P. Amoureux et M. Bée (1979) [9] fournit avec un coefficient de mérite $R_W \simeq 8\%$, la description suivante de la structure à $T = 295$ K.

- le groupe spatial est Fm $3m$ avec $Z = 4$.
- l'axe C_3 moléculaire est aligné le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube, l'amplitude de la libration ($\langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$) étant de 3° .
- autour de chaque direction $\langle 100 \rangle$ la molécule possède 12 orientations (4 discernables (figure II-5.b)) se correspondant par des rotations de 30° .

L'amplitude de libration ($\langle \theta_{//}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$) étant de 10° , la probabilité d'orientation uniaxiale qu'on peut écrire :

$$P(\theta_{//}) = \frac{1}{12} \sum_{a=1}^{12} \left(\frac{1}{2\pi \langle \theta_{//}^2 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(- \frac{(\theta_{//} - \theta_{//}^a)^2}{2 \langle \theta_{//}^2 \rangle} \right) \quad (\text{II-34})$$

présente une variation en fonction de $\theta_{//}$ relativement "douce" (fig. II-5.c).

- Enfin, il faut souligner que la convergence de l'affinement de cette structure impose de placer le centre de gravité G de la molécule en dehors du centre de gravité de la molécule moyenne O (site cristallin). Ce résultat nous paraît être une conséquence d'un couplage translation - rotation existant dans la phase désordonnée du 1-Cyanoadamantane et dont nous donnerons quelques caractéristiques dans le paragraphe suivant.

Le développement de $P_O(\Omega)$ en fonctions adaptées à la symétrie, ne converge qu'à condition de considérer un nombre important de terme $k \leq 12$ et fournit les paramètres suivants :

R_W	U_x^2	A_4^{11}	A_6^{11}	A_8^{11}	A_{10}^{11}	A_{12}^{11}	A_{12}^{21}
15 %	$.073 \text{ \AA}^2$ (.007)	.57 (.06)	.24 (.03)	.54 (.05)	.23 (.05)	.48 (.05)	-.08 (.04)

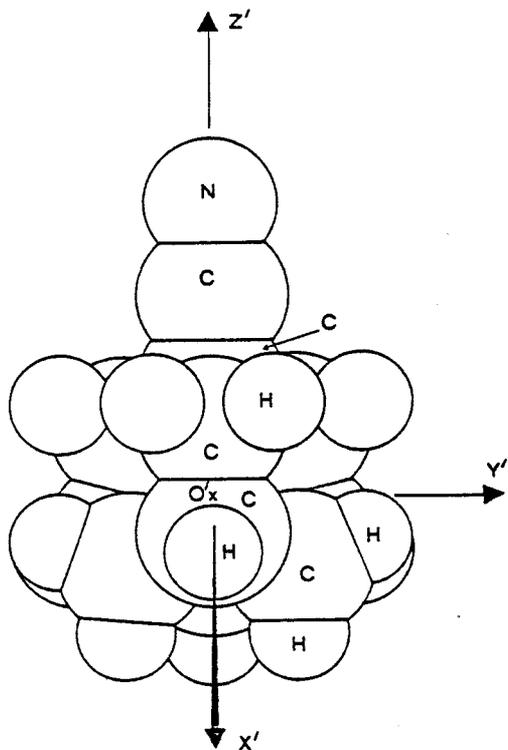


Fig. II-5.a. :
Molécule de 1-Cyanoadamantane

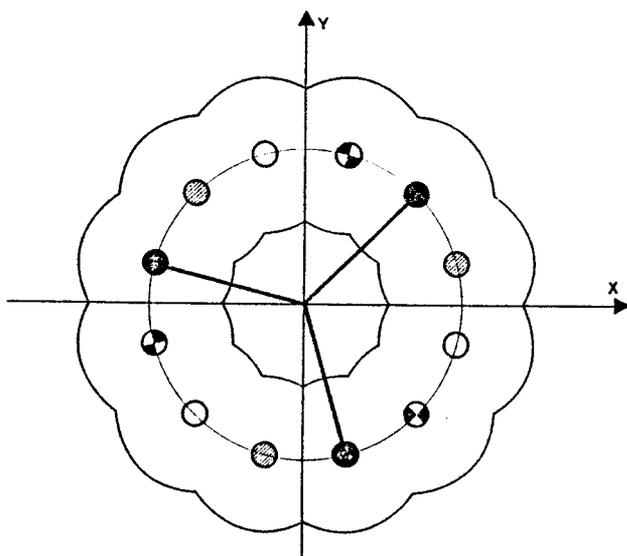


Fig. II-5.b. :
Orientation uniaxiale.

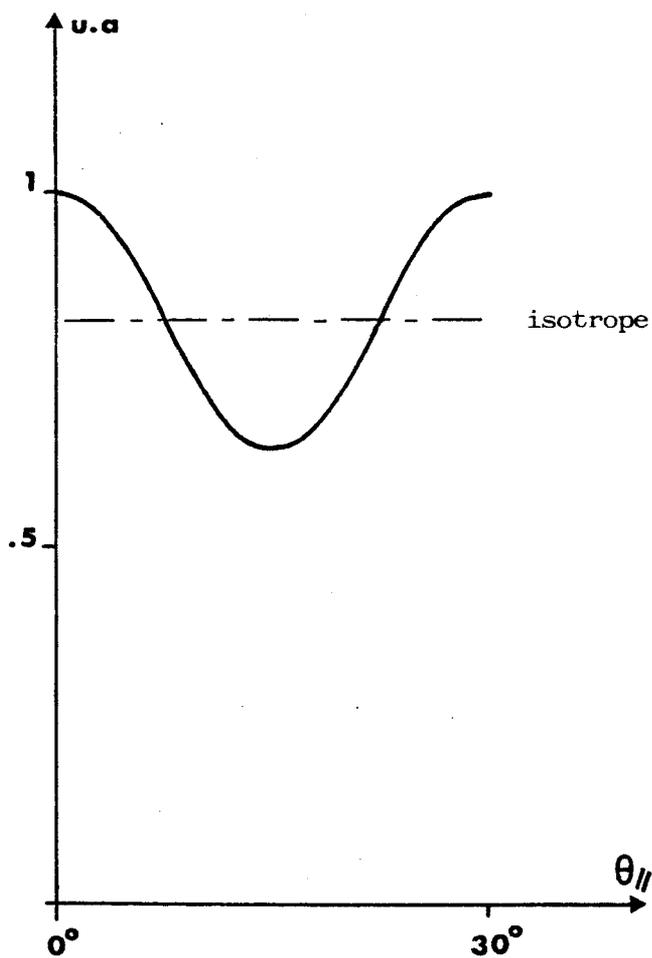


Fig. II-5.c. :
Probabilité d'orientation
uniaxiale $P(\theta_{//})$.



Ces résultats montrent que l'axe C_3 moléculaire est aligné le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube (fig. II-5d).

D'autre part tous les coefficients $A_l^{\lambda^0 \lambda^{10}} \neq 1$ étant faibles et mal définis, cela montre que la rotation moléculaire uniaxiale est fortement délocalisée. On constate toutefois que le 1-Cyanoadamantane se prête assez mal à un affinement à l'aide du développement de $P_0(\Omega)$ en fonction adaptées à la symétrie et cela à cause de la forte localisation du dipole $C \equiv N$ le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube.

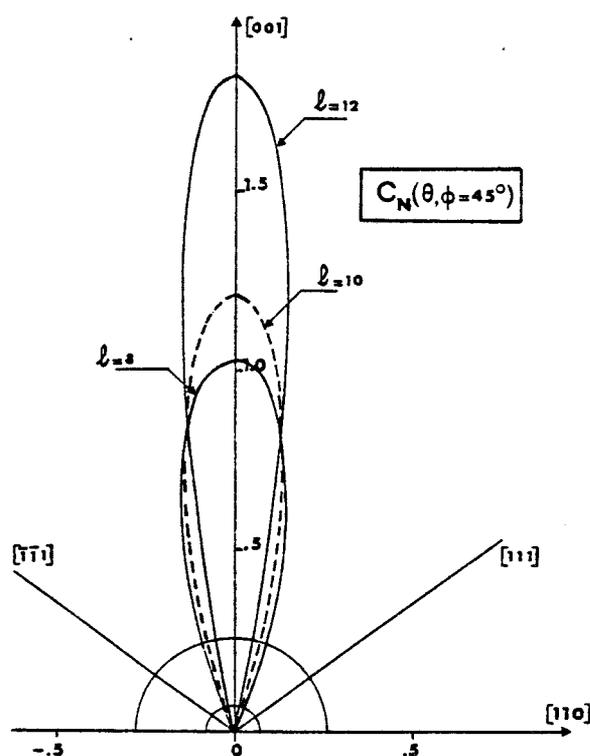


Fig. II-5.d. :

Orientation de l'axe C_3 moléculaire du 1-Cyanoadamantane.

II - 4. Notes concernant le couplage translation - rotation.

Dans les cristaux présentant un fort encombrement stérique, les orientations moléculaires ne peuvent avoir lieu, que moyennant un déplacement des molécules voisines. C'est ce processus dynamique que l'on appelle le couplage translation-rotation. Par exemple, comme le suggère la figure II-6, le basculement de l'axe C_3 moléculaire du 1-Cyanoadamantane entre deux orientations n'est réalisable qu'à cette condition.

En général, ces processus conduisent, dans les affinements des structures par la méthode du développement de la probabilité d'orientation en fonction adaptée à la symétrie, à une valeur de l'amplitude quadratique moyenne de trans-

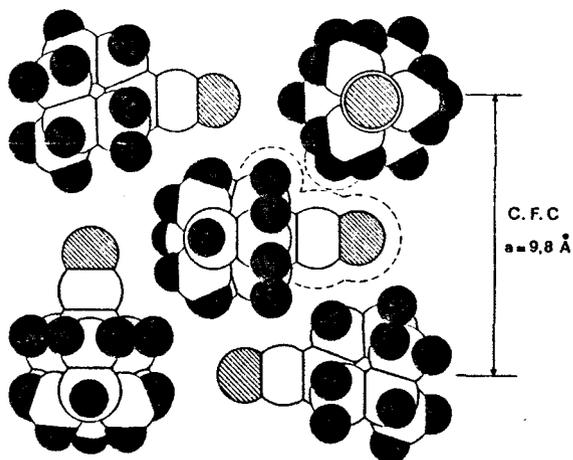


Fig. II-6. Exemple de packing dans le plan [100] du
1 - Cyanoadamantane.

l'importance (CBr₄ par exemple $\langle u_x^2 \rangle = 0.187 \text{ \AA}^2$) et à une mauvaise définition des paramètres $A_{\lambda}^{\lambda' \lambda''}$.

Parmi les composés moléculaires de symétrie ternaire que nous avons étudiés, ce sont les adamantanes substitués qui présentent le plus fort encombrement stérique, celui-ci étant fonction de la taille du substituant (atome de chlore, groupement $C \equiv N$ etc...).

L'affinement de la structure du 1-Cyanoadamantane ne converge que pour des ordres élevés de ℓ , d'autre part la fréquence de réorientation de l'axe C_3 moléculaire est de basse fréquence ($\approx 10^5$ Hz à $T = 300$ K) ce qui permet de traiter ce désordre comme quasi-statique. Dans ce cas, l'effet de couplage translation - rotation peut être rendu en introduisant dans les affinements à l'aide du modèle de Frenkel un paramètre d'excentrement \vec{e} indiquant la position du centre de gravité de la molécule par rapport au centre du site. Du fait de la symétrie moléculaire et de la localisation de cet axe, cet excentrement se réalise le long de la direction d'équilibre, la direction $\langle 100 \rangle$.

Le facteur de structure de rotation est alors calculé en ajoutant un paramètre supplémentaire : l'amplitude de l'excentrement. Chaque position d'un atome k de la molécule dans sa $i^{\text{ème}}$ orientation s'écrit alors :

$$\vec{r}_k^a + e \cdot \vec{z} \quad (\text{II-35})$$

\vec{z} est un vecteur unitaire le long de la direction $\langle 100 \rangle$.

Les affinements du 1-Cyanoadamantane convergent alors beaucoup plus rapidement, ils fournissent comme amplitude de cet excentrement :

$$e = 0.56 \text{ \AA}$$

soit une valeur bien supérieure à $(\langle u_x^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} \simeq 0.26 \text{ \AA}$, ce qui implique une forte distortion du réseau au cours de la réorientation.

On aurait pu envisager de traiter ce couplage par les méthodes classiques de T, L, S (Shoemaker, Trueblood, 1968) [10]. Toutefois dans ce cas le nombre de paramètres est trop important (15) pour pouvoir espérer les définir correctement compte tenu du nombre de raies de diffraction d'intensités significatives.

Dans le cadre d'un développement du facteur de structure de rotation en fonctions adaptées à la symétrie, plusieurs auteurs (Press et al., 1979) [10], (More, 1982) [11] ont pris en compte le couplage translation - rotation. Deux approches parallèles ont été menées.

Celle de More (1982) [11] qui consiste à prendre la moyenne du terme

$$\langle e^{+i\vec{Q} \cdot \vec{u}_L} e^{+i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{lk}} \rangle \quad (\text{II-36})$$

à l'aide de l'opérateur densité ρ tel que

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H_T) \exp(-\beta H_R) \exp(-\beta H_{TR}) \quad (\text{II-37})$$

le potentiel de couplage H_{TR} pouvant se mettre sous une forme mixte

$$H_{TR} = \sum_L \vec{J}(\Omega_L) \cdot \vec{u}_L \quad (\text{II-38})$$

$\vec{J}(\Omega_L)$ étant la force agissant sur la molécule L quand celle-ci est déplacée élastiquement de \vec{u}_L .

La deuxième de Press et de ces collaborateurs (1979) [10] qui consiste à développer la probabilité d'orientation conditionnelle $b_k(\vec{R}/\vec{r}')$ en fonction de \vec{u}_L :

$$b_k(\vec{R}/\vec{r}') = b_k(R_L^0 / r_{Lk}') + (b_k^{(1)}(\vec{R}/\vec{r}'))_{\text{equi.}} \vec{u}_L + \frac{1}{2} \cdot b_k^{(2)}(\vec{R}/\vec{r}')_{\text{equi.}} \vec{u}_L \vec{u}_L \quad (\text{II-39})$$

Ces deux méthodes conduisent à introduire dans les affinements, en plus des termes $A^{\lambda^0 \lambda^1 0}$ d'autres coefficients $C^{\lambda \lambda^1 0}$ où λ n'indique plus cette fois la représentation irréductible totalement symétrique du groupe du site mais d'autres autorisées par symétrie du fait du couplage (par exemple terme du 1er ordre, $\lambda = F_{1u}$).

Cette méthode s'est révélée très adaptée dans le cas du CBr_4 . On aurait pu l'envisager pour traiter la structure de 1-Cyanoadamantane. Toutefois elle exige du fait de l'ordre élevé en l du développement, d'affiner un grand nombre de coefficients $C_l^{\lambda \lambda^1 0}$, et ainsi compte tenu du nombre peu élevé d'intensités significatives une telle analyse n'a pas été entreprise.

The crystal structure of phase I of bicyclo (2.2.2) octane at 265 K

J L Sauvajol and J P Amoureux

Laboratoire de Physique des solides, Équipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires, Associée au CNRS (No 465), Université de Lille I., 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France

Received 2 May 1980

Abstract. Single crystal x-ray diffraction data were collected and interpreted for the plastic phase of bicyclo (2.2.2) octane [$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$] at $T = 265$ K. In order to determine the structure of this phase, several refinement procedures are tried: Frenkel models (jump model and free rotation around threefold axes), decomposition of the orientational probability of molecules on symmetry-adapted functions. The best fit ($R_w = 4.7\%$) is obtained with the last model. The maximum of the orientational probability occurs when the threefold molecular and crystal axes are coincident. Around each (111) direction the molecular rotation is a 'quasi' free rotation.

1. Introduction

Bicyclo (2.2.2) octane ($\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$ known as BCO) is a globular cage-like molecule with $\bar{6}m2$ symmetry (figure 1). The high-temperature phase of BCO (above $T_c = 164.25$ K) is 'plastic' with the orientationally-disordered molecules. The low-temperature phase studied by Bruesh (1966) by x-ray powder diffraction is hexagonal. The 'plastic' phases of other similar compounds have been studied previously.

(i) Triethylenediamine ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) by x-ray powder diffraction (Nimmo and Lucas 1976). The space group is $Fm\bar{3}m$ with $Z = 4$. The best fit between calculated and observed intensities are obtained when the molecules at each lattice site undergo hindered reorientations between eight equally-weighted orientations, all centred on the site with coincident threefold molecular and crystal axes. Around each (111) direction there are two orientations separated by a 60° rotation about that direction.

(ii) Quinuclidine ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$) by single-crystal x-ray diffraction (Fourme 1979). The molecule symmetry is $3m$, the space group $Fm\bar{3}m$ with $Z = 4$ ($a = 8.913$ Å). A Frenkel model (Frenkel 1935) is adopted in the refinement procedure. The author assumes the threefold molecular and crystal axes do not coincide. There are 24 possible orientations for each molecule. The weighted reliability factor for this model is $R_w = 4.5\%$. We note that the weighted reliability factor corresponding to free isotropic rotation is only $R_w = 15\%$.

In this paper, to determine the structure of the 'high'-temperature phase of BCO, we will try several refinement procedures: Frenkel model (§ 3.1) with: free uniaxial rotation about threefold molecular axis (§ 3.1.2), and decomposition of the orientational

average density of the atoms on symmetry-adapted functions (§ 3.2). We will see the best fit is obtained for the last model with a quick convergence of the orientational average density development, a characteristic of a strong 'plastic' nature in this phase.

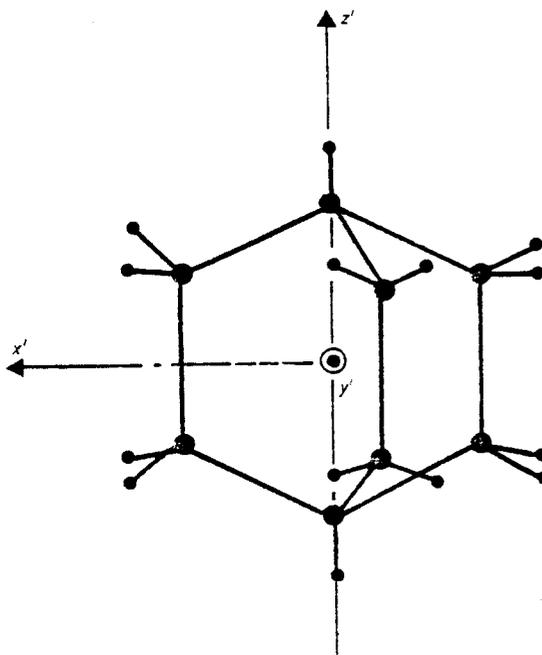


Figure 1. Molecular symmetry and molecular coordinate system.

2. Experimental procedure

Measurements were made at $T = 265$ K using an automatic x-ray diffractometer (Philips PW 1110) with Mo $K\alpha$ radiation. The sample was grown by slow sublimation in a Lindemann glass capillary ($\Phi = 0.5$ mm). We carried out the measurements at $T = 265$ K to avoid the migration of the crystal in the glass capillary. Eighty-one independent reflections were collected using a θ - 2θ scan with a minimum speed of $0.3^\circ/\text{min}$ and a fixed scan width of 1.5° (table 1). For bicyclo (2.2.2) octane the system is face centred cubic with $a = 9.100(5)$ Å and $Z = 4$. The non-extinction rules $h + k, k + l, (l + h) = 2n$ and the conditions $F(h, k, l) = F(\bar{k}, h, l)$ have been observed. With these conditions, three space groups are allowed: $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$ and $F432$.

We will assume the space group is $Fm\bar{3}m$, in agreement with the results of Nimmo and Lucas for the high-temperature phase of triethylenediamine and will demonstrate the validity of this hypothesis when we use the third model.

Table 1.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{cal}	σ	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _{obs}	<i>F</i> _{cal}	σ
0	0	2	1230	1294	24.6	4	4	4	8.9	11	4
0	0	4	322	330	6.5	4	4	8	8.9	5.9	7
0	0	6	110.4	114	2.2	4	4	10	8.4	10	7
0	0	8	66.5	63.6	1.8	4	4	12	5	3	8
0	0	10	9.6	2.4	6.1	4	6	6	25	19.2	2.9
0	0	12	10	4.3	6.1	4	6	8	10.4	6.5	6.5
0	0	14	4.5	2.4	9	4	6	10	5.6	3.6	8.2
0	2	4	166.1	165	3.3	4	8	8	5.3	3.3	8
0	2	6	13.2	9.2	4.1	6	6	6	10.1	17.5	8.3
0	2	8	22.8	29.7	4.9	6	6	8	5.5	3.7	7
0	2	10	1.4	9.8	7.3	6	6	10	5.6	1.2	8.2
0	2	12	9.6	3.6	8.4	1	1	1	1557	1570	30
0	2	14	7.2	1.7	8.7	1	1	3	287.9	288	2.1
0	4	4	104.7	103	2.1	1	1	5	138.4	141	3.2
0	4	6	101.8	103	2.1	1	1	7	40.8	39.6	1.8
0	4	8	9.7	6.7	3.4	1	1	9	30.3	38.8	2.8
0	4	12	6.6	2.9	7.7	1	3	3	215.6	212	4.3
0	6	6	53.1	52.7	2	1	3	5	41.7	42.5	1.3
0	6	8	4.2	5.3	8	1	3	7	32.4	25.6	3.7
0	6	10	4	1.4	8	1	3	9	7.6	8.5	8.9
0	8	8	3.2	11.3	7.6	1	5	5	112.9	117	2.3
2	2	2	475.5	456	9.5	1	5	7	32.3	29.7	3.1
2	2	4	191.6	185	3.8	1	5	9	4.7	0.5	7
2	2	6	21.1	16.4	3	1	7	7	10	8.4	7.8
2	2	8	8.3	15	10	1	7	9	8.2	6.3	4
2	2	10	4.1	4	7.5	1	9	9	14.5	3.8	4.4
2	2	12	2.6	2.3	8.6	3	3	3	225.9	221	4.5
2	2	14	5.2	1.3	5.2	3	3	5	12	6.8	6.5
2	4	4	9.1	0.2	5.2	3	3	7	15.8	11	4.2
2	4	6	52.8	54	1.8	3	3	9	3	15	7.8
2	4	8	5.9	0.7	8.4	3	5	5	25.5	21.5	4
2	4	10	1.6	0.8	7.4	3	5	7	11.7	5	8
2	4	12	9.8	0.4	8.6	3	5	9	6.6	3	3
2	6	6	14.5	18.9	6.8	3	7	7	15.4	12.2	3.6
2	6	8	10.3	7.2	7.3	3	7	9	8.6	22.4	7
2	6	10	5.9	3.1	8.8	5	5	5	18.9	22.5	4.7
2	8	8	8.4	8.2	6	5	5	7	20.4	17.1	3
						5	5	9	5	2.5	7.7
						5	7	7	4.5	8.7	4.5
						5	7	9	5.6	0.3	8.1
						5	9	9	11.4	0.4	9
						7	7	7	7.7	4	4.2

3. Analysis of the data

3.1. Frenkel models

We use two Frenkel models.

3.1.1. Jump model. We assume a molecule to be located at the origin and lying along the (111) direction. As required by space-group considerations the molecule on each



lattice site is taken as being disordered between orientations in each of the four threefold cubic axes and also between positions around the threefold axes. It is necessary to move the molecule around the threefold axis, in 3° steps, to determine these last positions. In our refinement procedure we define: one Debye–Waller factor for isotropic translations $\langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$, two Debye–Waller factors $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ and $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ that describe the molecular librations parallel and perpendicular to the threefold axis respectively. The refinement procedure has been developed by Amoureux and Bee (1979). The best fit ($R_w = 8\%$) is obtained when the angle between the $0x'$ axis (figure 1) and the vector $a + b - 2c$ is equal to 180° . The space group being $Fm\bar{3}m$, the molecule has eight orientations at each lattice site (two orientations around each threefold axis). The values of the other refinement parameters are:

$$\begin{aligned} \langle u_x^2 \rangle &= 0.083 \pm 0.001 \text{ \AA}^2 \\ \langle \theta_{\parallel}^2 \rangle &= 0.100 \pm 0.005 \text{ (rad)}^2 & \langle \theta_{\parallel}^2 \rangle^{1/2} &\neq 18^\circ \\ \langle \theta_{\perp}^2 \rangle &= 0.043 \pm 0.002 \text{ (rad)}^2 & \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} &\neq 11^\circ. \end{aligned}$$

The equilibrium positions are identical to those of triethylenediamine (Nimmo and Lucas 1976). The results show: large librational amplitude parallel and perpendicular to the threefold axis; a strong anisotropy of the molecular librations. In particular the large librational amplitude around the threefold axis and the molecular symmetry suggests the use of a model with free uniaxial rotation around the threefold axis.

3.1.2. Frenkel model with free uniaxial rotation. We assumed that the molecules can perform a free uniaxial rotation around the threefold axis and reorientations between the threefold crystal axis. By symmetry considerations, one can see this model is only consistent with the space group $Fm\bar{3}m$. In the refinement procedure we introduced the scattering function for atoms freely rotating about an axis:

$$f(X) \exp(2\pi i M_0 \cdot X) J_0(2\pi r) \quad (1)$$

$f(X)$ is the atomic scattering factor

$$X = ha^* + kb^* + lc^*$$

where M_0 is the projection of the positional vector of the atom on the axes of free uniaxial rotation, t is the distance in reciprocal space from hkl to an axis through the origin parallel to the axis of rotation, r is the distance between the atom and the axis of rotation and J_0 is the zero-order cylindrical Bessel function.

With this assumption we obtain in our refinement procedure

$$\begin{aligned} R_w &= 13.7\% \\ \langle u_x^2 \rangle &= 0.100 \pm 0.005 \text{ (\AA)}^2 \\ \langle \theta_{\perp}^2 \rangle &= 0.0250 \pm 0.003 \text{ (rad)}^2 & \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} &\neq 9^\circ. \end{aligned}$$

The value of the reliability factor and the coherency with the jump model results justify the physical meaning of this assumption.

3.1.3. Conclusion. The Frenkel models have permitted the determination of the equilibrium positions of the molecule. However the large librational amplitudes and the

acceptable reliability factor obtained in a free uniaxial rotation assumption show that the molecules are strongly delocalised in each lattice site. In this case it is suitable to expand the orientational probability of the molecule on symmetry adapted functions.

3.2. Symmetry adapted functions

3.2.1. The structure factor expansion on symmetry adapted functions was introduced a few years ago by Press and Huller (1973). If we do not take translation-rotation coupling into account, we can write the molecular structure factor, in agreement with Press and Huller, in the form

$$F(X) = \exp(-2\pi^2 X^2 \langle u_X^2 \rangle) F_{\text{rot}}(X). \quad (2)$$

This rotational structure factor is developed on functions adapted to the site symmetry $L_{l,m}(\Omega_X)$ where Ω_X are polar angles of the scattering vector X with respect to the crystallographic axes

$$F_{\text{rot}}(X) = \sum_{(mm')} i^l A'_{mm'} T_m^l(X) L_{l,m}(\Omega_X). \quad (3)$$

in this expression the term $T_m^l(X)$ takes account of the molecular symmetry. Indeed, we can define the nuclear density of atoms of the μ th shell by

$$b^\mu(R') = \delta(R' - R_\mu) / R'^2 \sum_{(m')} b_{lm'}^\mu M_{lm'}(\Omega_{R'}) \quad (4)$$

where R'_μ is the radius of the μ th shell with respect to the mass centre of the average molecule, $M_{lm'}(\Omega_{R'})$ are the symmetry-adapted functions for the molecular symmetry (Bradley and Cracknell 1972), $\Omega_{R'}$ is the polar angles of the position vector of an atom with respect to the molecular coordinate system. The $b_{lm'}^\mu$ depend on the molecular symmetry. With this last definition, the $T_m^l(X)$ can be written

$$T_m^l(X) = 4\pi \sum_{p=1}^s J_l(2\pi X R_\mu) b_{lm'}^\mu n_\mu f_\mu(X)$$

where μ indicates the different shells of the molecule, n_μ is the number of atoms in the μ th shell, f_μ is the atomic x-ray scattering factor, and J_l is the l th-order spherical Bessel function. The $A'_{mm'}$ are the expansion coefficients of the orientational probability of the molecule with respect to the crystal axes

$$f(\omega) = \sum_{(mm')} \frac{(2l+1)}{8\pi^2} A'_{mm'} R_{mm'}^l(\omega)$$

$R_{mm'}^l(\omega)$ are the rotator functions. (Expressions for these functions are given in Amoureux *et al* (1981, Appendix B)), ω are the Euler angles which specify the orientation of the molecular axes with respect to the crystal axes and $A'_{mm'}$ are the parameters in our refinement procedure.

3.2.2. Application to the plastic phase of bicyclo (2.2.2) octane. Figure 1 shows the position of the different atoms with respect to the molecular coordinate system. We

define four shells in bicyclo (2.2.2) octane.

1 tertiary carbon	$n_1 = 2$	$R_1 = 1.26 \text{ \AA}$
2 secondary carbon	$n_2 = 6$	$R_2 = 1.65 \text{ \AA}$
3 tertiary hydrogen	$n_3 = 2$	$R_3 = 2.26 \text{ \AA}$
4 'secondary' hydrogen	$n_4 = 12$	$R_4 = 2.45 \text{ \AA}$

Due to symmetry considerations, the mass centre and the average equilibrium position of the molecule are coincident. In the preceding paper we demonstrated that when the space group is centred (Fm3m) all the A_{nm}^{2p+1} are equal to zero. In order to find the correct space group, we introduced all the terms A_{nm}^l , up to order $l = 8$ in the refinement procedure. Our refinement appoints the terms A_{nm}^{2p+1} as being equal to zero. The space group is then centred Fm3m. The refinement carried out in the Fm3m space group gave very good agreement between observed and calculated structure factors

$$\text{Fm3m: } R_w = 4.7\% \quad \langle u_T^2 \rangle = (0.087 \pm 0.004) \text{ \AA}^2$$

$$A_{11}^4 = (-0.382 \pm 0.024) \quad A_{11}^6 = (0.350 \pm 0.040) \quad A_{13}^6 = (-0.001 \pm 0.0056)$$

$$A_{11}^8 = (+0.07 \pm 0.01) \quad A_{13}^8 = (-0.028 \pm 0.008).$$

We know that the direction of the molecular threefold axis is fixed by the terms A_{11}^l , the others terms A_{1m}^l corresponding only to the orientation of the molecule around the threefold axis.

The sign and the amplitude of the A_{11}^l terms show to us the equilibrium positions and the importance of the molecular delocalisation. We have demonstrated (Amoureux *et al* 1980) that if we assume the threefold molecular axes to be fixed along specific crystallographic directions we find for these terms for example, threefold axis along (1.0.0): $A_{11}^4 = (\sqrt{21}/6)$, $A_{11}^6 = (\sqrt{2}/4)$, $A_{11}^8 = (\sqrt{33}/8)$; threefold axis along (111): $A_{11}^4 = (\sqrt{21}/9)$, $A_{11}^6 = 4\sqrt{2}/9$, $A_{11}^8 = +(\sqrt{33}/27)$. Our refinement shows that the maximum of the orientational probability occurs when the threefold molecular and crystal axes are coincident. However this probability is sufficiently delocalised. Figure

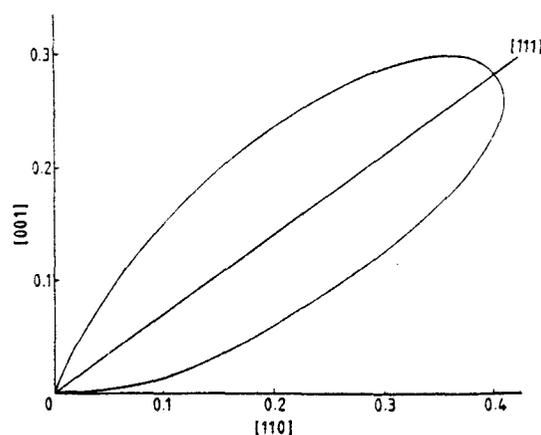


Figure 2. Molecular orientational probability in the plane (1, I, 0).

2 presents this probability in the plane (1, $\bar{1}$, 0). Any smaller values of the A_{lp+1}^l parameters suggest a free rotation of the molecule about the threefold molecular axes. With this last hypothesis, an additional refinement gives the following set of parameters

$$\text{Fm}\bar{3}\text{m}: \quad R_w = 5\% \quad \langle u_l^2 \rangle = (0.083 \pm 0.003) \text{ \AA}^2$$

$$A_{11}^4 = (-0.39 \pm 0.02) \quad A_{11}^6 = (0.340 \pm 0.008) \quad A_{11}^8 = (+0.01 \pm 0.01).$$

The refinement confirms the free rotation character of the motion around the threefold axes. The stereographic projection (figure 3) shows the isotropic distribution of the

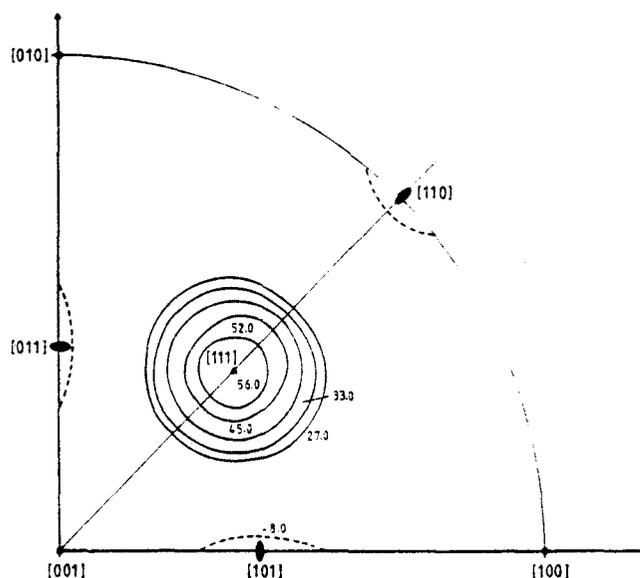


Figure 3. Stereographic projection of the orientational molecular density, normalised at 100.

probability around the $\langle 111 \rangle$ direction. This fact must be connected with the good fit obtained in the Frenkel model with free rotation around the threefold axes.

4. Discussion

We can compare our results with the results obtained by Nimmo and Lucas (1976) and Fourme (1979). Our good reliability factor allows us to conclude that the maximum of the orientational probability occurs when the threefold molecular and crystal axes are coincident. We found the same result as the one obtained by Nimmo and Lucas with a Frenkel model in triethylenediamine. However, our model, which takes account of more isotropic reorientation of the molecule, appears more realistic than the static disorder model of Nimmo and Lucas. In particular the orientational probability around the threefold axes can be considered as 'quasi' isotropic.

Our results are different from those of Fourme (1979). In quinuclidine the threefold molecular and crystal axes are not coincident. In this refinement procedure (Frenkel model) Fourme considers 24 equilibrium positions (only 8 in bicyclo). The distribution of equilibrium positions is then nearly isotropic. At last the value of the translational Debye-Waller factor $\langle u_{\parallel}^2 \rangle = 0.087 \text{ \AA}^2$ corresponds to a small mean square displacement. Thus we can assume the correlations between translational and rotational motions are of small importance.

Acknowledgments

The authors thank G Odou for measuring the intensities and C Carpentier and M Muller for growing the single crystal, they thank also Professor R Fouret for his constant interest in this work.

References

- Amoureux J P and Bee M 1979 *Acta Crystallogr. B* **35** 2957-62
- Amoureux J P, Sauvajol J L and Bee M 1981 *Acta. Crystallogr. A* **37** 97-104
- Bradley C J and Cracknell A P 1972 *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids* (Oxford: Clarendon)
- Bruesh P 1966 *Spectrochim. Acta.* **22** 861-5
- Fourme R 1979 *J Physique* **40** 67-71
- Frenkel J 1935 *Acta Phys. Chimica USSR* **3** 23
- Nimmo J K and Lucas B W 1976 *Acta. Crystallogr. B* **32** 597-600
- Press W and Huller A 1973 *Acta. Crystallogr. A* **29** 252-6

A Symmetry-Adapted-Function Analysis of Plastic Crystals. Application to 1-Cyanoadamantane at Room Temperature

BY J. P. AMOUREUX, J. L. SAUVAJOL AND M. BEE

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (ERA n° 465), Université des Sciences et Techniques de Lille, BP 36, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Received 28 February 1980; accepted 1 August 1980)

Abstract

X-ray diffraction of plastic crystals is investigated by using the decomposition of the orientational average density of the atoms on symmetry-adapted functions. For a cubic lattice, the molecular librational amplitude is related to the order of the cubic harmonics to be used. For a rigid molecule with $3m$ symmetry in a cubic lattice, the symmetry-adapted functions and the rotator functions are given up to order 12. The plastic phase structure of 1-cyanoadamantane, $C_{11}H_{15}N$, which is f.c.c., $Z = 4$ and $a = 9.813(3) \text{ \AA}$, has been studied in the $Fm\bar{3}m$ space group. The orientational average density of the cyano group has a very sharp maximum in the $[001]$ directions not completely describable ($R_w = 15.4\%$) with cubic harmonics of order only up to 12. All the results obtained with this method agree very well with the corresponding ones from the Frenkel model structure of this compound.

I. Introduction

Plastic-crystal structures are usually studied with a Frenkel model, in which the molecules perform small librations around the 'equilibrium positions'. However, when large molecular amplitude librations occur in these plastic crystals this notion of 'equilibrium positions' becomes meaningless.

For this reason, a new method, which analyses the orientational structure of plastic crystals with rigid molecules, was proposed some years ago (Press & Hüller, 1973). This method, which calculates the molecular orientational probability with respect to the lattice, has only been used for cubic lattices with the corresponding molecular symmetries ($m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$, 432) or for a hexagonal lattice with a dumb-bell molecule (Press & Hüller, 1978).

Therefore, in this paper we study the X-ray diffraction results of plastic crystals with different lattice and molecule symmetries.

We have applied these general calculations to the particular case of a molecule of $3m$ symmetry in a cubic lattice.

II. Symmetry-adapted-function analysis of plastic-crystal structure

(1) General case

In this paper we use a general method for structural investigations given by Seymour & Pryor (1970), Press & Hüller (1973) and Yvinec (1977).

In the following we use the notation of Press & Hüller (1973). According to this paper, if the coupling between translational and rotational motions is neglected, the structure factor $F(\mathbf{Q})$ can be written as a product of two terms: the first one corresponds to the librations and the second to the centre-of-mass translations.

The first term (rotational form factor), for a molecule with atoms arranged in s shells with n_μ equivalent atoms in the μ th shell, can be written in X-ray diffraction as

$$F^{\text{rot}}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mu=1}^s n_\mu f_\mu(\mathbf{Q}) \int_{\text{cell}} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) C_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (1)$$

\mathbf{Q} is the momentum transfer, $f_\mu(\mathbf{Q})$ and $C_\mu(\mathbf{r})$ are respectively the atomic X-ray scattering factor (in electrons) and the positional probability of an atom of the μ th shell with respect to the crystal structure built up with the centres of gravity of the average molecules.

$C_\mu(\mathbf{r})$ may be expanded into functions $L_{l,m}$ adapted to the symmetry of the lattice. If we call Ω_0 and Ω_r the polar angles of the scattering vector \mathbf{Q} and of \mathbf{r} respectively, given a coordinate system defined by the standard crystallographic axes, then one can write

$$\begin{aligned} C_\mu(\mathbf{r}) &= \delta(r - R_\mu)/r^2 C_\mu(\theta, \varphi) \\ &= \delta(r - R_\mu)/r^2 \sum_{l,m} C_{l,m}^\mu L_{l,m}(\Omega_r). \end{aligned} \quad (2)$$

So

$$F^{\text{rot}}(\mathbf{Q}) = 4\pi \sum_{\mu=1}^s n_\mu f_\mu(\mathbf{Q}) \sum_{l,m} i^l j_l(QR_\mu) C_{l,m}^\mu(\Omega_0). \quad (3)$$

j_l is the spherical Bessel function of order l , $C_\mu(\theta, \varphi)$ is the orientational average density in the crystal lattice of an atom of the μ th shell, and δ is the Kronecker symbol. R_μ is the radius of the μ th shell with respect to the centre of mass of the average molecule, which is at the origin of the crystal lattice.

If the molecule is centred, or if it possesses several high-symmetry elements ($m3m$, $43m$, 432 , $\bar{6}m2$), the centre of gravity of the average molecule O is identical to that of the individual molecule G . In other cases, these two mass centres are not *a priori* identical and it will be necessary to introduce an eccentricity parameter $e = OG$ in the fitting procedure.

We call $f(\omega)$ the probability that a molecule is in an orientation specified by the Euler angles $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ with respect to the crystal axes.

If we take into account both site and molecule symmetries, we have

$$f(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{l,m,m'} (2l+1) A_{lmm'}^l R_{lmm'}^l(\omega) \quad (4)$$

with $A_{111}^0 = R_{111}^0(\omega) = 1$; where $R_{lmm'}^l(\omega)$ are the rotator functions which allow the passage from molecular to lattice symmetry (Appendix B).

One of the interesting properties of the molecular orientational probability is that $f(\omega)$ allows the calculation of the rotational potential (Amoureux & Bee, 1980).

If $b_\mu(\Omega_r)$ is the nuclear density of atoms of the μ th shell with respect to a coordinate system (primed) fixed in the molecule and rotating with it,

$$\begin{aligned} b_\mu(r') &= \delta(r' - R_\mu)/r'^2 b_\mu(\theta', \varphi') \\ &= \delta(r' - R_\mu)/r'^2 \sum_{l',m'} b_{l',m'}^\mu M_{l',m'}^*(\Omega_{r'}). \end{aligned} \quad (5)$$

$M_{l',m'}^*(\Omega_{r'})$ are the functions adapted to the molecular symmetry in this primed system. The atomic positions and therefore the orientational average nuclear densities, $b_\mu(\theta', \varphi')$, for this rigid molecule are known in this molecular rotating system. $b_{l',m'}^\mu$ which is the particular $M_{l',m'}^*(\Omega_{r'})$ value corresponding to the polar angles of an atom of the μ th shell with respect to the molecular axes can then be calculated.

As $C_\mu(\mathbf{r}) = \int f(\omega) b_\mu(r') d\omega$ (6), Press & Hüller (1973) have demonstrated that

$$C_{l,m}^\mu = \sum_{m'} A_{lmm'}^l b_{l,m'}^\mu \quad (7)$$

The orientational average density of the μ th shell can then be written as

$$C_\mu(\theta, \varphi) = \sum_{l,m,m'} A_{lmm'}^l b_{l,m'}^\mu L_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (8)$$

Then

$$\begin{aligned} F^{\text{rot}}(\mathbf{Q}) &= \sum_{l,m,m'} i^l A_{lmm'}^l T_{l,m'}^l(Q) L_{l,m}(\Omega_Q) \\ &= R[F^{\text{rot}}(\mathbf{Q})] + i || [F^{\text{rot}}(\mathbf{Q})] \end{aligned} \quad (9)$$

with

$$T_{l,m'}^l(Q) = 4\pi \sum_{\mu=1}^s j_l(QR_\mu) b_{l,m'}^\mu n_\mu f_\mu(Q). \quad (10)$$

In (9) the lattice symmetry gives the $L_{l,m}$ functions; the molecular symmetry influences the $T_{l,m'}^l(Q)$ terms by means of the $b_{l,m'}^\mu$, the $A_{lmm'}^l$ terms being coupled to the molecular and lattice symmetries.

(2) $A_{lmm'}^l$ values corresponding to a fixed molecule

The analysis of a plastic-crystal structure is carried out by refining the $A_{lmm'}^l$ parameters in order to reduce the weighted reliability factor R_w . The signs and the values of these $A_{lmm'}^l$ terms vary considerably according to the molecular 'equilibrium positions'.

It is therefore very important for the least-squares procedure to introduce 'good' initial $A_{lmm'}^l$ values not too far from their final values. An easy way to solve this problem is to introduce the $A_{lmm'}^l$ values corresponding to the 'equilibrium positions' obtained with a first preliminary Frenkel model refinement.

We then have to know what the relations are for the $A_{lmm'}^l$ terms corresponding to a direction or to a molecule fixed with respect to the crystal lattice.

By using the orthonormalization of the functions $L_{l,m}(\theta, \varphi)$, it can be shown that the orientational average density $C(\theta, \varphi)$ of a direction fixed with respect to the crystal lattice (θ_1, φ_1 and equivalent polar angles), can be mathematically described as

$$\begin{aligned} C(\theta, \varphi) &= \delta(\cos \theta - \cos \theta_1) \delta(\varphi - \varphi_1) \\ &= \sum_{l,m} L_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) L_{l,m}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (11)$$

For the same reason, the orientational probability $f(\omega)$ for the molecule fixed with respect to the crystal lattice (ω_1 and equivalent Euler angles), is written as

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \delta(\alpha - \alpha_1) \delta(\cos \beta - \cos \beta_1) \delta(\gamma - \gamma_1) \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \sum_{l,m,m'} (2l+1) R_{lmm'}^{*l}(\omega_1) R_{lmm'}^l(\omega). \end{aligned} \quad (12)$$

These two equations [(11) and (12)] correspond respectively [(8), (4)] to the following relations:

$$L_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) = \sum_{m'} A_{lmm'}^l b_{l,m'}^\mu \quad (13)$$

$$R_{lmm'}^{*l}(\omega_1) = A_{lmm'}^l. \quad (13')$$

μ in (13) is related to the direction in the molecular system which is fixed after rotation at θ_1, φ_1 (with respect to the lattice).

When the same symmetry-adapted functions can describe both molecular and lattice symmetry (B4), then the molecule fixed at $\omega_1 = (0,0,0)$ (and equivalent Euler angles) corresponds to

$$A_{mm'}^l = \delta_{mm'}. \quad (14)$$

For a molecule of $3m$ symmetry fixed at $\omega_1 = (0,0,0)$ with respect to the cubic lattice, whether the factor group is centred ($m3m$) or not ($43m$ or 432), all the $A_{mm'}^l$ equal zero (B6) except

$$A_{m,4q+1}^{2p} = (2 - \delta_{q,0})^{1/2} S_{12q,m}^{2p}(L), \quad q = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

$S_{12q,m}^{2p}(L)$ is defined in Appendix B.

(3) Cubic lattice

If the crystal lattice is cubic, then the $L_{l,m}$ symmetry-adapted functions are the cubic harmonics $K_{l,m}$ (Bradley & Cracknell, 1972).

In this lattice symmetry, it has been demonstrated (Amoureux & Bee, 1980) that the rotational form factor can be written, up to order 12, as

$$\begin{aligned} \Re[F^{\text{rot}}(\mathbf{Q})] &= T_1^0 / \sqrt{4\pi} \\ &+ \sum_{m'} \sum_{p=2}^5 (-1)^p A_{1m'}^{2p} T_{m'}^{2p}(\mathbf{Q}) K_{2p,1}(\Omega_{\mathbf{Q}}) \\ &+ \sum_{m'} \sum_{m=1,2} A_{mm'}^{12} T_m^{12}(\mathbf{Q}) K_{12,m}(\Omega_{\mathbf{Q}}) + \dots \quad (16) \\ |F^{\text{rot}}(\mathbf{Q})| &= \sum_{m'} \sum_{p=1,3,4,5} (-1)^p A_{1m'}^{2p+1} T_{m'}^{2p+1}(\mathbf{Q}) \\ &\times K_{2p+1,1}(\Omega_{\mathbf{Q}}) + \dots \quad (17) \end{aligned}$$

The factor group of the average structure is centred ($m3m$) if the imaginary part of $F(\mathbf{Q})$ is equal to zero; that is to say, only in two cases:

(a) if the molecule is centrosymmetric then $T_{m'}^{2p+1}(\mathbf{Q}) = 0$;

(b) if the time-average orientational probability of the molecule is centrosymmetric, then $A_{mm'}^{2p+1} = 0$.

When the site group is 432 , only the cubic harmonic (up to order 12) of odd order $K_{p,1}$ exists (Bradley & Cracknell, 1972).

As we deal with cubic symmetry, we use an isotropic translational Debye-Waller factor:

$$F(\mathbf{Q}) = \exp[-Q^2 \langle u^2 x \rangle / 2] F^{\text{rot}}(\mathbf{Q}). \quad (18)$$

$\langle u^2 x \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$ is the mean-square amplitude along any axis of the translational motions of the whole molecule.

If we use a Frenkel model in which the molecule carries out isotropic librations (r.m.s. amplitude

Table 1. Maximum orientational average density $C_{\text{max}}(\theta_1, \varphi_1)$ and the corresponding minimum libration amplitude for the cubic harmonics up to order 12 describing a direction fixed in (θ_1, φ_1)

θ_1, φ_1	[001]	[110]	[111]	[111] _{m3m}
C_{max}	2.57	1.38	2.95	1.79
$\langle \theta_{\text{isotropic}}^2 \rangle_{m,n}^{1/2}$	5.8°	5.6°	4.7°	6.1°

$\langle \theta_{\text{isotropic}}^2 \rangle^{1/2}$) with a Gaussian orientational average density $C(\theta, \varphi)$, its maximum value (along the N equivalent equilibrium positions) is

$$C_{\text{max}} = [2\pi N \langle \theta_{\text{isotropic}}^2 \rangle]^{-1}. \quad (19)$$

We can calculate up to order 12 (equation 11) the maximum orientational average density $C_{\text{max}}(\theta_1, \varphi_1)$ along the symmetry axes of the lattice (Table 1).

These results (Table 1) point out that the cubic harmonics up to order 12 cannot correctly describe plastic crystals carrying out librations with r.m.s. amplitude smaller than 6°.

(4) Molecule of $3m$ symmetry in a cubic lattice

For the molecular threefold axis (denoted in the following as Δ), the only $b_{l,m'}^A$ values different from zero (equation A5) are those with $m' = 1$:

$$b_{l,m'}^A = [(2l+1)/4\pi]^{1/2}, \delta_{m',1}. \quad (20)$$

Therefore, the orientational average density of the molecular threefold axis (Δ) is fixed by the terms $A_{l,m}^l$ alone:

$$C_{\Delta}(\theta, \varphi) = \sum_{l,m} A_{l,m}^l [(2l+1)/4\pi]^{1/2} K_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (21)$$

Since for $\theta = \varphi = 0$ the only non-vanishing cubic harmonics are $K_{2p,1}$, the above orientational average density has the same value along the [001] directions whether the factor group is centred ($m3m$) or not ($43m$ or 432):

$$\begin{aligned} C_{\Delta}([001]) &= \frac{1}{4\pi} \\ &+ \sum_{p=2}^{\infty} A_{11}^{2p} [(4p+1)/4\pi]^{1/2} K_{2p,1}([001]). \quad (22) \end{aligned}$$

Therefore, if the 'equilibrium positions' for the molecular threefold axis (Δ) are along the [001] axes:

(i) it will then be very difficult to know if the factor group is centred or not (equations 22, B7);

(ii) moreover, these [001] axes being twelvefold ($m3m$) or sixfold ($43m, 432$) axes for the orientational probability of the molecule, $f(\alpha, 0, \gamma)$ (equation B7), it will often be very useful to consider only the free uniaxial rotation (Fig. 4) for the molecule.

The other terms $A_{l,m'}^l$ ($m' \neq 1$) which determine the molecular position around the threefold axis (Δ) are all

Table 2. The $A_{m,1}^l$ values corresponding to the orientation of the molecular threefold axis Δ fixed with respect to the cubic lattice (θ_1, ϕ_1 and equivalent polar angles)

These $A_{m,1}^l$ values correspond to the site group $\bar{4}3m$ or $m\bar{3}m$ (l even).

θ_1, ϕ_1	l, m	3.1	4.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.1	12.1	12.2
100		0	$\frac{\sqrt{21}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{33}}{8}$	0	$\frac{\sqrt{65}}{8\sqrt{6}}$	0.6955	0
110		0	$-\frac{\sqrt{21}}{24}$	$-\frac{13\sqrt{2}}{32}$	0	$\frac{9\sqrt{33}}{128}$	0	$\frac{-\sqrt{65}}{256\sqrt{6}}$	-0.12837	-0.5862
111		$\frac{\sqrt{5}}{3}$	$-\frac{\sqrt{21}}{9}$	$\frac{4\sqrt{2}}{9}$	$-\frac{\sqrt{91}}{9\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{33}}{27}$	0.518	$\frac{-16\sqrt{65}}{81\sqrt{6}}$	0.05485	-0.4118

equal to zero for a free uniaxial rotation (equation A6).

In order to describe the free uniaxial rotation for a molecule with any symmetry around one of its axes, one has only to fix this axis along OZ' in the molecular rotating system. In the same way as for the $3m$ symmetry, the free uniaxial rotation around OZ' removes the influence of all the $M_{l,m}$ functions except the spherical harmonics $Y_{l,0} = M_{l,1}$. In the refinement, this free uniaxial rotation is then obtained easily by setting all the $A_{m,1}^l$ ($m' \neq 1$) to zero.

The orientation of the molecular threefold axis (Δ) fixed with respect to the lattice (θ_1, ϕ_1 and equivalent polar angles), corresponds to (equations 11. 21):

$$A_{m,1}^l(\theta_1, \phi_1) = [4\pi/(2l+1)]^{1/2} K_{l,m}(\theta_1, \phi_1). \quad (23)$$

These $A_{m,1}^l(\theta_1, \phi_1)$ values which are given in Table 2 for the three crystallographic directions [001], [011], [111] are identical to those obtained from (13).

III. Structure determination of 1-cyanoadamantane, $C_{10}H_{15}CN$, at room temperature

The 112 independent experimental structure factors, the seven parameters defining the molecule, and the weighted reliability factor R_w are those described in the paper on the Frenkel model (Amoureux & Bee, 1979).

We found a f.c.c. lattice with a parameter $a = 9.813(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, and only three possible space groups: $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, $F432$. 1-Cyanoadamantane or adamantane carbonitrile ($C_{10}H_{15}CN$), formally known as tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane-1-carbonitrile is obtained from adamantane ($C_{10}H_{16}$) by substituting a $-C\equiv N$ radical for one methyl hydrogen (Fig. 1). This substitution brings about no change in the rest of the molecule (Chadwick, Legon & Millen, 1972); the symmetry is $3m$. In the molecular rotating coordinate system (primed), the eccentricity vector $\mathbf{e} = \mathbf{OG}$ between the origin O and the mass centre G of the molecule is along the molecular threefold axis (Δ) for symmetry reasons.

Let us call \mathbf{e}_1 the \mathbf{e} value when O is at the centre of gravity O' of the four tertiary carbon atoms. In the general case (Appendix C, Table 4), for the calculation of the $T_{m'}^l(Q)$ values, there are ten different sorts of atoms on ten different shells with respect to the origin of the lattice. In the particular case $\mathbf{e} = \mathbf{e}_1$, there are only nine different sorts of atoms on six different shells.

In the paper on the Frenkel model structure (Amoureux & Bee, 1979), we have shown that for the 'equilibrium positions', the molecular threefold axis (Δ) is along the lattice fourfold axis [001], and $\mathbf{e} = \mathbf{e}_1$.

Moreover, in this Frenkel model, the refinement carried out with a free uniaxial rotation around Δ gave a fair agreement between observed and calculated

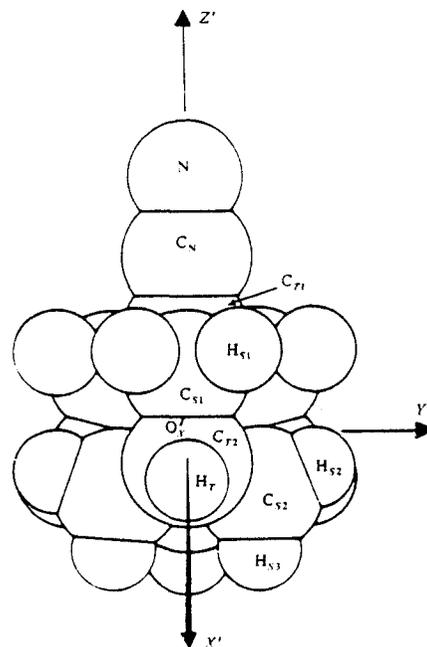


Fig. 1. A molecule of 1-cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$ in the molecular rotating system for $\mathbf{e} = \mathbf{e}_1$. The definition of the different sorts of atoms corresponds to that given in Table 4.

Table 3. Results for 1-cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$ $\langle \theta_{\text{isotropic}}^2 \rangle_{\Delta}$ is calculated for isotropic harmonic librations.

R_w (%)	$\langle u^2 \rangle$ (\AA^2)	$\langle \theta_{\text{isotropic}}^2 \rangle_{\Delta}^{1/2}$ ($^{\circ}$)	A_{11}^4	A_{11}^6	A_{11}^8	A_{11}^{10}	A_{11}^{12}	A_{11}^{14}
34.1	0.24 ± 0.05	9.4	0.64 ± 0.06	0.26 ± 0.05	0.55 ± 0.08			
27.4	0.26 ± 0.03	8.7	0.67 ± 0.06	0.27 ± 0.04	0.51 ± 0.07	0.26 ± 0.07		
15.4	0.22 ± 0.02	7.0	0.57 ± 0.06	0.24 ± 0.03	0.54 ± 0.05	0.23 ± 0.05	0.48 ± 0.05	-0.08 ± 0.04

structure factors ($R_w = 8\%$) with only three adjustable parameters.

In this compound the coupling between translations and rotations has a very small influence on experimental results: the $C \equiv N$ reorientations being very scarce at room temperature (400 kHz).

Taking into account the preceding results and following the corresponding conclusions of §II.4, we decided to carry out the refinement in the $Fm\bar{3}m$ space group for a free uniaxial molecule rotating around Δ (only $A_{m1}^{2p} \neq 0$).

The results* (Table 3) obtained by fixing $e = e_1$ incite three comments:

* Lists of structure factors and $F_{l,q}$ and $D_{m,n}^l$ values necessary to calculate $M_{l,q}(\theta, \varphi)$ in Appendix A and $R_q^{2p}(\alpha, \beta, \gamma)$ in Appendix B have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35569 (4 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

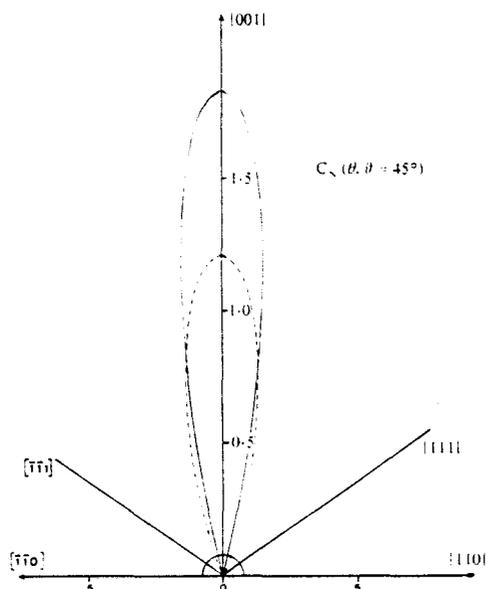


Fig. 2. The orientational average nuclear density in the $(1\bar{1}0)$ plane for the cyano group of $C_{10}H_{15}CN$ calculated with cubic harmonics up to order ten (dashed curve) or 12 (solid curve). The circle corresponds to the value $1/4\pi$ for a completely random distribution of orientations.

(i) The isotropic translational mean-square amplitude is the same as the one found in the Frenkel model structure: $\langle u^2 \rangle_{\text{Frenkel}} = (0.207 \pm 0.006) \text{\AA}^2$.

(ii) The fitted A_{m1}^{2p} values are close to those of Table 2 corresponding to the molecular threefold axis (Δ) fixed along $[001]$.

(iii) The r.m.s. amplitude (7°) (Fig. 2) for the isotropic librations of Δ is much larger than the value (3.5°) deduced from the Frenkel model structure.

This very small value (3.5°), which would have needed a higher-order development for the symmetry-adapted functions, is certainly the reason why the refinement is not as good as we would like. We then introduced in the refinement the terms A_{m1}^{2p} ($m' \neq 1$), but as was foreseeable these inaccurate fitted values did not significantly change the residual factor R_w (13.7%).

We then refined the eccentricity vector e and verified that the centre of gravity of the average molecule O is (Fig. 3) at O' , the centre of gravity of the four tertiary carbon atoms.

IV. Discussion

We have calculated the rotational form factor $F^{\text{rot}}(\mathbf{Q})$ for X-ray diffraction of plastic crystals using two different symmetry-adapted functions: one for the molecule and one for the lattice.

We have demonstrated that, for a cubic lattice, the use of the cubic harmonics up to order 12 can only describe molecules with r.m.s. librational amplitudes larger than 6° .

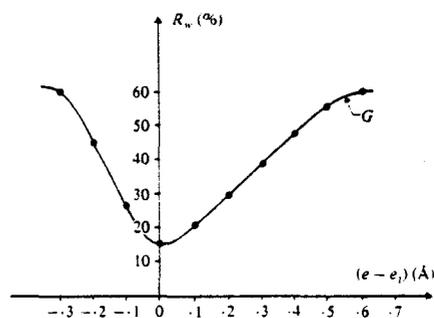


Fig. 3. Minimum R_w value versus the eccentricity parameter $e - e_1$.

We have applied these calculations to the particular case of a molecule with $3m$ symmetry in a cubic lattice, and we have given the $A_{mm'}^l$ values according to the 'equilibrium positions'. For cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$, the translational r.m.s. amplitude $\langle u^2 \rangle$, the orientational average density for the cyano group $C_A(\theta, \varphi)$ and the position for the mass centre of the individual molecule ($e = e_1$) correspond exactly to those found by the Frenkel model (Amoureux & Bee, 1979).

The refinement, not as good as we would like ($R_w = 15.4\%$), is the result of a very small librational amplitude (r.m.s. = 3.5°) for the cyano group, not describable with cubic harmonics with order only up to 12.

The authors thank G. Odou for measuring the intensities and C. Carpentier and M. Muller for growing the single crystals. They also thank W. Press and A. Hüller for their friendly advice, and Professor Fouret for his constant interest in this work.

APPENDIX A

$3m$ molecular symmetry-adapted functions

The molecular symmetry being $3m$, we choose its primed rotating system such that OZ' is along the threefold axis Δ and $X'OZ'$ is one of the three mirrors of the molecule.

The $3m$ molecular symmetry-adapted functions $M_{l,q}(\theta', \varphi')$ are defined according to the polar angles θ', φ' with respect to this molecular system:

$$\begin{aligned} M_{l,q}(\theta', \varphi') &= M_{l,q}(\theta', -\varphi') \\ &= M_{l,q}(\theta', \varphi' + 2\pi/3). \end{aligned} \quad (A1)$$

With respect to normalized spherical harmonics (Bradley & Cracknell, 1972) we have

$$\begin{aligned} M_{l,q}(\theta', \varphi') &= [Y_{l,3(1-q)}(\theta', \varphi') - (-1)^q Y_{l,3(q-1)}(\theta', \varphi')] \\ &\quad \times [2(1 + \delta_{q,1})]^{-1/2} \quad q \geq 1, \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} M_{l,q}(\theta', \varphi') &= \cos[3(q-1)\varphi'] \sin^{3(q-1)}(\theta') \\ &\quad \times E_{l,q}(\theta') F_{l,q}(\theta') / (4\pi)^{1/2}, \end{aligned} \quad (A3)$$

where

$$\begin{aligned} E_{l,q}(\theta') &= 1 \text{ if } l+q \text{ is odd,} \\ E_{l,q}(\theta') &= \cos(\theta') \text{ if } l+q \text{ is even,} \end{aligned} \quad (A4)$$

$F_{l,q}(\theta')$ is a polynomial in $u^2 = \cos^2(\theta')$ such that

$$F_{l,1}(0) = (2l+1)^{1/2}. \quad (A5)$$

The sum over all the identical atoms resulting from the symmetry elements of the $M_{l,q}$ values is equal to zero:

(i) for $l+q$ even, if there is a mirror perpendicular to the molecular threefold axis Δ ($\delta m 2$);

(ii) for l odd, if the molecule is centrosymmetric ($\bar{3}m$).

When the molecule carries out a free uniaxial rotation around its threefold axis (Δ) which is along OZ' , then the only symmetry-adapted functions to be used are $M_{l,1}$, in which φ' does not occur. This corresponds in the structure refinement to fixing

$$A_{mm'}^l = 0 \text{ if } m' \neq 1. \quad (A6)$$

APPENDIX B

Molecular-lattice rotator functions $R(\omega)$

I. General case

In the general case we have two types of symmetry-adapted functions: one for the molecule $M_{l,q}(\theta, \varphi)$ and one for the lattice $L_{l,\tau}(\theta, \varphi)$.

The molecular $M_{l,q}$ and lattice $L_{l,\tau}$ symmetry-adapted functions are linear combinations (James & Keenan, 1959) of spherical harmonics:

$$M_{l,q}(\theta, \varphi) = \sum_{n=-l}^l S_{nq}^l(M) Y_{l,n}(\theta, \varphi); \quad (B1)$$

$$L_{l,\tau}(\theta, \varphi) = \sum_{m=-l}^l S_{m\tau}^l(L) Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

The spherical harmonics and symmetry-adapted functions being orthonormalized, the matrices of order $2l+1$, with coefficients $S_{nq}^l(M)$ and $S_{m\tau}^l(L)$, are unitary.

The symmetry-adapted functions $M_{l,q}$ and $L_{l,\tau}$ can be related to each other by means of molecular-lattice rotator functions $R(\omega)$ in which $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ are the Euler angles (Rose, 1957):

$$M_{l,q}(\theta', \varphi') = \sum_{\tau=1}^{2l+1} L_{l,\tau}(\theta, \varphi) R_{\tau q}^l(\omega), \quad (B2)$$

then

$$R_{\tau q}^l(\omega) = \sum_{n,m=-l}^l S_{nq}^l(M) S_{m\tau}^{l*}(L) D_{mn}^l(\omega). \quad (B3)$$

When molecular and lattice symmetry-adapted functions are identical, from (B3) we deduce that

$$R_{\tau q}^l(0) = \delta_{\tau,q}. \quad (B4)$$

II. Molecule of $3m$ symmetry in a cubic lattice

For a molecule of $3m$ symmetry, the only terms $S_{nq}^l(M)$ not equal to zero (Appendix A), are the following:

$$\begin{aligned} S_{01}^l(M) &= 1, \quad S_{3(q-1),q}^l(M) = (-1)^{q+1}/\sqrt{2}, \\ S_{3(1-q),q}^l(M) &= 1/\sqrt{2} \text{ with } l \geq 3(q-1) > 0. \end{aligned} \quad (B5)$$

By using these $S_{nq}^l(M)$ values [equation (B5)], (B3) and the $S_{m\tau}^l(L)$ values (Bradley & Cracknell, 1972; Amoureux & Bee, 1980), it can be shown that the only $R_{\tau q}^l(\alpha, 0, \gamma)$ values not equal to zero are the following:

$$R_{\tau, 4q+1}^{2p}(\alpha, 0, \gamma) = \sqrt{(2 - \delta_{q,0})} S_{12q, \tau}^{2p}(L) \times \cos[12q(\alpha + \gamma)] \quad 2p \geq 12q \geq 0; \quad (B6)$$

$$R_{\tau, 2q+1}^{2p+1}(\alpha, 0, \gamma) = -i\sqrt{2} S_{6q, \tau}^{*2p+1}(L) \sin[6q(\alpha + \gamma)] \quad 2p + 1 > 6q > 0.$$

The Euler angles $(\alpha, 0, \gamma)$ correspond to a rotation $\alpha + \gamma$ around the [001] axis.

So, from (B6) when the molecular threefold axis Δ is along the [001] axes, these are then 12-fold axes ($m3m$) or sixfold axes ($43m.432$) for the molecular orientation probability around these axes [001].

For example, up to order 12, we can write:

$$8\pi^2 f(\alpha, 0, \gamma) = 1 + \sum_{p=2}^6 (4p+1) A_{11}^{2p} \cdot S_{01}^{2p}(L) + 25\sqrt{2} \cos[12(\alpha + \gamma)] \times \sum_{m=1}^2 A_{m5}^{12} S_{12, m}^{12}(L) - i\sqrt{2} \sin[6(\alpha + \gamma)] \times \sum_{p=3, 4, 5} (4p+3) A_{13}^{*2p+1} S_{6, 1}^{*2p+1}(L) + \dots \quad (B7)$$

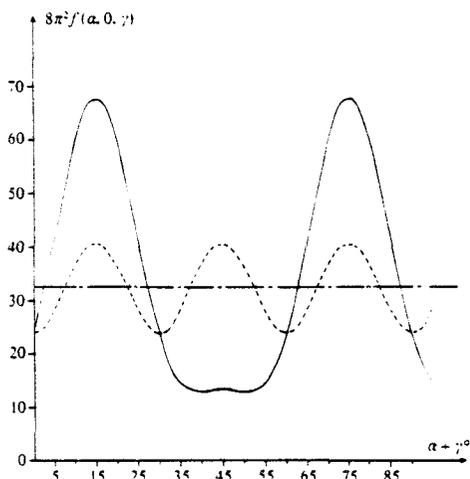


Fig. 4. For $K_{l,m}$ up to order 12 (equation 12), $8\pi^2 f(\alpha, 0, \gamma)$ versus $\alpha + \gamma$ (the rotation angle around the [001] axis) is represented by a dashed curve ($Fm3m$) and by a solid curve ($F43m$) for a fixed molecule ($\alpha + \gamma = 15^\circ$, $\beta = 0$), and by a dot-dashed curve for a free uniaxial rotational model. In the $Fm3m$ space group, if the cubic harmonics are not used up to order 12, $f(\alpha, 0, \gamma)$ has the same constant value whether the molecule is fixed or carrying out a free uniaxial rotation.

For this particular 'equilibrium position', with Δ along the [001] axes:

(i) it will be very difficult to show that the factor group is not centred: only A_{13}^7 , A_{13}^9 and A_{13}^{11} influence $f(\alpha, 0, \gamma)$:

(ii) in the $m3m$ factor group, A_{15}^{12} and A_{25}^{12} are the first two $A_{mm'}^{2p}$ terms which modulate $f(\alpha, 0, \gamma)$ versus $(\alpha + \gamma)$, but only to a small extent (Fig. 4). So it will be very useful in this case to utilize a free uniaxial rotational model ($A_{mm'}^l = 0$ if $m' \neq 1$).

When the 'equilibrium positions' for Δ are not close to the [001] axes, then the influence of these terms $A_{mm'}^l$ ($m' \neq 1$) may be very great (Fig. 5).

In the general case for $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, we obtain for the $Fm3m$ space group:

$$R_{\tau q}^{2p}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(2 - \delta_{q,1})^{1/2}}{2} \sum_{j=0}^{p/2} (2 - \delta_{j,0}) S_{4j, \tau}^{2p}(L) \times [R[D_{4j, 3(1-q)}^{2p}(\omega) - (-1)^q D_{4j, 3(q-1)}^{2p}(\omega)]] \quad (B8)$$

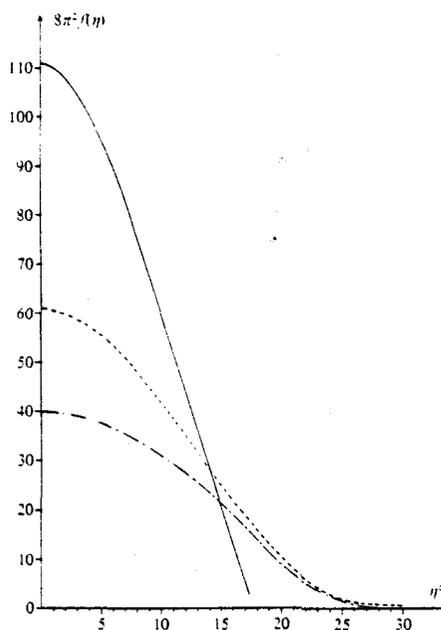


Fig. 5. The molecular orientational probability $f(\eta)$ versus η , the rotation angle around the [111] axis, for a fixed molecule in the $m3m$ factor group. In this fixed position the molecule has its threefold axis Δ along [111] and its three mirrors in the $(1\bar{1}0)$ planes. $8\pi^2 f(\eta)$ is represented according to the order of the cubic harmonic development: solid curve for order 12; dashed curve for order ten; dot-dashed curve for order eight. If the molecular librations perpendicular to Δ are supposed to be harmonic, we find for their r.m.s. amplitudes: 7.5; 9.5; 11.5° respectively. For the same-order development, in the free uniaxial rotational model, $8\pi^2 f(\eta)$ is constant and equal to 22.4; 18.4; 9.2 respectively.

Table 4. Description of the atoms with respect to the molecular rotating system

The number of atoms belonging to each of the ten different shells is given in parentheses.

For each sort of atom, the three values X' , Y' and $Z' + e_1 - e$ have to be multiplied by the corresponding radius R , the values of which have been published (Amoureux & Bee, 1979).

Quantity ()	(1) N	(1) C _N	(1) C _{T1}	(3) C _{T2}	(3) H _T	(3) C _{S1} (+) (3) C _{S2} (-)	(6) H _{S1}	(3) H _{S2} (+) (3) H _{S3} (-)
Multiplication factor	$\times R_{NT}$	$\times R_{CNT}$	$\times R_{CT}$	$\times R_{CT}$	$\times R_{HT}$	$\times R_{CS}$	$\times R_{HS}$	$\times R_{HS}$
X'	0	0	0	$\frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\pm \frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \cos \eta'$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \left(\pm \frac{\sin \eta'}{\sqrt{2}} - \cos \eta' \right)$
Y'	0	0	0	0	0	0	$\sin \eta'$	0
$Z' + e_1 - e$	1	1	1	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\cos \eta'}{\sqrt{3}}$	$\frac{\pm \sqrt{2} \sin \eta' - \cos \eta'}{\sqrt{3}}$

In (B8), we can use the relations:

$$D_{m,n}^l(\alpha, \beta, \gamma) = d_{m,n}^l(\beta) \exp[-i(m\alpha + n\gamma)],$$

$$d_{n,m}^l(\beta) = (-1)^{m+n} d_{m,n}^l(\beta) = d_{-m,-n}^l(\beta),$$

$$d_{m,-n}^l(\beta) = d_{m,n}^l(\pi - \beta). \quad (B9)$$

So, if we call $C = \cos \beta$, we have only to calculate

$$d_{m,n}^l(\beta) = \sin^{m-n}(\beta)(1 + C)^n P_{m,n}^l(C) \quad \text{for } l \geq m \geq n \geq 0. \quad (B10)$$

All the $P_{m,n}^l(C)$ values necessary to calculate (B8) up to order 12 have been published (Amoureux & Bee, 1980).

APPENDIX C Description of the molecule

Let us call η' the angle between two next-nearest methylene hydrogens and O' the mass centre of the four tertiary carbons. In the general case, we have ten different sorts of atoms (Table 4) on ten different radii (with respect to the origin of the lattice O). In the

particular case $e = e_1$ (O is on O'), there are only nine different sorts of atoms ($C_{S1} \equiv C_{S2}$) on six different radii.

References

- AMOUREUX, J. P. & BEE, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2957-2962.
 AMOUREUX, J. P. & BEE, M. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2636-2642.
 BRADLEY, C. J. & CRACKNELL, A. P. (1972). *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford: Clarendon Press.
 CHADWICK, D., LEGON, A. C. & MILLEN, D. J. (1972). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 68, 2064-2069.
 JAMES, H. M. & KEENAN, T. A. (1959). *J. Chem. Phys.* 31, 12-41.
 PRESS, W. & HÜLLER, A. (1973). *Acta Cryst.* A29, 252-256.
 PRESS, W. & HÜLLER, A. (1978). *J. Chem. Phys.* 68(10), 4465-4467.
 ROSE, M. E. (1957). *Elementary Theory of Angular Momentum*. New York: Wiley.
 SEYMOUR, R. S. & PRYOR, A. W. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1487-1491.
 YVINEC, M. (1977). Thèse de Doctorat de 3e cycle. Paris.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- I - Sauvajol J.L., Amoureux J.P., 1981, J. Phys. C : Solid state Phys., 14, 1537-1544.
- II- Amoureux J.P., Sauvajol J.L., Bée M., 1981, Acta. Cryst. A 37, 97-104.
- 1 - Press W. et Hüller A., 1973, Acta Cryst., A 29, 252.
Press W., 1973, Acta Cryst., A 29, 257.
- 2 - Yvinec M. et Pick R.M., 1980, J. Phys., 41, 1045-52.
- 3 - Frenkel J. 1935, Acta Physica Chemica, 3, 23.
- 4 - Bradley C.J. et Cracknell A.P., 1972, the mathematical theory of symmetry in solids, charendon Press Oxford.
- 5 - Rose M.E., 1957, Elementary theory of angular momentum, Wiley, New York.
- 6 - Press W et Hüller A., 1978, J. Chem. Phys. 68, 4465-4467.
- 7 - More M., Lefebvre J. et Fouret R., 1977, Acta Cryst., B 33, 3862-3865.
- 8 - Willis B.T. et Pauley G.S., 1970, Acta Cryst., A26, 254.
Willis B.T. et Pauley G.S., 1970, Acta Cryst., A26, 260.
- 9 - Amoureux J.P. et Bée M., 1979, Acta Cryst., B 35, 2957-2962.
- 10 - Press W., Grimm H et Hüller A., 1979, Acta Cryst., A 35, 881-885.
- 11 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES MOUVEMENTS DE RÉORIENTATION
DU BICYCLO (222) OCTANE À PARTIR DES DONNÉES
DE DIFFUSION QUASI ÉLASTIQUE INCOHÉRENTE DES NEUTRONS FROIDS

CHAPITRE III : ÉTUDE DES MOUVEMENTS DE RÉORIENTATION DU BICYCLO
(222) OCTANE À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFUSION
QUASI ÉLASTIQUE INCOHÉRENTE DES NEUTRONS FROIDS

Les structures cristallographiques nous renseignent sur les différentes orientations d'équilibre accessibles à une molécule dans une phase à désordre orientationnel. Les réorientations des molécules entre ces diverses orientations sont des processus dynamiques qui peuvent être collectifs ou monomoléculaires ("self diffusion"). L'encombrement stérique se révèle le plus souvent prépondérant dans la définition du caractère de ces processus, par exemple, dans le cas du 1-Cyanoadamantane il semble raisonnable de supposer que les réorientations d'un dipole $C \equiv N$ ne s'effectuent pas indépendamment des orientations et des positions des molécules voisines à l'inverse de la réorientation uniaxiale de cette molécule.

Les différentes techniques que nous avons à notre disposition, nous permettent en principe d'étudier tous les aspects des processus de réorientations. Celles ci se différencient essentiellement par la "sonde" qui permet de mettre en évidence ces différents processus. Nous avons dans ce travail utilisé essentiellement trois techniques expérimentales :

- * la diffusion quasi élastique incohérente des neutrons froids qui permet d'observer le mouvement d'une molécule (la sonde dans ce cas est le proton lié à une molécule) dans un potentiel de rotation effectif $V(\Omega)$ qui tient compte d'une certaine façon des corrélations d'orientation.
- * la diffusion Raman de la lumière. L'étude par cette technique des fréquences, des largeurs et des formes des raies relatives aux vibrations des modes internes, apportent dans certaines conditions que nous décrirons par la suite des résultats comparables à ceux obtenus à l'aide de la diffusion incohérente neutronique ; la sonde, cette fois ci, étant le tenseur de polarisabilité Raman d'un mode interne j' de la molécule (domaine de fréquence compris entre 300 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}).

En prenant comme sonde les fluctuations du tenseur diélectrique de la molécule sous l'effet des mouvements de translation, de libration ou de réorientation, la même technique peut apporter un certain nombre de renseignements sur la dynamique des mouvements corrélés des molécules (domaine en fréquence de 0 à 150 cm^{-1}).

* la diffusion cohérente des neutrons. La sonde est la molécule elle-même considérée comme un centre diffuseur cohérent, ce qui autorise l'étude des mouvements collectifs des molécules : mesure des courbes de dispersion des différents modes de vibration (phonons et librons), mesure de l'intensité cohérente diffusée $S(\vec{Q}, \omega)$.

III - 1. Expressions des sections différentielles de diffusion neutronique.

Dans une expérience de diffusion neutronique, on irradie à l'aide d'un faisceau monochromatique de neutron d'énergie E_I et d'impulsion $\hbar \vec{k}_I$ un échantillon contenant des centres diffuseurs. Au cours de l'interaction, le neutron échange une partie de son énergie et de son impulsion avec ces centres diffuseurs et sort de l'échantillon avec une énergie E_F et une impulsion $\hbar \vec{k}_F$. Le potentiel d'interaction entre le neutron et les centres diffuseurs j peut être décrit par un potentiel d'interaction de Fermi :

$$V(\vec{r}') = \sum_j \frac{2\pi \hbar^2}{m_j} a_j \delta(\vec{r}' - \vec{r}'_j)$$

m_j = masse du centre diffuseur j , a_j = longueur de diffusion relative au centre j .

la section efficace de diffusion des neutrons dans l'angle solide $d\Omega$, pour un système diffuseur passant de l'état initial $|n_0\rangle$ à l'état final $|n\rangle$ après interaction avec un neutron incident, peut s'écrire dans l'approximation de Born sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_F}{k_I} S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-1})$$

$$\text{où } S(\vec{Q}, \omega) = T F_\omega \sum_{jj'} a_j a_{j'} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}'_j(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'_j(t)} \rangle \quad (\text{III-2})$$

\vec{r}'_j est le vecteur position du $j^{\text{ième}}$ centre diffuseur de la cible.

$\hbar\vec{Q}$ est la quantité de mouvements et $\hbar\omega$ l'énergie échangée au cours de l'interaction du neutron et du centre diffuseur.

$$\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{k}_I - \hbar\vec{k}_F$$

$$\hbar\omega = \left(\frac{\hbar^2}{2M_n} k_I^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} k_F^2 \right) - M_n \text{ est la masse neutron}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

Pour obtenir la section efficace différentielle d'un échantillon réel, il faut prendre la moyenne de l'expression précédente sur les états de spin du système noyau et neutron et sur tous les isotopes de la cible. On peut alors montrer que $S(\vec{Q}, \omega)$ se développe sous la forme :

$$S(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-3})$$

avec
$$S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{jj'} b_j b_{j'}^* \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}'_j(o)} e^{i\vec{Q}\vec{r}'_{j'}(t)} \rangle \quad (\text{III-4.a})$$

$b_j = \langle a_j \rangle$ est par définition la longueur de diffusion cohérente

et
$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \sum_j |b_j^{\text{inc}}|^2 \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}'_j(o)} e^{i\vec{Q}\vec{r}'_j(t)} \rangle \quad (\text{III-4.b})$$

$|b_j^{\text{inc}}| = (\langle a_j^2 \rangle - \langle a_j \rangle^2)^{\frac{1}{2}}$ est par définition la longueur de diffusion incohérente.

Ce sont ces deux fonctions qui contiennent toute l'information sur la dynamique des mouvements des centres diffuseurs du système.

Il se trouve que certains atomes présentent suivant leurs isotopes des longueurs de diffusion cohérente et incohérente très différentes, ce qui permet de privilégier en fonction du choix de l'isotope, l'aspect cohérent ou incohérent de la diffusion neutronique. C'est ce qui est fait en particulier pour les composés comprenant un grand nombre d'atomes d'hydrogène. Du fait des longueurs de diffusion cohérente et incohérente de l'hydrogène et du deutérium, on pourra en travaillant sur un composé totalement hydrogéné observer

la diffusion incohérente liée aux mouvements du proton. Réciproquement, l'observation de la diffusion cohérente dans de bonnes conditions imposera l'utilisation d'un composé totalement deutérié.

$$\begin{array}{ll}
 b_{\text{H}}^{\text{coh}} = -0.3740 \cdot 10^{-12} \text{ cm/atome} & b_{\text{D}}^{\text{coh}} = 0.6672 \cdot 10^{-12} \text{ cm/atome} \\
 \sigma_{\text{H}}^{\text{coh}} = 1.79 \text{ barns} & \sigma_{\text{D}}^{\text{coh}} = 5.59 \text{ barns} \\
 |b_{\text{H}}^{\text{inc}}| = 2.518 \cdot 10^{-12} \text{ cm/atome} & |b_{\text{D}}^{\text{inc}}| = 0.418 \cdot 10^{-12} \text{ cm/atome} \\
 \sigma_{\text{H}}^{\text{inc}} = 79.71 \text{ barns} & \sigma_{\text{D}}^{\text{inc}} = 2.20 \text{ barns}
 \end{array}$$

III - 2. Procédures expérimentales.

Les expériences que nous allons décrire ici ont été réalisées sur le spectromètre à temps de vol. I.N.5. installé sur la source froide du réacteur à haut flux de l'institut Laüe - Langevin.

La bouffée de neutrons monocinétiques incidente est obtenue à partir d'un spectromètre constitué de quatre "choppers" montés sur un axe de rotation unique parallèle au flux de neutrons incidents. Le 1er et le 4^{ième} chopper assurent la monochromatisation du faisceau, le chopper 2 supprime les ordres supérieurs tandis que le troisième évite le recouvrement des bouffées successives de neutrons après diffusion par l'échantillon.

Des détecteurs à Hélium (^3He) sont disposés sur une gamme d'angle 2θ comprise entre 1086° et 130° sur une portion de sphère de rayon $L = 3.997$ mètres. L'utilisation de ces détecteurs permet, en groupant les canaux de spectres enregistrés simultanément à différents angles de diffusion 2θ , d'obtenir un spectre à $|\vec{Q}|$ constant.

Avec ce type d'instrument, le choix à priori des conditions expérimentales est dicté par une étude préalable, fonction des résultats que l'on espère mettre en évidence.

Le premier de ces choix est celui de la longueur d'onde incidente λ_{I} qui résulte en fait d'un compromis entre la résolution en énergie souhaitée et le domaine en $|\vec{Q}|$ accessible à l'expérience (ce dernier étant limité par construction à un domaine angulaire, $2\theta < 130^\circ$).

Dans nos expériences, le meilleur compromis s'est révélé être celui correspondant à une longueur d'onde incidente $\lambda_I = 9.026 \text{ \AA}$ (1.004 meV) qui confère au montage une excellente résolution comprise entre 0.023 meV et 0.027 meV (F.W.H.M) suivant l'angle de diffusion.

Un autre choix important est celui des différents positionnements angulaires des compteurs qu'il faut éviter de placer sur les orientations correspondants aux pics de Bragg de diffraction de l'échantillon de poudre. Le maximum de compteurs a été placé dans le domaine angulaire correspondant au minimum de la diffusion élastique et au maximum de la diffusion quasi élastique $2\theta > 60^\circ$. L'observation s'est faite sur 14 angles simultanément.

Enfin, un certain nombre de compteurs placés à de faibles angles ($2\theta \in 17^\circ$ et 27°) permettent d'obtenir des spectres de diffusion essentiellement élastique et ainsi une détermination aisée d'un facteur d'échelle.

L'échantillon de poudre a été placé dans un container cylindrique d'aluminium de $0.3 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$. Ce boîtier a été placé à 45° de la direction du faisceau incident ce qui se révèle être, compte tenu de l'angle mort introduit par les bords du container, les meilleures conditions de positionnement au regard des contraintes précédemment décrites.

Dans ces conditions huit températures ont été analysées dans la phase plastique du bicyclo (222) octane et une autre juste au dessous de la température de transition.

Les programmes de correction des données (I.N.5 P.D.P) disponibles à l'I.L.L. ont été systématiquement employés.

Des mesures complémentaires à celles décrites ici ont été réalisées indépendamment par M. Bée sur le spectromètre IN6 (time focusing t.o.f. spectrometer). De même un traitement des données en tenant compte de la diffusion multiple, ne révélant d'ailleurs compte tenu des faibles épaisseurs de l'échantillon utilisé que des différences peu importantes avec les résultats que nous allons décrire (- de 5 %), a été effectué également par M. Bée. L'ensemble de ces résultats obtenus sur I.N.5. et I.N.6. a fait l'objet d'une publication (I) dans laquelle on pourra trouver les données de tout ordre, complémentaires de celles que nous avons choisies de décrire dans ce mémoire, ces dernières ayant essentiellement rapport aux diverses hypothèses et modèles physiques utilisés dans les affinements des résultats expérimentaux.

III - 3. Etude par diffusion quasi élastique incohérente des neutrons froids des mouvements de réorientation du bicyclo (222) octane.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Bée. Ce dernier a récemment détaillé tous les modèles pouvant être utilisés dans l'affinement des données de diffusion incohérente neutronique et il a étudié à l'aide de ces derniers, la diffusion incohérente neutronique des adamantanes substitués (M. Bée, Thèse 1980) [1]. Aussi je vais me contenter dans ce mémoire de décrire succinctement les différents modèles que nous avons utilisés et de commenter les résultats obtenus :

La fonction de diffusion incohérente neutronique relative aux rotations d'un proton s'écrit donc :

$$S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega) = e^{-\langle u_x^2 \rangle Q^2} \cdot T.F._\omega [|b_H^{inc}|^2 \langle e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} \cdot e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle_R] \quad (III-5)$$

La fonction de corrélation précédente peut se calculer de manière classique à partir de la probabilité double $P(\Omega(0), \Omega(t))$ de trouver la molécule dans l'orientation caractérisée par $\Omega(0)$ à l'instant 0 et cette même molécule dans l'orientation $\Omega(t)$ à l'instant t. Les conventions des angles d'Euler Ω sont les mêmes que celle du chapitre II.

Note : Par la suite, la fonction de diffusion sera donnée en omettant le facteur de proportionnalité $|b_H^{inc}|^2$ de même que le facteur d'agitation thermique.

$$\text{Soit } \langle e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle_R = \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} P(\Omega_1, \Omega_2) e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(\Omega_1)} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(\Omega_2)} d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (III-6)$$

avec $\Omega_1 = \Omega(0)$ qui repère l'orientation de la molécule à $t = 0$.

et $\Omega_2 = \Omega(t)$ qui repère l'orientation de la molécule à t.

La probabilité double $P(\Omega_1, \Omega_2)$ est plus généralement écrite par rapport à la probabilité conditionnelle de trouver la molécule à l'instant t dans l'orientation Ω_2 si elle possédait l'orientation décrite par Ω_1 à l'instant $t = 0$.

$$P(\Omega_1, \Omega_2) = P_0(\Omega_1) \cdot P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) \quad (\text{III-7})$$

C'est à ce niveau, dans la détermination de cette probabilité conditionnelle qu'interviennent les différents modèles qui prennent en compte les réorientations moléculaires : nous en avons utilisé essentiellement trois dans les affinements.

III - 3.a). Le modèle de diffusion rotationnelle.

Dans ce modèle, on suppose que la molécule effectue des sauts plus ou moins aléatoires entre deux orientations voisines réparties au hasard sur une sphère. L'équation de la conservation du flux de probabilité (Favro 1965) [2 a], en se limitant au cas de grande viscosité (Springer 1972) [2 b] s'écrit,

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} (P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)) = \vec{\nabla}_{\Omega_2} \cdot [\vec{\nabla}_{\Omega_2} \cdot P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) + \frac{1}{k_B T} (\vec{\nabla}_{\Omega_2} V(\Omega_2)) \cdot P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)] \quad (\text{III-8})$$

où D est le coefficient de diffusion rotationnelle

et $\vec{\nabla}_{\Omega}$ l'opérateur gradient (relatif aux angles d'Euler $\Omega = \alpha, \beta, \gamma$)

Le potentiel $V(\Omega)$ est le potentiel effectif auquel est soumise la molécule. Il est relié comme on l'a déjà vu au chapitre II, à la probabilité d'orientation de la molécule $P_0(\Omega)$ par :

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{Z} \exp(-V(\Omega)/k_B T) \quad (\text{III-9})$$

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-V(\Omega)/k_B T) d\Omega$$

Comme cela avait été fait pour la probabilité d'orientation de la molécule $P_0(\Omega)$ on peut développer $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ suivant une base de fonctions adaptées à la symétrie.

$$P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) = \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \lambda_1 \lambda_1' \\ \lambda_2 \lambda_2'}} B_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}(t) \cdot U_{\ell_1}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\Omega_1) \cdot U_{\ell_2}^{\lambda_2 \lambda_2'}(\Omega_2) \quad \text{(III-10)}$$

Sears 1967 [3] a montré que cette probabilité s'exprime dans le cas d'un potentiel effectif isotrope i.e. $\vec{\nabla}_\Omega(V(\Omega)) = 0$ sous la forme :

$$P_c^{\text{iso}}(\Omega_2/\Omega_1, t) = \sum_{(\lambda_1, \lambda_2)} \left(\frac{2\ell+1}{8\pi^2} \right) \cdot F_\ell^{\lambda_1 \lambda_2}(t) \cdot \sum_{\lambda'} U_{\ell}^{\lambda_1 \lambda'}(\Omega_1) U_{\ell}^{\lambda_2 \lambda'}(\Omega_2) \quad \text{(III-11.a)}$$

$$\text{avec } F_\ell^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = \exp(-\ell(\ell+1)Dt) \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \quad \text{(III.11.b)}$$

En portant cette expression de $P_c^{\text{iso}}(\Omega_2/\Omega_1, t)$ dans (III-6), on obtient sans difficulté la forme de $S_{\text{inc}}^R(Q, \omega)$ relative à un échantillon de poudre (cela revient à faire la moyenne sur les orientations de \vec{Q} dans (III-6)).

$$S_{\text{inc}}^R(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{\ell=1}^{\infty} A_\ell(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\tau_\ell}{1 + \omega^2 \tau_\ell^2} \quad \text{(III-12)}$$

$$A_\ell(Q) = (2\ell + 1) j_\ell^2(Qd) \quad ; \quad \tau_\ell^{-1} = \ell(\ell + 1)D \quad \text{avec } \ell = 0, 1, 2, \dots$$

d = rayon de giration du proton

j_ℓ : fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ .

$$Q = |\vec{Q}|$$

Si la molécule contient \underline{n} protons équivalents, l'expression précédente devra être multipliée par \underline{n} pour obtenir la fonction de diffusion rotationnelle incohérente d'une molécule. Si la molécule possède plusieurs types de protons, on devra prendre une moyenne pondérée des facteurs de structure précédents.

Si on a : n_1 protons de type 1, ..., n_p protons de type p.

$$A_\ell(Q) = \frac{1}{n} \sum_p n_p A_\ell^P(Q) \quad n = n_1 + \dots + n_p \quad (\text{III-13})$$

$A_\ell^P(Q) = (2\ell + 1) j_\ell^2(Q d_p)$ pour le modèle de diffusion rotationnelle isotrope.

Dans le cas d'un potentiel effectif $V(\Omega)$ non isotrope, la résolution de l'équation de diffusion (III-8) est beaucoup plus délicate. Cette résolution a été abordée d'une manière générale par Blondeau et Coulon (1975) [4] et la forme finale d'une expression de $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ n'a été obtenue que dans le cas d'une diffusion rotationnelle uniaxiale (Dianoux, Volino 1977) [5]. Comme, seul, le modèle de diffusion rotationnelle isotrope a été appliqué au cas du Bicyclo (222) octane, nous ne dirons rien de plus sur la résolution de l'équation de diffusion avec $\vec{\nabla}_\Omega(V(\Omega)) \neq 0$.

Application du modèle de diffusion rotationnelle isotrope aux réorientations du Bicyclo (222) octane.

Le bicyclo (222) octane possède deux protons non équivalents, avec les rayons suivants (fig. III-1).

$$d_1 = 2.45 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad n_1 = 12$$

$$d_2 = 2.26 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad n_2 = 2$$

Les facteurs de structures $A_\ell(Q)$ sont représentés sur la fig. III-2. Nous avons limité ce calcul à $\ell = 5$ compte tenu de la limitation en $|\vec{Q}|$ imposée par le spectromètre L.N.5. de l'I.L.L. Sur la fig. III-3, nous avons représenté en fonction de la température, l'évolution du temps de relaxation $\tau_D(s) = 1/D$, obtenue par affinement des spectres de diffusion incohérente neutronique (figures III-4). La variation τ_D vérifie une loi d'Arrhenius. Cet accord confirme en moyenne, la validité du modèle de diffusion isotrope dans ce cas, ceci est à rapprocher des données structurales de ce composé qui montrent qu'avec seulement deux coefficients A_4^{11} et A_6^{11} , on obtient une bonne convergence de l'affinement de la structure (conférant à la réorientation du bicyclo (222) octane, un caractère relativement isotrope); les valeurs obtenues pour ce temps de relaxation

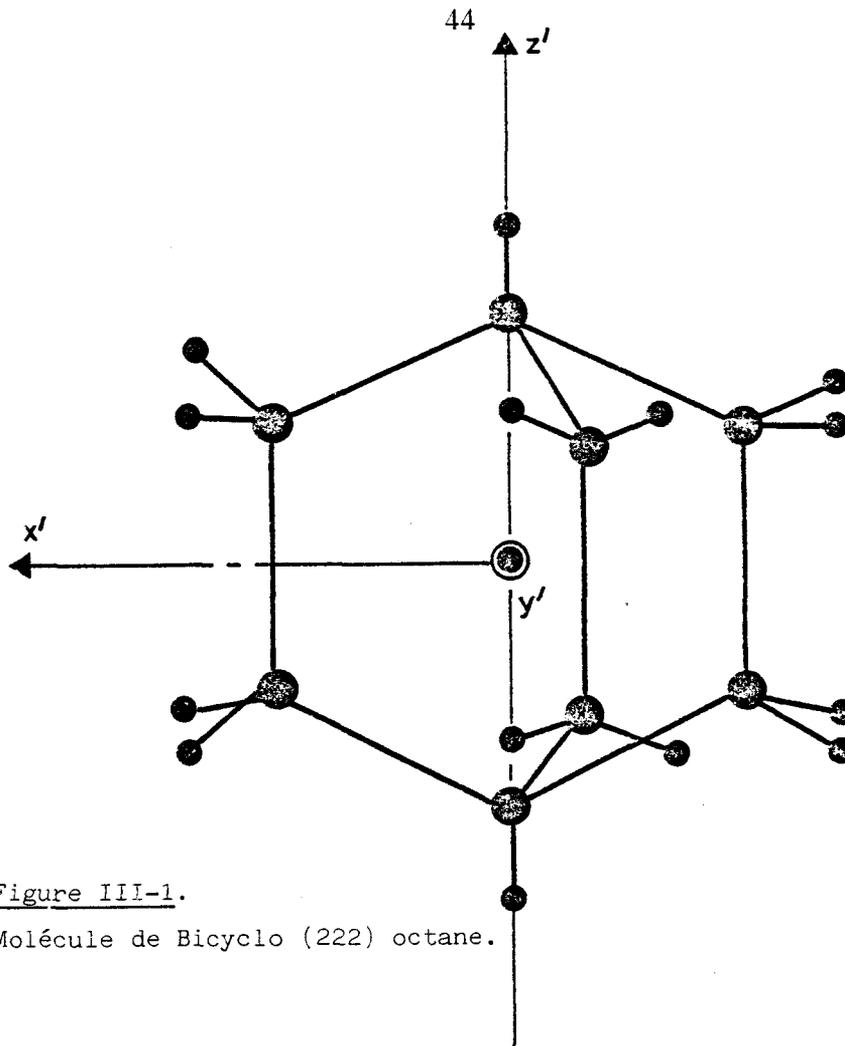


Figure III-1.

Molécule de Bicyclo (222) octane.

expliquent en partie comme nous le verrons par la suite, la non apparition d'un mode de libration de la molécule dans les spectres Raman.

Toutefois, les données structurales militent aussi quand à la localisation de l'axe C_3 moléculaire le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cube et pour une forte délocalisation de la molécule autour de son axe d'ordre 3. Aussi, nous avons envisagé, par la suite, un affinement de données de diffusion incohérente neutronique à partir de modèles à deux types de réorientations (moléculaire + cristalline)

III-3.b. Modèle de saut pour une réorientation uniaxiale.

Ce modèle suppose que le nombre d'orientations accessibles à une molécule est fini et que le temps de réorientation est suffisamment petit devant le temps de résidence τ de la molécule suivant une orientation d'équilibre pour que ce temps puisse être considéré comme nul. Dans ce cas, l'équation de conservation du flux de probabilité s'écrit :

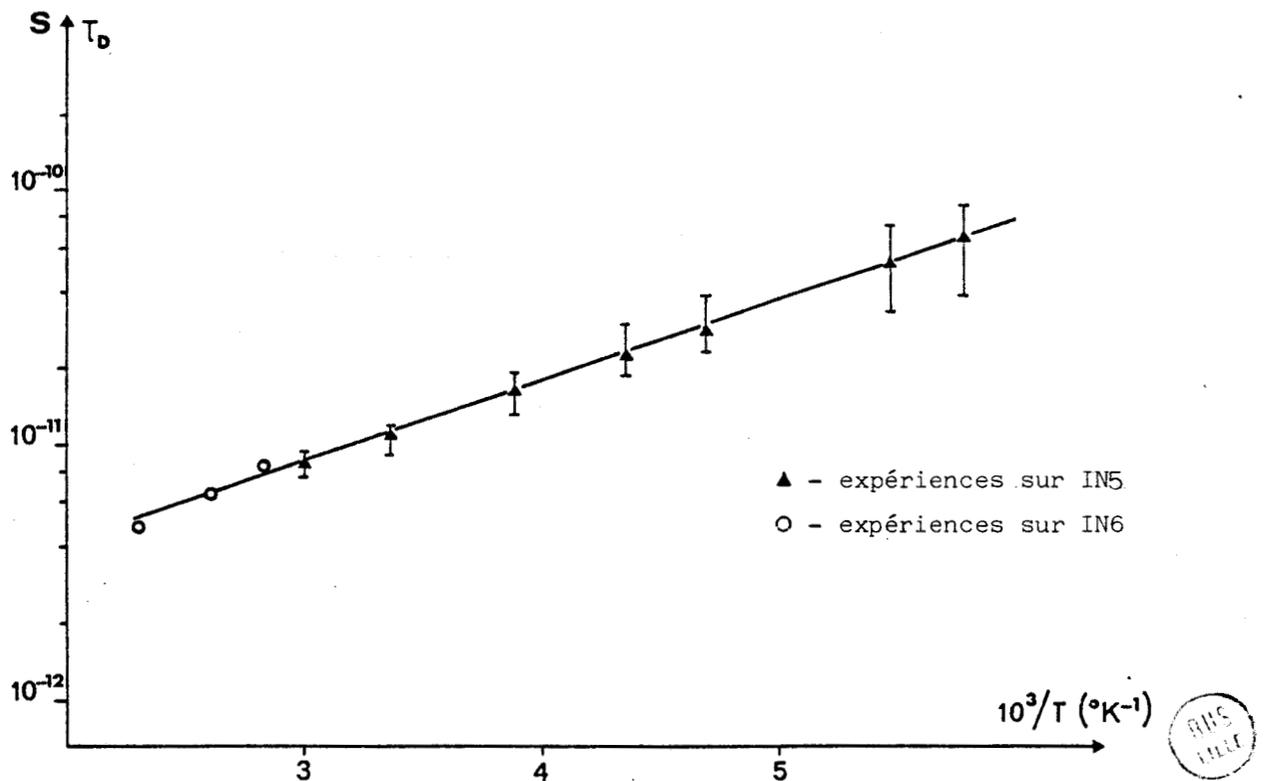
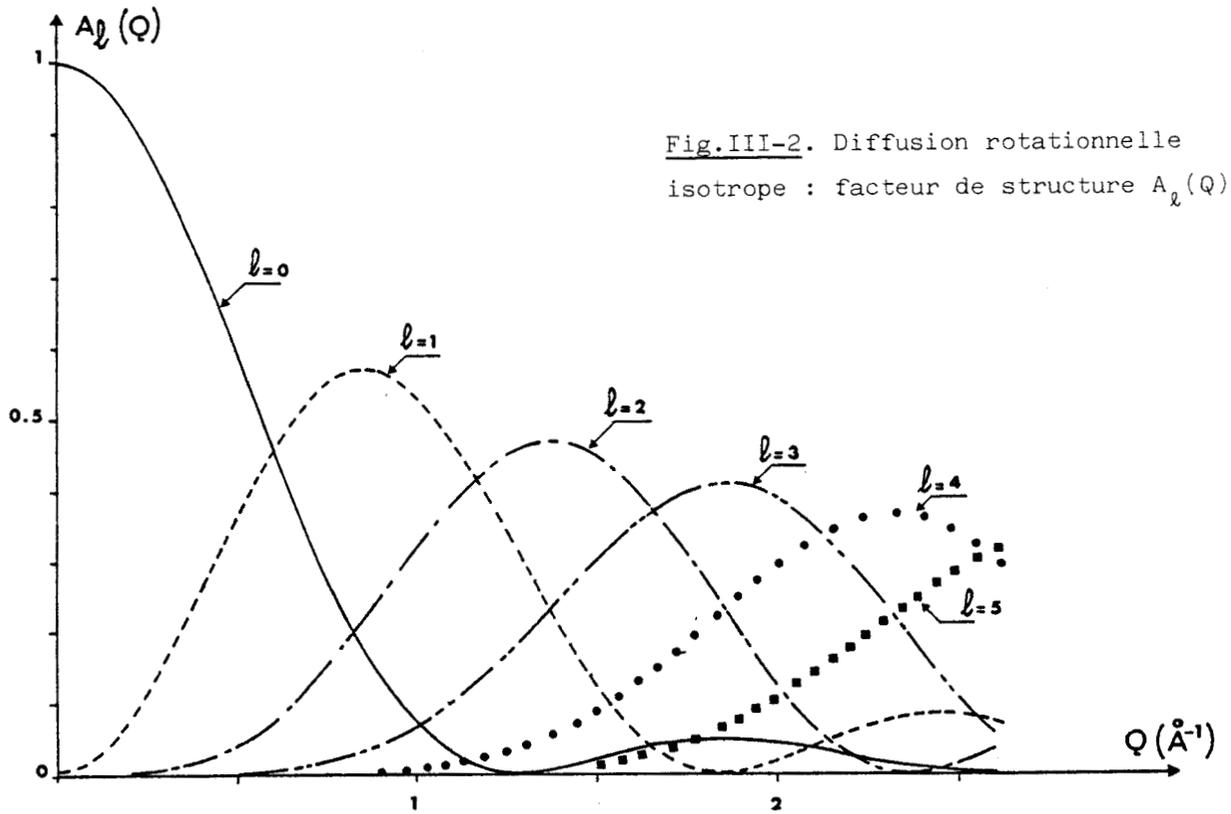
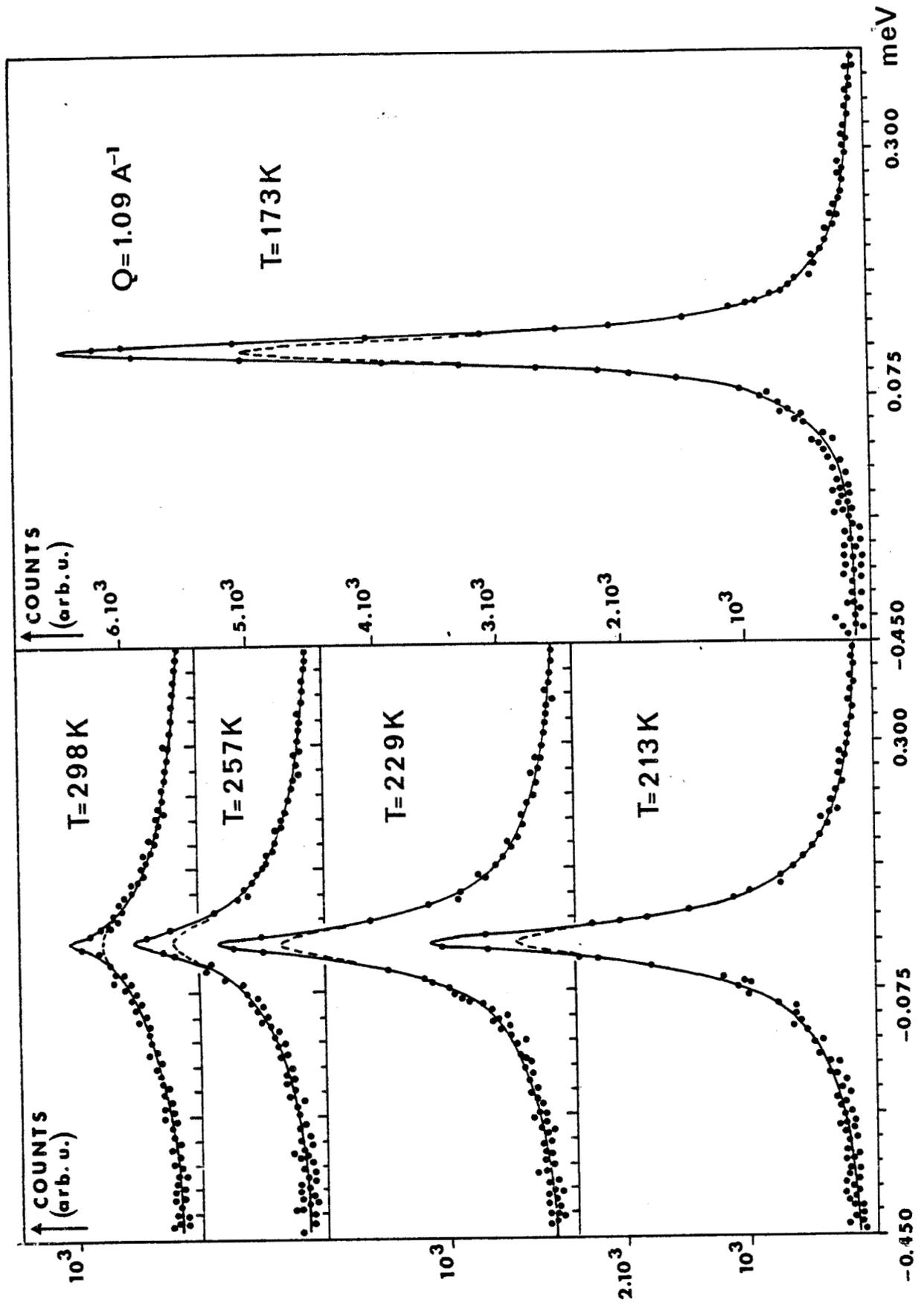


Fig. III-3. Diffusion rotationnelle isotrope : variation du temps de relaxation τ_D avec T^{-1} .





Fig. III-4. Spectres en énergie de diffusion incohérente neutronique du Bicyclo (222) octane.



$$\frac{d}{dt} P_c(\phi_b/\phi_a, t) = \frac{1}{2\tau} [P_c(\phi_{b+1}/\phi_a, t) + P_c(\phi_{b-1}/\phi_a, t)] - \frac{1}{\tau} P_c(\phi_b/\phi_a, t) \quad (\text{III-14})$$

ϕ_a : caractérise la $a^{\text{ième}}$ orientation d'équilibre uniaxiale d'un proton. La valeur des angles étant repérée par rapport a un repère fixe (Fig. III-5), l'équation précédente (souvent appelée "équation maitresse") est résolue avec les conditions aux limites suivantes :

$$P_c(\phi_b/\phi_a, t = 0) = \delta_{ab} \quad P_c(\phi_b/\phi_a, t \rightarrow \infty) = \frac{1}{N}$$

$$\sum_{b=1}^N P_c(\phi_b/\phi_a, t) = 1 \quad \forall t$$

La probabilité de saut par unité de temps est égale à $\frac{1}{\tau}$.
N est le nombre de positions d'équilibre accessible à un proton.

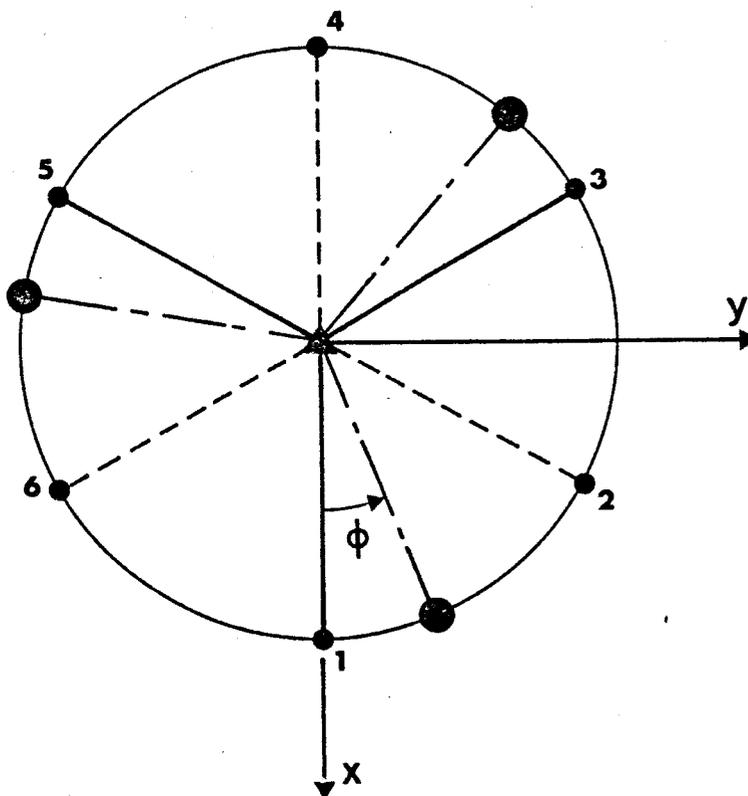


Figure III-5. : Les six positions d'équilibre d'un proton (type CH_2) autour de l'axe C_3 moléculaire.

La solution de l'équation précédente peut se mettre sous la forme

$$P_C(\phi_b/\phi_a, t) = \sum_{n=0}^{N-1} \alpha_{ba}^n e^{-t/\tau_n} \quad (\text{III-15})$$

où les coefficients α_{ba}^n sont obtenus à l'aide des conditions aux limites précédentes et en utilisant des arguments de symétrie,

et τ_n^{-1} est donné d'après Barnes (1973) [6]

$$\tau_n^{-1} = \frac{2}{\tau} \sin^2 \left(\frac{\pi n}{N} \right) \quad (\text{III-16})$$

En portant cette expression dans (III-6) on obtient dans le cas d'un échantillon de poudre la fonction de diffusion incohérente $S_{inc}^R(Q, \omega)$ suivante pour 1 proton

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = B_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{N-1} B_n(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2} \quad (\text{III-17})$$

$$B_n(Q) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N j_0 [2Q d_u \sin \left(\frac{\pi p}{N} \right)] \cdot \cos \left(n \frac{2\pi p}{N} \right) \quad (\text{III-18})$$

d_u : rayon du cercle de giration du proton.

De la même façon que dans le paragraphe précédent, pour une molécule possédant plusieurs couches de protons, on devra faire une moyenne pondérée des différents $B_n^k(Q)$ relatifs à un proton du type k de manière à obtenir la fonction totale de diffusion incohérente neutronique de la molécule.

Les résultats de la structure suggérant une assez forte délocalisation de la molécule autour de son axe, nous avons également considéré la diffusion liée à une diffusion rotationnelle uniaxiale. L'expression de la section de diffusion incohérente quasi élastique est dans ce cas de la forme (Dianoux A.J. et coll. 1975) [7].

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = J_0^2(Q d_u \sin \beta) \delta(\omega) + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} J_m^2(Q d_u \sin \beta) \cdot \frac{m^2 D_u}{\omega^2 + (m^2 D_u)^2} \quad (\text{III-19})$$

où $J_m(X)$ est une fonction de Bessel cylindrique de 1ère espèce et β l'angle.

entre le vecteur de diffusion \vec{Q} et l'axe de rotation. Pour un échantillon de poudre, il faut sommer sur toutes les valeurs de β mais aucune expression analytique ne peut être donnée dans ce cas. L'intérêt d'avoir introduit ce dernier modèle apparaît dans la remarque suivante : à savoir que si le nombre de positions d'équilibre est égal ou supérieur à 6, les modèles de saut discret et de diffusion rotationnelle uniaxiale conduisent aux mêmes résultats pour des valeurs de $Qd_u \leq 3$, qui est la plage obtenue classiquement sur le spectromètre I.N.5. de l'Institut Laue Langevin.

- Modèle de saut appliqué à la réorientation uniaxiale du Bicyclo (222) octane.

L'affinement de la structure à l'aide d'un modèle de Frenkel (chapitre II) suggère l'existence de deux orientations d'équilibre discernables de la molécule (fig. III-5). La molécule passe d'une position d'équilibre à l'autre par des sauts de $\pm 60^\circ$. Par application du formalisme décrit précédemment, on peut décomposer la fonction de diffusion incohérente en quatre composantes, chacune étant relative à une valeur du temps de relaxation donnée par la formule de Barnes [6].

$$\tau_n^{-1} = \frac{2}{\tau} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{6} \right)$$

soit

$$\tau_0^{-1} = 0 \quad \tau_1^{-1} = \tau_5^{-1} = \frac{0.5}{\tau} \quad \tau_2^{-1} = \tau_4^{-1} = \frac{1.5}{\tau} \quad \tau_3^{-1} = \frac{2}{\tau}$$

A chacune de ces composantes on associe un facteur de diffusion $A_p(Q)$ relatif aux combinaisons des $B_n(Q)$ (III-14) correspondants au même temps de relaxation τ_p . Les expressions de ces différents facteurs sont données dans le tableau III.1, et leurs variations en fonction de Q sont représentées sur la figure III.6.

Sur la figure III-7, nous montrons les divers facteurs de diffusion calculés à partir du modèle de diffusion rotationnelle uniaxiale.

Comme application d'un modèle de saut à la réorientation uniaxiale, il est nécessaire d'évoquer ici les résultats obtenus sur les mouvements de réorientation du Bicyclo (222) octane dans sa phase basse température.



TABLEAU III-1.

$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$A_0(Q) = B_0(Q)$	$= \frac{1}{7} [2 + 2 j_o (Qd_u) + 2 j_o (Qd_u \sqrt{3}) + j_o (2 Qd_u)]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau} = \frac{0.5}{\tau}$	$A_1(Q) = B_1(Q) + B_5(Q)$	$= \frac{1}{7} [2 + 2 j_o (Qd_u) - 2 j_o (Qd_u \sqrt{3}) - 2 j_o (2Qd_u)]$
$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau} = \frac{1.5}{\tau}$	$A_2(Q) = B_2(Q) + B_4(Q)$	$= \frac{1}{7} [2 - 2 j_o (Qd_u) - 2 j_o (Qd_u \sqrt{3}) + 2 j_o (2Qd_u)]$
$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2}{\tau}$	$A_3(Q) = B_3(Q)$	$= \frac{1}{7} [1 - 2 j_o (Qd_u) + 2 j_o (Qd_u \sqrt{3}) - j_o (2Qd_u)]$

Largeurs des lorentziennes et expressions analytiques des facteurs de structure $A_p(Q)$ pour le modèle de saut de la réorientation uniaxiale du Bicyclo (222) octane.

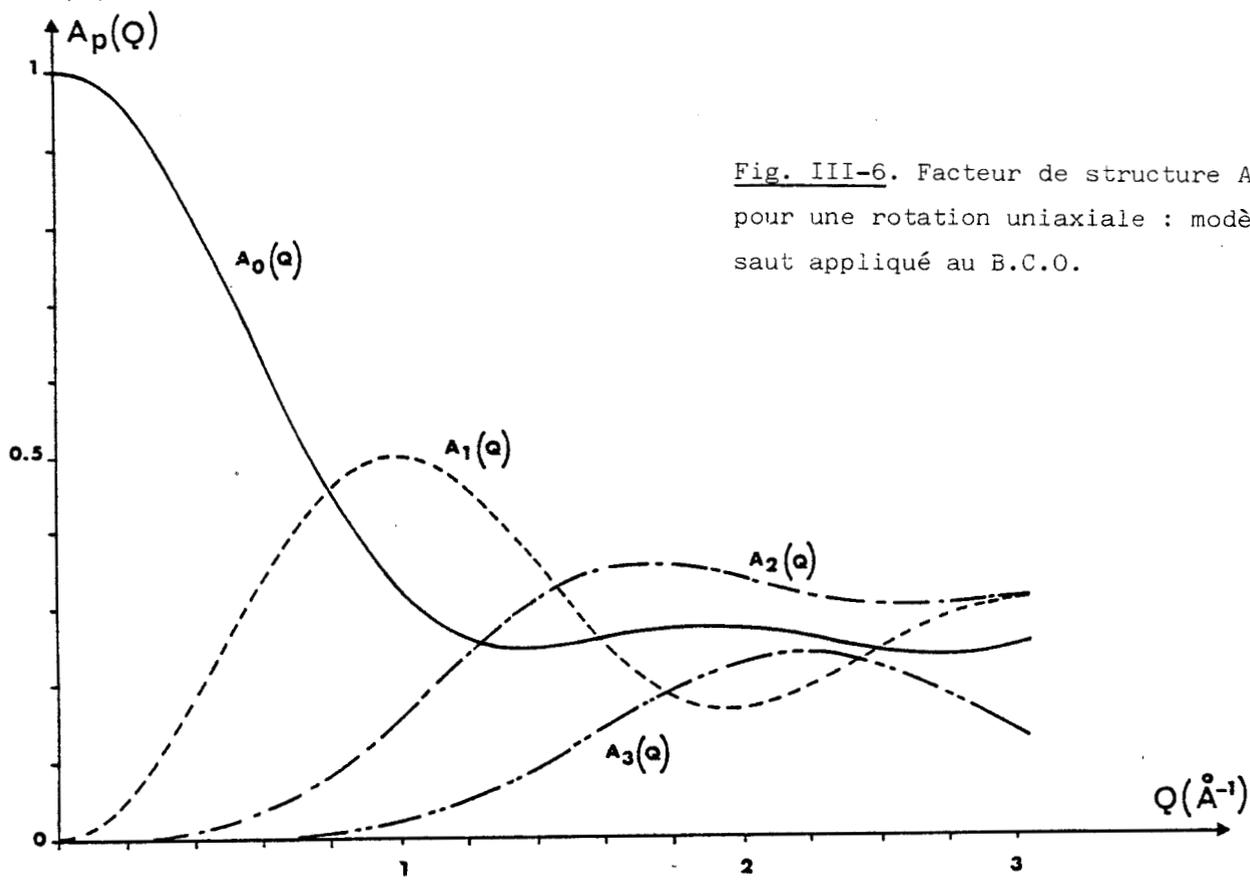


Fig. III-6. Facteur de structure $A_p(Q)$ pour une rotation uniaxiale : modèle de saut appliqué au B.C.O.

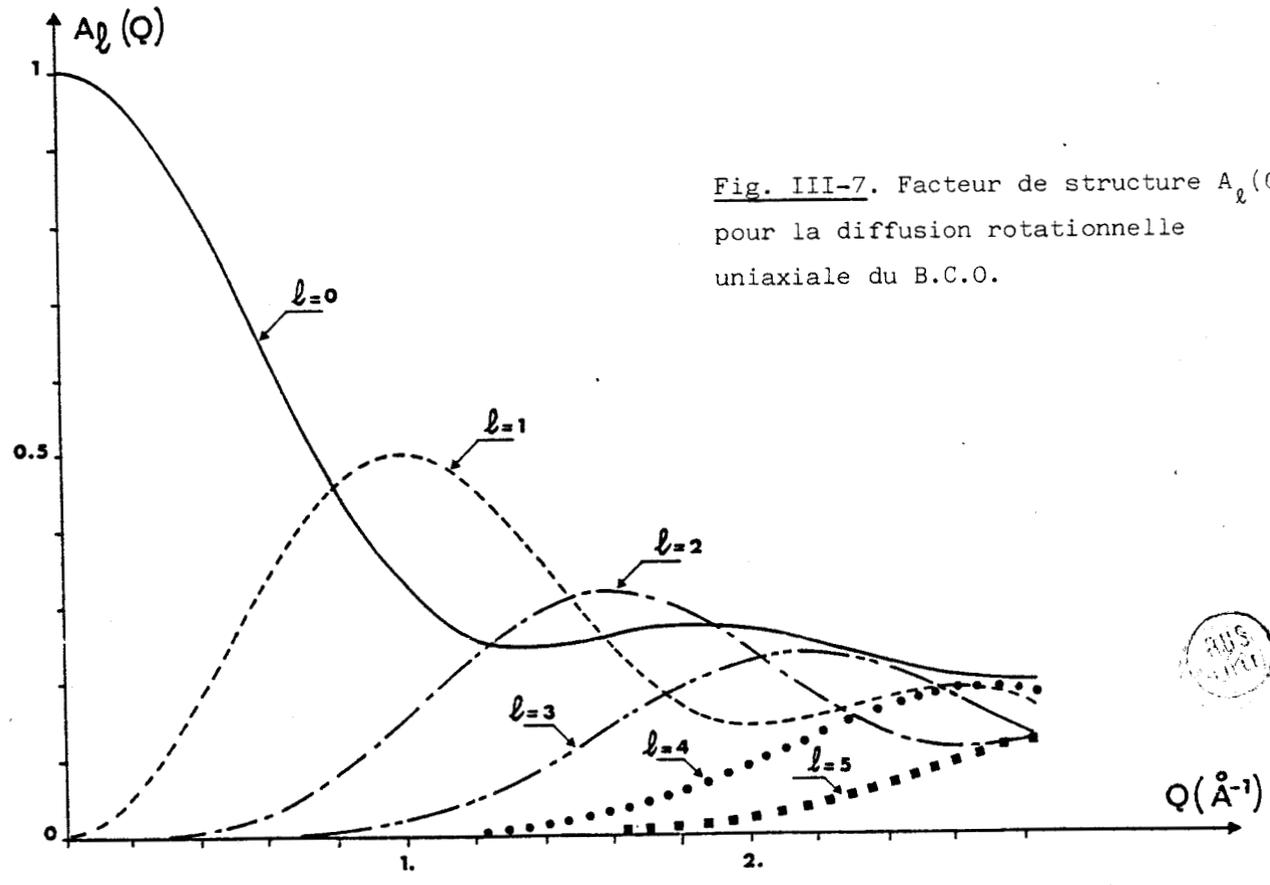


Fig. III-7. Facteur de structure $A_l(Q)$ pour la diffusion rotationnelle uniaxiale du B.C.O.



Cette phase a une structure ordonnée dont le spectre de poudre s'indexe d'après P. Brüesch [8] dans un système hexagonal. Cette description autorise la molécule à se réorienter uniaxialement entre des positions indiscernables par des sauts de $\pm 120^\circ$. Dans ce modèle, la fonction de diffusion incohérente se développe suivant deux composantes

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + A_1(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2}$$

$$A_0(Q) = \frac{1}{7} (3 + 4 j_0(Qd_u \sqrt{3})) \quad (\text{III-20})$$

$$A_1(Q) = \frac{4}{7} (1 - j_0(Qd_u \sqrt{3}))$$

$$\tau' = \frac{2}{3} \tau$$

Les variations des termes $A_0(Q)$ et $A_1(Q)$ sont reportées sur la fig. III-8.

En fait les spectres de diffusion incohérente mesurés dans cette phase ne présentent en aucune valeur de Q un élargissement de la composante quasi-élastique (fig. III-9). Ce résultat signifie qu'au niveau des temps accessibles sur IN5 ($\tau \sim 10^{-10}$ s) aucun mouvement n'est observable dans cette phase. Ces résultats ajoutés à ceux obtenus par résonance magnétique nucléaire par Darmon et Brot (1966) [9], qui n'observent par exemple, aucun palier vers $\sim 6 \text{ G}^2$ de la courbe du second moment contrairement à celui observé dans des composés voisins comme la Triéthylènediamine ou la Quinuclidine, confirment la non existence d'un mouvement de réorientation uniaxiale de la molécule de Bicyclo (222) octane dans sa phase basse température.

III-3.c. Modèles de sauts pour deux mouvements distincts de réorientation.

Comme le montre la structure des composés à désordre orientationnel de symétrie ternaire, on constate qu'il existe toujours dans ces matériaux deux types de mouvements de réorientation :

- un mouvement de réorientation de l'axe C_3 moléculaire entre différentes directions du cristal,

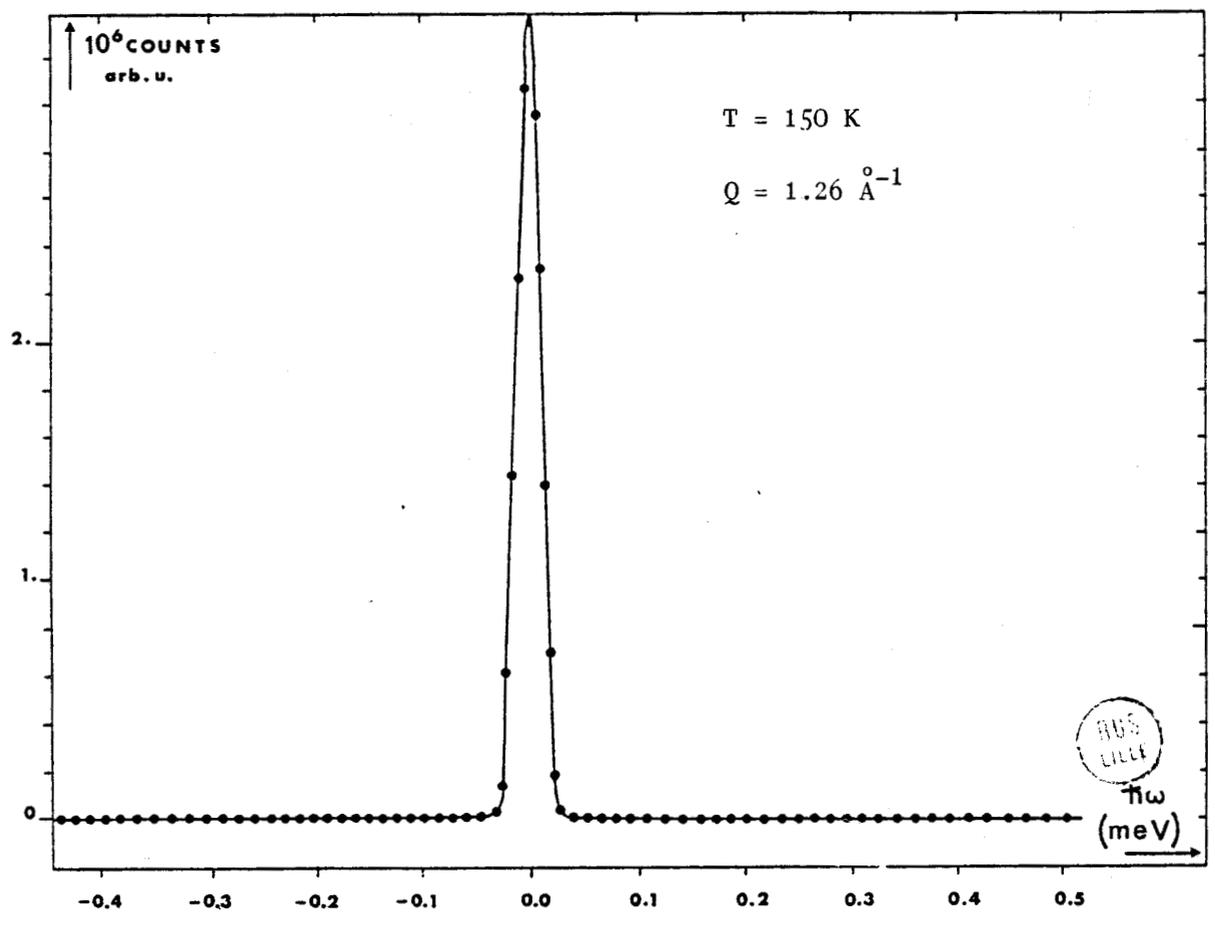
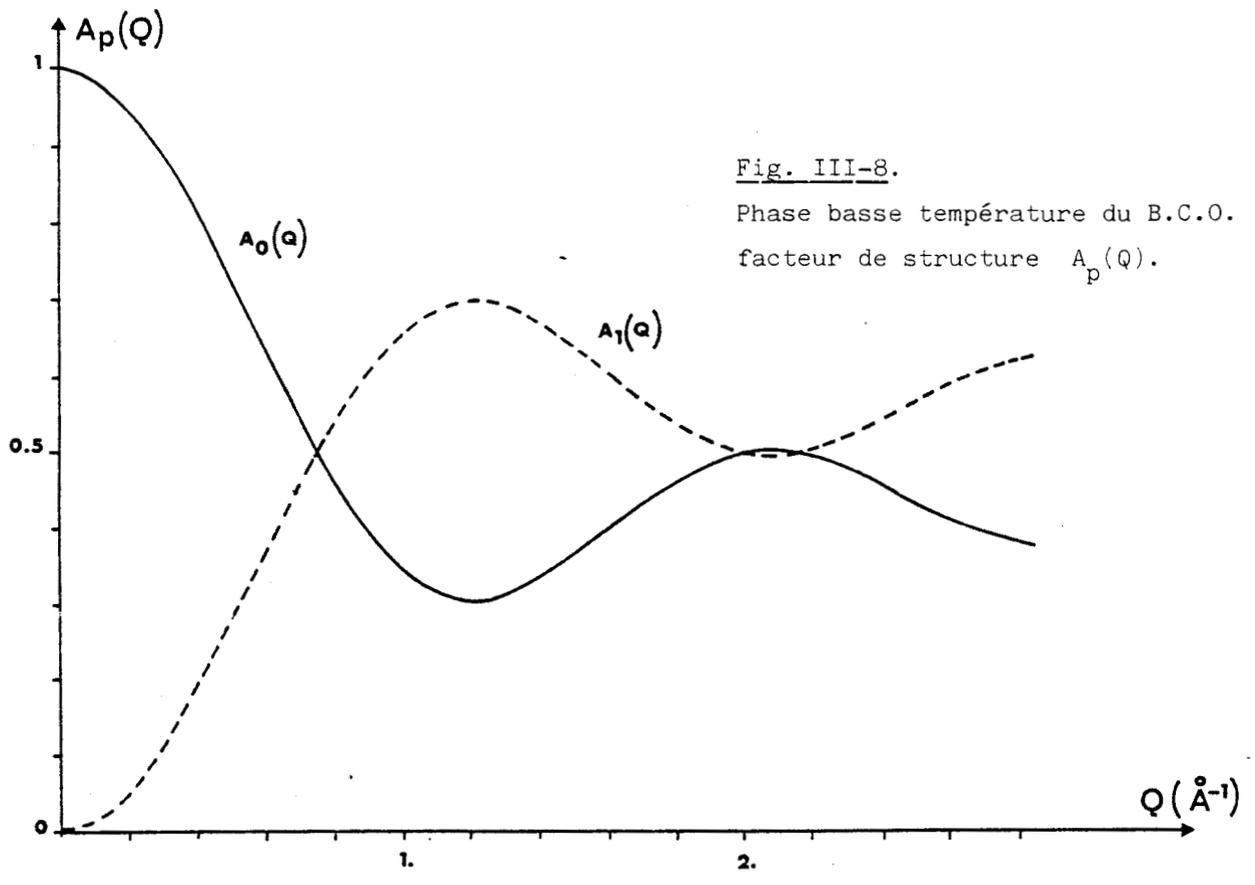


Fig. III-9. Phase basse température du Bicyclo (222) octane
 Spectre en énergie de diffusion incohérente neutronique.

- un mouvement de réorientation de la molécule autour de son axe d'ordre 3.

Ainsi peut-on définir un groupe ponctuel de symétrie \underline{C} caractérisant les rotations qui amènent l'axe C_3 moléculaire suivant les directions d'équilibre du cristal. De même, on peut définir un groupe ponctuel de symétrie \underline{M} traduisant les rotations qu'effectue la molécule autour de son axe moléculaire.

Le modèle permettant dans ce cas de calculer les fonctions de corrélations du type (III-6) a été décrit par Rigny (1972) [10], Thibaudier et Volino (1975) [11], l'hypothèse de base de ce modèle étant que les fonctions de probabilité des différentes rotations sont des fonctions centrales sur le groupe, c'est à dire que toutes les rotations appartenant à une même classe, ont la même probabilité de se réaliser. On constate à l'évidence la restriction de cette hypothèse pour des molécules de symétrie ternaire. Si on regarde une molécule de symétrie ternaire alignée suivant un axe 3 cristallographique, la probabilité de rotation de la molécule autour de cet axe est tout à fait différente de celles autour des autres axes d'ordre 3 cristallographiques. Cette remarque est également vraie pour les rotations de 180° autour des directions $[110]$. Seules les rotations autour des directions $\langle 100 \rangle$ vérifient cette hypothèse. En général, les opérations qui vérifient cette hypothèse ne forment pas un groupe complet de symétrie. Aussi, pour pouvoir appliquer le modèle de Rigny, on a recours à un artifice qui consiste à considérer le groupe de toutes les rotations cristallines mais on affecte une probabilité nulle aux classes de symétrie qui ne vérifient pas l'hypothèse de départ des fonctions centrales.

Application du modèle de sauts aux deux mouvements distincts de réorientation du Bicyclo (222) octane.

Les deux groupes de rotations cristallines et moléculaires sont dans ce cas :

- 0 pour le groupe des rotations cristallines,
- C_6 pour le groupe des rotations moléculaires.

Sachant que la rotation de la molécule autour de son axe d'ordre 3 se fait par saut de $\pm 60^\circ$ (rotation M_6) et que l'axe C_3 moléculaire est aligné le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cube et qu'on peut passer d'une

direction $\langle 111 \rangle$ à l'autre, par une rotation de 90° (rotation C_4) autour des axes $[100]$ du cristal, ces rotations répondant aux critères des fonctions centrales de Rigny, on peut alors appliquer les résultats de ce formalisme.

A chaque représentation irréductible μ du groupe produit $O \otimes C_6$ on peut attribuer un temps de corrélation τ_μ tel que :

$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_{\nu \in O} \frac{1}{\tau_\nu} \left(1 - \frac{\chi_\mu^{\nu e}}{Ee \chi_\mu} \right) + \sum_{\eta \in C_6} \frac{1}{\tau_\eta} \left(1 - \frac{\chi_\mu^{E\eta}}{Ee \chi_\mu} \right) \quad (\text{III-21})$$

$$\text{avec} \quad \chi_\mu^{\nu\eta} = \chi_{\mu}^{\nu}{}_{\text{cristal}} \cdot \chi_{\mu}^{\eta}{}_{\text{mol.}}$$

$\chi_{\mu}^{\nu}{}_{\text{cristal}}$ est le caractère de la classe ν du groupe des rotations cristallines relatif à la représentation irréductible μ_{cristal} du groupe O .

$\chi_{\mu}^{\eta}{}_{\text{mol.}}$ est le caractère de la classe η du groupe des rotations moléculaires relatif à la représentation irréductible μ_{mol} du groupe C_6 .

E et e sont les opérations identités des groupes O et C_6 respectivement.

Les vingt probabilités de sauts $1/\tau_\mu$ calculées à partir de l'expression III-21, sont reportées dans le tableau III-2.

Dans ce modèle, la fonction de diffusion incohérente d'un échantillon de poudre s'écrit sous la forme :

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \sum_{\mu} a_{\mu}(Q) \mathcal{L}_{\mu}(\omega) \quad (\text{III-22})$$

$$\text{où} \quad \mathcal{L}_{\mu}(\omega) = \frac{1}{\Pi} \frac{\tau_{\mu}}{1 + \omega^2 \tau_{\mu}^2} \quad 1/\tau_{\mu} \neq 0$$

$$\mathcal{L}_{\mu}(\omega) = \delta(\omega) \quad \text{pour} \quad 1/\tau_{\mu} = 0$$

le facteur de structure $a_{\mu}(Q)$ s'exprime sous la forme de moyenne pondérée de $a_{\mu}^k(Q)$.

μ_C	μ_M	$1/\tau_\mu$
$A_1 \otimes$	A	$1/\tau_1 = 0$
	B	$1/\tau_2 = 2/\tau_{M6}$
	E ₁	$1/\tau_3 = 1/2 \tau_{M6}$
	E ₂	$1/\tau_4 = 3/2 \tau_{M6}$
$A_2 \otimes$	A	$1/\tau_5 = 2/\tau_{C4}$
	B	$1/\tau_6 = 2/\tau_{C4} + 2/\tau_{M6}$
	E ₁	$1/\tau_7 = 2/\tau_{C4} + 1/2 \tau_{M6}$
	E ₂	$1/\tau_8 = 2/\tau_{C4} + 3/2 \tau_{M6}$
$E \otimes$	A	$1/\tau_9 = 1/\tau_{C4}$
	B	$1/\tau_{10} = 1/\tau_{C4} + 2/\tau_{M6}$
	E ₁	$1/\tau_{11} = 1/\tau_{C4} + 1/2 \tau_{M6}$
	E ₂	$1/\tau_{12} = 1/\tau_{C4} + 3/2 \tau_{M6}$
$F_1 \otimes$	A	$1/\tau_{13} = 2/3 \tau_{C4}$
	B	$1/\tau_{14} = 2/3 \tau_{C4} + 2/\tau_{M6}$
	E ₁	$1/\tau_{15} = 2/3 \tau_{C4} + 1/2 \tau_{M6}$
	E ₂	$1/\tau_{16} = 2/3 \tau_{C4} + 3/2 \tau_{M6}$
$F_2 \otimes$	A	$1/\tau_{17} = 4/3 \tau_{C4}$
	B	$1/\tau_{18} = 4/3 \tau_{C4} + 2/\tau_{M6}$
	E ₁	$1/\tau_{19} = 4/3 \tau_{C4} + 1/2 \tau_{M6}$
	E ₂	$1/\tau_{20} = 4/3 \tau_{C4} + 3/2 \tau_{M6}$

TABLEAU III-2. Les 20 temps de relaxation d'un modèle de sauts avec deux types de mouvements distincts.



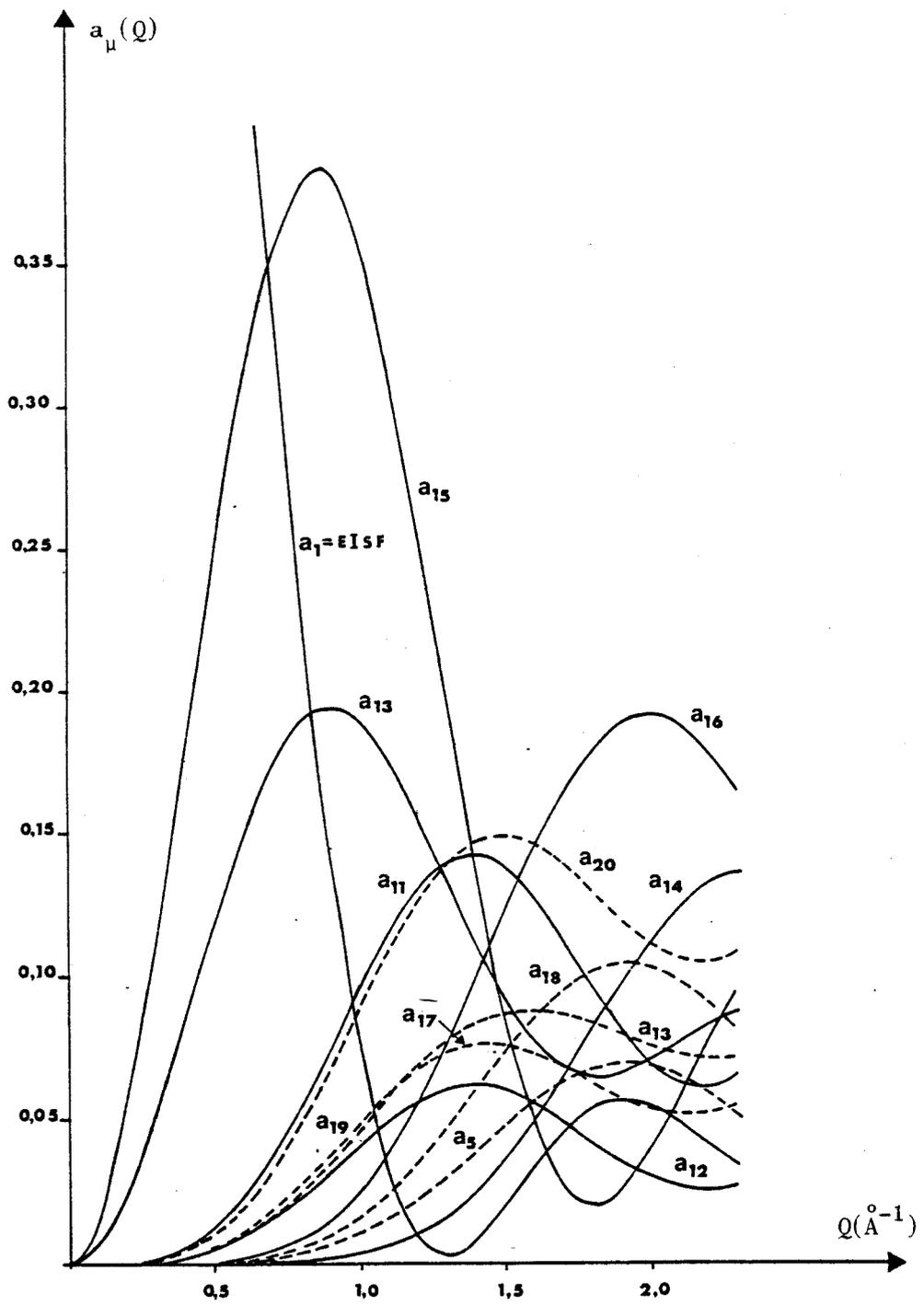


Fig. III-10. Facteurs de structure $a_\mu(Q)$:
modèle de saut à deux mouvements distincts.



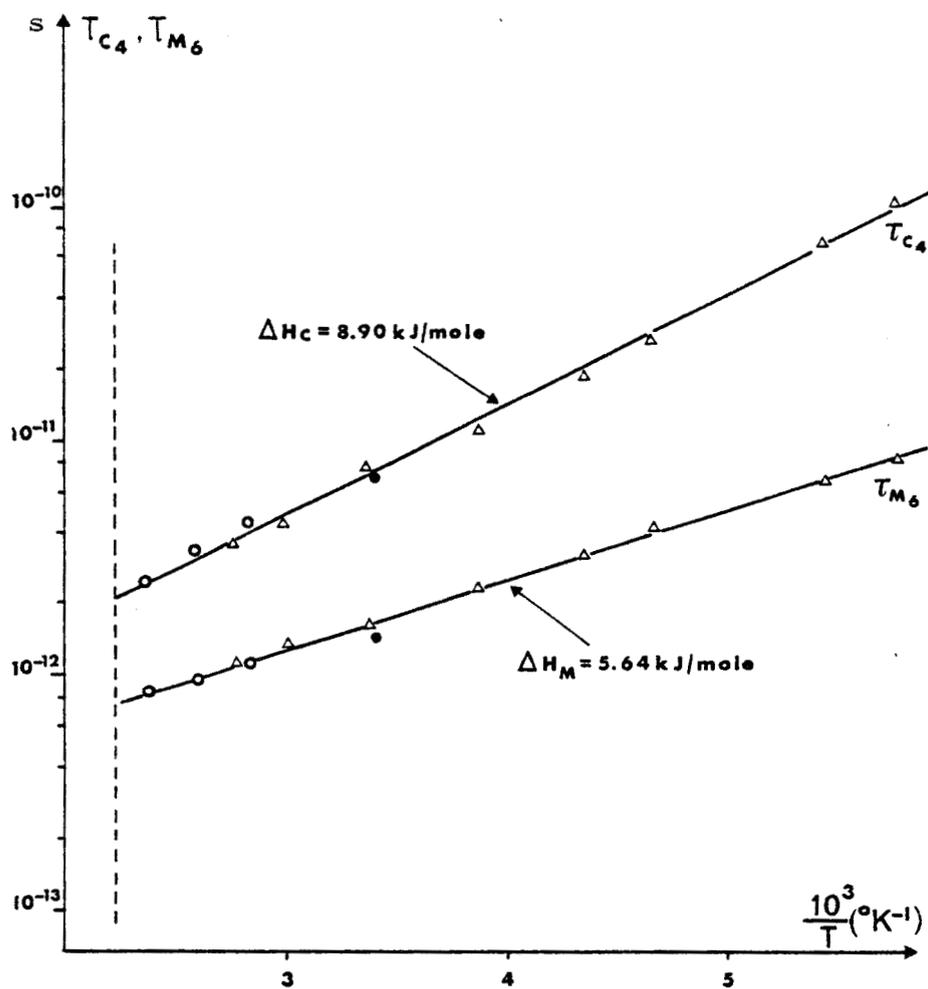


Fig. III-11 : Variation des temps de relaxation τ_{C_4} et τ_{M_6} avec la température : modèle de réorientation à deux sauts distincts.

avec

$$a_{\mu}^k(Q) = \frac{Ee}{g} \sum_{\nu} \sum_{\eta} x_{\mu}^{\nu\eta} \sum_{C_{\nu}} \sum_{M_{\eta}} j_0(Q \cdot |\vec{r}_k - C_{\nu} M_{\eta} \vec{r}_k|) \quad (\text{III-23})$$

où la somme porte sur toutes les classes des groupes 0 et C_6 et sur toutes les opérations C_{ν} et M_{η} de ces différentes classes.

L'évolution des 12 facteurs principaux en fonction de Q est représentée sur la fig. III-10. L'affinement à diverse température des données de diffusion incohérente neutronique à l'aide de ce modèle conduisent aux temps de relaxation τ_{C_4} et τ_{M_6} . Ceux-ci sont donnés fig. III-11, en fonction de $1/T$. On observe que tout deux vérifient une loi d'Arrhénius avec

$$\begin{aligned} \tau_{M_6} &= 1.743 \cdot 10^{-13} \text{ s} \quad \exp(5.64 \text{ kJ mole}^{-1}/RT) \quad \Delta H_M \sim 678 \text{ K} \\ \tau_{C_4} &= 1.952 \cdot 10^{-13} \text{ s} \quad \exp(8.9 \text{ kJ mole}^{-1}/RT) \quad \Delta H_C \sim 1070 \text{ K} \end{aligned}$$

Les valeurs de ces temps de relaxation à $T = 295 \text{ K}$ sont

$$\begin{aligned} \tau_{M_6} &= 1.7 \cdot 10^{-12} \text{ s} \\ \tau_{C_4} &= 7.3 \cdot 10^{-12} \text{ s} \end{aligned}$$

Dans ce chapitre, nous avons analysé les données de diffusion incohérente neutronique de la phase haute température du Bicyclo octane à partir essentiellement de deux modèles de réorientation :

Tout d'abord à l'aide du modèle de diffusion rotationnelle isotrope qui nous a fourni la loi de variation avec la température de temps de relaxation τ_D . Celle-ci reste bien définie dans le domaine des hautes températures (figure III.3). Par contre, à plus basse température ($T < 295 \text{ K}$), les affinements introduisent une indétermination importante de la valeur de ce temps, d'autant plus grande que la température décroît ; ceci implique dans ce domaine de température un écart sensible de la dynamique de la réorientation moléculaire avec une diffusion rotationnelle isotrope.

Dans un deuxième temps, il nous a donc paru intéressant d'analyser ces données à l'aide d'un modèle de saut. Au regard de la symétrie moléculaire et

des positions d'équilibre , deux types de réorientations par saut peuvent être envisagés : des rotations de 90° autour des axes cristallins (auxquelles on associe un temps τ_{C_4}) ; des rotations de 60° autour de l'axe principal moléculaire (auxquelles on associe un temps τ_{M_6}). Les variations avec la température de ces deux temps ont été obtenues (fig. III.11). Les valeurs de ceux-ci bien que différentes restent comparables au niveau des ordres de grandeur (par opposition, on peut examiner le cas du cyanoadamantane en annexe) de plus, leurs écarts diminuent à mesure que la température augmente. Ceci explique l'accord observé à haute température par l'affinement des données à l'aide du modèle de diffusion rotationnelle isotrope. Ce modèle de réorientation permet dans tout le domaine de température de décrire la dynamique de la réorientation monomoléculaire du Bicyclo (222) octane.

ANNEXE

Rappel concernant les temps de relaxation des réorientations monomoléculaires du 1 - Cyanoadamantane.

Le temps de relaxation du mouvement de rotation uniaxial a été déterminé par M. Bée (1980) [1] dans un modèle de sauts à 12 positions d'équilibre (saut de $\pm 30^\circ$) et il obtient comme temps τ_u :

$$\tau_u = 5.64 \cdot 10^{-14} \text{ s} \exp(\Delta H_u / RT)$$

$$\Delta H_u = 8.3 \text{ kJ/mole} \quad (\text{energie d'activation})$$

$$\tau_u \simeq 1.7 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à } T = 295 \text{ K.}$$

Comme le montre la figure (II-6), l'axe C_3 moléculaire du 1-Cyanoadamantane est fortement localisé suivant les directions $\langle 100 \rangle$ du cristal, la réorientation de cet axe est en fait fortement empêché stériquement et sa fréquence de réorientation est faible et hors de la gamme de mesure des appareils de diffusion incohérente neutronique. Toutefois, la présence d'un dipole électrique le long de l'axe moléculaire C_3 permet d'obtenir le temps de relaxation correspondant au basculement du dipole entre les diverses orientations $\langle 100 \rangle$ du cristal à partir de mesures diélectriques, (Amoureux, 1981) [12]:

$$\tau_{C \equiv N} = 5.22 \cdot 10^{-15} \exp(\Delta H_{C \equiv N} / RT) \quad (\tau_{C \equiv N} \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ s} \text{ à } T = 295 \text{ K})$$

$$\Delta H_{C \equiv N} = 44.6 \text{ kJ/mole}$$

On constate ainsi qu'à la température ambiante, ce temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-7} s donc suffisamment faible pour que dans le traitement des données de Raman et de diffusion cohérente neutronique, le désordre de cet axe puisse être considéré comme quasi statique, compte tenu des résolutions utilisées.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- I - Bée M., Sauvajol J.L., Amoureux J.P., 1982, J. Physique 43, 1797-1808.
- 1 - Bée M., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 2a- Favro L.D., 1965, Fluctuations phenomena in solids, Edit. R.E. Burgers (Academic Press), p. 37.
- 2b- Springer T., 1972, "Quasi elastic neutron scattering for the investigations of diffuse motions in solids and liquids" Springer Tracts in Modern Physics 64.
- 3 - Sears V.F., 1967, Canadian J. of Physics, 45, 237.
- 4 - Brondeau J. & Coulon J., 1975, C.R.A.S. Paris, 281 A, 715.
- 5 - Dianoux A.J. & Volino F., 1977, Mol. Phys., 34, 5, 1263-77.
- 6 - Barnes J.D., 1973, J. Chem. Phys., 58, 5193.
- 7 - Dianoux A.J., Volino F., & Hervet H., 1975, Mol. Phys., 30, 4, 1181-94.
- 8 - Brüesch P., 1966, Spectrochimica Acta 22, 861.
- 9 - Darmon I. & Brot C., 1966, Mol. Crystals 1, 417-427.
- 10 - Rigny P., 1972, Physica, 59, 707-721.
- 11 - Thibaudier C. & Volino F., 1973, Mol. Phys., 26, 5, 1281-1296.
Thibaudier C. & Volino F., 1975, Mol. Phys., 30, 4, 1159-1164.
- 12 - Amoureux J.P., Castelain M., Benada M.D., Bée M., Sauvajol J.L., 1983, J. Physique (accepté pour publication).

CHAPITRE IV

ÉTUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS

DE RÉORIENTATION MONOMOLÉCULAIRE DU 1 - CYANOADAMANTANE

ET DU BICYCLO (222) OCTANE

- MODES INTERNES DE SYMÉTRIE -

CHAPITRE IV : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS DE
 RÉORIENTATION MONOMOLÉCULAIRE DU 1-CYANOADAMANTANE
 ET DU BICYCLO (222) OCTANE - MODES INTERNES DE SYMÉTRIE.

La spectrométrie Raman s'est révélée être un outil très adapté à l'étude des mouvements de rotations moléculaires (Bailey, 1979) [1].

En particulier l'analyse des fréquences, des largeurs, des profils et des intensités intégrées des raies de diffusion Raman relatives à certains modes internes de symétrie j' permet de déterminer un certain nombre de paramètres concernant les réorientations moléculaires. Nous allons dans un premier temps décrire dans quelles conditions on peut avoir accès à certains de ces paramètres, nous indiquerons dans le calcul de la fonction de diffusion Raman sur quelles hypothèses s'appuient notre analyse. Dans un deuxième temps, nous appliquerons ces résultats aux phases "plastiques" du 1 - Cyanoadamantane et du Bicyclo (222) octane et nous comparerons nos données à celles obtenues par d'autres techniques.

IV - 1. Fonction de diffusion Raman relative aux modes internes de vibration moléculaire.

Le calcul que nous allons développer dans la suite est basé sur trois hypothèses simplificatrices.

1) La symétrie des tenseurs de polarisabilité Raman de la molécule isolée n'est pas affectée par l'environnement cristallin. C'est l'hypothèse de Kastler, Rousset (1941) [2] qui permet de déterminer dans quelles conditions de détection un mode interne de vibration pourra être observé dans une phase plastique.

2) Il n'y a pas de couplage entre les différents modes internes j' d'une même molécule, de même qu'entre modes internes de différentes molécules. ($L_1 = L_2$).

3) Il n'y a pas de couplage entre la dynamique des réorientations moléculaires et des vibrations intramoléculaires.

La combinaison de ces deux dernières hypothèses revient à écrire l'énergie potentielle d'un mode interne j' sous la forme :

$$E_{j'} = \sum_{L, n'} (\omega_j^0)^2 (Q_{j',L}^{n'})^2 + \frac{1}{2} \sum_{L, n'_1, n'_2} Q_{j',L}^{n'_1} \langle V_{n'_1, n'_2}^{LL}(\Omega_L) \rangle_R Q_{j',L}^{n'_2} \quad (IV-1)$$

- $V_{n_1, n_2}^{LL}(\Omega)$ est un coefficient de couplage singulier qui peut se décomposer en une partie constante et une partie fluctuante. Dans la suite nous négligerons la partie correspondante aux fluctuations de ce terme, c'est à dire qu'on négligera les effets de champs local (Pick, 1980) [3].

- $\omega_{j'}$ est la fréquence circulaire du mode j' de la molécule isolée,
 $\omega_{j'}^0 = 2 \pi \nu_{j'}^0$.

- $Q_{j',L}^{n'}$ est la n' ^{ième} composante primée de la coordonnée normale du mode j' de la L ^{ième} molécule.

Dans ces conditions la fonction de corrélation relative aux coordonnées normales de vibration s'écrit :

$$\langle Q_{j',L}^{n'}(0) Q_{j',L}^{n'}(t) \rangle = e^{\bar{+} i \omega_{j'} t} \delta_{n, n'} \begin{cases} \nu_{j'+j} \\ \nu_{j'} \end{cases} \quad (IV-2)$$

$$\text{où } \omega_{j'} = \omega_{j'}^0 + \Delta\omega_{j'} \quad \omega_{j'} = 2\pi \nu_{j'}$$

$\Delta\omega_{j'}$ étant le déplacement en fréquence lié au second terme de IV-1.
 $\nu_{j'}$ est le facteur de Bose relatif au j' ^{ième} mode primé.

Si on tient compte d'un élargissement $\Gamma_{j'}$ lié au temps de vie propre de la vibration, la fonction de corrélation précédente devient :

$$\langle Q_{j',L}^{n'}(0) Q_{j',L}^{n'}(t) \rangle = f_{j'}^{\text{vib}}(t) = e^{\bar{+} i \omega_{j'} t} e^{-\Gamma_{j'} t} \delta_{nn'} \begin{cases} \nu_{j'+1} \\ \nu_{j'} \end{cases} \quad (IV-3)$$

Avec ces hypothèses, la fonction intermédiaire de diffusion Raman $I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ (t) peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}(t) = \sum_{n'} \langle [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega_L(0))]_{\alpha\beta} [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega_L(t))]_{\gamma\delta}^* \rangle f_{j'}^{\text{vib}}(t) \quad (\text{IV-4})$$

$[\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega_L)]_{\alpha\beta}$ est la composante $\alpha\beta$ du tenseur Raman de polarisabilité relatif à la $n^{\text{ième}}$ composante primée du mode interne de vibration j' , quand la molécule possède l'orientation décrite par la donnée des trois angles d'Euler Ω_L .

Ce tenseur se déduit de celui relatif à la molécule isolée $\bar{\epsilon}_{j'}^{\text{on}'}$ par la relation usuelle :

$$\bar{\epsilon}_{j'}^{n'}(\Omega) = \bar{R}^+(\Omega) \bar{\epsilon}_{j'}^{\text{on}'} \bar{R}(\Omega) \quad (\text{IV-5})$$

où $\bar{R}(\Omega)$ sont les matrices de rotation habituelles d'argument Ω .

La fonction de diffusion Raman $I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}(\omega)$ est obtenue à partir de la transformée de Fourier de IV-4, soit IV-6 :

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega_L(0))]_{\alpha\beta} [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega_L(t))]_{\gamma\delta}^* \rangle dt \otimes \phi_{j'}^{\text{vib}}(\omega) \quad (\text{IV-6})$$

$\omega = \omega_F - \omega_I$; ω_F fréquence de la lumière diffusée, ω_I fréquence de la lumière incidente et $\phi_{j'}^{\text{vib}}(\omega)$ est la transformée de Fourier de $f_{j'}^{\text{vib}}(t)$.

L'expression IV-6 indique, compte tenu de nos hypothèses, qu'on observera, centrée sur la fréquence ν_j , de vibration une raie dont l'intensité suivant les différentes polarisations ($\alpha\beta, \gamma\delta$) sera fonction de la distribution des orientations d'équilibre de la molécule et dont l'étendue spectrale (sa largeur) dépendra de la dynamique de la réorientation. En particulier, l'intensité intégrée de ce type de raie est une quantité intéressante à analyser car elle nous renseigne sur les orientations moléculaires et nous permet de déterminer un certain nombre de coefficients $A_{\lambda}^{\lambda^0 \lambda'^0}$ de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$.

Cette dernière quantité sera notée :

$$S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'} = \sum_{n'} \langle [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega)]_{\alpha\beta} [\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega)]_{\gamma\delta}^* \rangle_R \cdot v_{j'} \quad (\text{IV-7})$$

la notation $\langle A \rangle_R$ signifiant par la suite = $\int A P_0(\Omega) d\Omega$.

Pour calculer les expressions $I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}(\omega)$ et $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ il est nécessaire de faire apparaître clairement la dépendance en Ω des tenseurs Raman de polarisabilité. Pour cela, on peut par exemple obtenir $\epsilon_{j'}^{n'}(\Omega)$ à partir de (IV-5). Toutefois, dans le chapitre concernant les structures cristallographiques des composés plastiques, nous avons indiqué qu'il était judicieux de développer la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ en fonction "rotateur". De même la probabilité double de trouver la molécule dans l'orientation Ω_1 à l'instant 0 et Ω_2 à l'instant t peut être exprimée à partir de ces mêmes fonctions (Yvinec et Pick 1980) [4].

$$P(\Omega_1, \Omega_2, t) = \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2' \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_1' \lambda_2'}} B_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}(t) U_{\lambda_1 \lambda_1'}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\Omega_1) U_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_2 \lambda_2'}(\Omega_2) \quad (\text{IV-8})$$

Ainsi le développement des tenseurs de polarisabilité Raman, à partir de ces mêmes fonctions, fait apparaître directement dans le calcul de $I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}(\omega)$ et $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ les différents termes $B_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}(t)$ et $A_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'}$ qui contiennent toutes les informations sur la dynamique de la réorientation et sur les diverses orientations de la molécule respectivement. Le calcul de ces expressions est en outre facilité par les relations existant entre les fonctions rotateurs (relation d'orthogonalité par exemple).

Nous adopterons dans ce calcul, le formalisme utilisé pour traiter le désordre d'orientation dans les liquides (Steele 1964) [5] et celui d'impuretés moléculaires dans une matrice (Callender et Pershan 1970) [6]. Ce formalisme a été également utilisé par Pick (1980) [3] dans le cas de phases à désordre orientationnel.

Le tenseur de polarisabilité Raman d'un mode interne de la molécule isolée j' , $\epsilon_{j'}^{\text{on} j'}$, étant un tenseur symétrique de rang 2, il est facile de

connaître ces composantes irréductibles sphériques $(T_{j'}^{n'})^m$ (Rose 1957) [7], composantes qui par construction se transforme sous l'effet d'une rotation comme les harmoniques sphériques de même indice soit :

$$\bar{R}^+(\Omega) (T_{j'}^{n'})^m \bar{R}(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l (T_{j'}^{n'})^{m'} \cdot D_l^{mm'}(\Omega) \quad (\text{IV-9})$$

où les $D_l^{m'm}(\Omega)$ sont les composantes (mm') des matrices de Wigner.

Les composantes $(T_{j'}^{n'})^m$ sont données dans le cas le plus général par :

$$\begin{aligned} (T_{j'}^{n'})_0^0 &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(\epsilon_{j'}^{on'})_{xx} + (\epsilon_{j'}^{on'})_{yy} + (\epsilon_{j'}^{on'})_{zz}] \\ (T_{j'}^{n'})_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [2(\epsilon_{j'}^{on'})_{zz} - (\epsilon_{j'}^{on'})_{xx} - (\epsilon_{j'}^{on'})_{yy}] \\ (T_{j'}^{n'})_2^{\pm 1} &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(\epsilon_{j'}^{on'})_{zx} \pm i(\epsilon_{j'}^{on'})_{zy}] \\ (T_{j'}^{n'})_2^{\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(\epsilon_{j'}^{on'})_{xx} - (\epsilon_{j'}^{on'})_{yy} \pm 2i(\epsilon_{j'}^{on'})_{xy}] \end{aligned} \quad (\text{IV-10})$$

Les six composantes indépendantes du tenseur $\epsilon_{j'}^{on'}$ peuvent être obtenues par inversion des formules précédentes à l'aide des matrices suivantes (Callender, Perschan, 1970) [6].

$$\left. \begin{aligned} (\bar{d})_0^0 &= \frac{2}{3} (\pi)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ (\bar{d})_2^0 &= \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \\ (\bar{d})_2^{\pm 1} &= \left(\frac{2}{15} \pi\right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \mp 1 \\ 0 & 0 & i \\ \mp 1 & i & 0 \end{bmatrix} \\ (\bar{d})_2^{\pm 2} &= \left(\frac{2}{15} \pi\right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 1 & \mp i & 0 \\ \mp i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-11})$$

On peut écrire $\bar{\epsilon}_{j'}^{on'}$ sous la forme :

$$\bar{\epsilon}_{j'}^{on'} = (T_{j'}^{n'})_0^o (\bar{d})_0^o + \sum_{m=-2}^2 (T_{j'}^{n'})_2^m \cdot (\bar{d})_2^m \quad (\text{IV-12})$$

et à partir des expressions (III-5), (III-9), (III-12) :

$$\bar{\epsilon}_{j'}^{n'}(\Omega) = (T_{j'}^{n'})_0^o (\bar{d})_0^o + \sum_{mm'} (\bar{d})_2^m \cdot (T_{j'}^{n'})_2^{m'} \cdot D_2^{mm'}(\Omega)^* \quad (\text{IV-13})$$

L'inversion de la relation II-23, donnant l'expression des fonctions rotateurs à partir des composantes des matrices de Wigner, conduit à :

$$D_\ell^{mm'}(\Omega) = \sum_{\lambda} (S_\ell^{\lambda,m}) (M_\ell^{\lambda',m'})^* U_\ell^{\lambda\lambda'}(\Omega) \quad (\text{IV-14})$$

Soit
$$\bar{\epsilon}_{j'}^{n'}(\Omega) = (T_{j'}^{n'})_0^o \bar{I} + \sum_{\lambda} \bar{s}_\lambda U_\ell^{\lambda\lambda'}(\Omega)^* (m_{j'}^{n'})_{\lambda'} \quad (\text{IV-15})$$

où
$$(m_{j'}^{n'})_{\lambda'} = \sum_{m'} (M_2^{\lambda',m'})^* (T_{j'}^{n'})_2^{m'} \quad (\text{IV-16})$$

et
$$\bar{s}_\lambda = \sum_m (S_2^{\lambda,m}) (\bar{d})_2^m \quad (\text{IV-17})$$

Les diverses expressions de $(m_{j'}^{n'})_{\lambda'}$ et \bar{s}_λ sont données en annexe du chapitre pour les deux cas que nous étudierons ici le 1 - Cyano-adamantane et le bicyclo (222) octane.

Un certain nombre de remarques peuvent être faites.

- Le terme $(m_{j'}^{n'})_{\lambda'}$ traduit la symétrie du mode interne j' .
Comme précédemment λ' représente un indice multiple (Γ', n', μ') où

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma' \text{ est le nom de la représentation irréductible du groupe moléculaire} \\ n' \text{ sa dimension,} \\ \mu' \text{ le nombre de fois que cette représentation apparaît dans la décomposition.} \end{array} \right.$$

Ainsi Γ' est identique à la représentation irréductible du groupe moléculaire à laquelle appartient le mode j' .

Soit $\Gamma' \equiv j'$.

Le tenseur \bar{s}_λ est lié à la symétrie du site et il est identique au tenseur de polarisabilité relatif au groupe de symétrie du site tabulé par Poulet et Mathieu par exemple [8] .

L'avantage essentiel de mettre le tenseur de polarisabilité Raman $\bar{\epsilon}_{j'}^{n'}(\omega)$ sous la forme IV-15, est qu'il permet de faire apparaître clairement les symétries du groupe du site et du groupe moléculaire rendues actives dans les conditions de polarisation des lumières incidentes et diffusées préalablement choisies. A partir de IV-6, l'intensité de la diffusion Raman peut se mettre sous la forme :

$$(I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{j'}(\omega))^R = [(T_{j'}^{n'})_0^{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \cdot \delta_{\lambda'A_1} \delta_{\lambda'A_{1g}} + \sum_{\lambda} (\bar{s}_\lambda)_{\alpha\beta} (\bar{s}_\lambda)_{\gamma\delta}^* \cdot \sum_{\lambda'} |(\bar{m}_{j'}^{n'})_{\lambda'}|^2 F_{LL}^{\lambda\lambda'}(\omega)] \quad (\text{IV-18.a})$$

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L(0)) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L(t))^* \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV-18.b})$$

et finalement

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{j'}(\omega) = (I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{j'}(\omega))^R \otimes \phi_{j'}^{\text{vib}}(\omega) \quad (\text{IV-18.c})$$

la fonction $F_{LL}^{\lambda\lambda'}(\omega)$ sera appelée par la suite fonction de diffusion Raman rotationnelle.

Cette fonction est donc la transformée de Fourier du coefficient

$B_{\lambda_1\lambda_1'\lambda_2\lambda_2'}^{j'}(t)$ (Pick 1980) [3]. Les seuls termes autorisés par la symétrie sont :

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 \quad \Gamma_1' = \Gamma_2'$$

$$n_1 = n_2 \quad n_1' = n_2'$$

Le tableau suivant résume le nombre de coefficients B accessibles en Raman pour des molécules de symétrie ternaire D_{3h} et C_{3v} dans un site cubique O_h .

ℓ_1, ℓ_2	O_h, C_{3v}	O_h, D_{3h}
$\ell_1 = 2, \ell_2 = 2$	$B(F_{2g} A_1) ; 4B(F_{2g} E)$ $B(E_g A_1) ; 4B(E_g E)$	$B(F_{2g} A_1'), B(F_{2g} E'), B(F_{2g} E'')$ $B(E_g A_1'), B(E_g E'), B(E_g E'')$

D'autre part il est alors relativement facile de calculer les intensités intégrées $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ en utilisant le développement en rotateur de la probabilité d'orientation de la molécule $P_O(\Omega)$.

Les composantes irréductibles $(T_{j'}^{n'})_{\ell}^m$ d'un tenseur de rang 2, n'ayant des termes non nuls que pour $\ell = 0$ ou $\ell = 2$, l'intensité intégrée $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ n'est fonction que des coefficients $A_{\ell}^{\lambda^0 \lambda'^0}$ relatifs à $\ell \leq 4$.

Les tableaux IV-1 et IV-2 donnent les résultats du calcul des $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ pour les différents modes internes du 1-Cyanoadamantane et du Bicyclo (222) octane respectivement. A la vue de ces résultats, on peut noter qu'il est possible d'obtenir à partir du rapport des intensités intégrées d'un même mode interne j' mesurées dans différentes polarisations, certains coefficients de la probabilité d'orientation $P_O(\Omega)$. Dans les deux cas étudiés ici, seul le coefficient A_4^{11} est accessible à la mesure. D'autre part, de la connaissance à priori du coefficient A_4^{11} (donnée par la structure) on peut calculer pour chaque mode interne j' la valeur des différents rapports d'intensités intégrées accessibles à la mesure et ainsi avoir un test permettant d'attribuer à chaque raie Raman, le type de symétrie à laquelle elle appartient. Cette méthode est particulièrement efficace dans les cas des cristaux à désordre orientationnel possédant un grand nombre d'atomes par maille.

La cohérence (ou non) entre ces résultats révélera la validité (ou la non validité) des hypothèses de départ dans les deux exemples de cristaux à désordre orientationnel que nous examinons.

TABLEAU IV - 1.

Intensités intégrées : 1-Cyanoadamantane

Mode	Orientation 1	Orientation 2
A ₁	$S_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 (1 + \frac{16}{7} f_4')$	$S_{VV}' = f^2 + \frac{4}{5} g^2 (1 - \frac{4}{7} f_4')$
	$S_{VH} = \frac{3}{5} g^2 (1 - \frac{32}{21} f_4')$	$S_{VH}' = \frac{3}{5} g^2 (1 + \frac{16}{7} f_4')$
		$S_{HH}' = \frac{3}{5} g^2 (1 - \frac{32}{21} f_4')$
E	$S_{VV} = \frac{8}{15} (c^2 + d^2) + \frac{64}{15 \times 21} (c^2 - 4d^2) f_4' - \frac{32}{15 \times 21} cd f_4''$	$S_{VV}' = \frac{8}{15} (c^2 + d^2) - \frac{16}{15 \times 21} (c^2 - 4d^2) f_4' + \frac{8}{15 \times 21} cd f_4''$
	$S_{VH} = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) - \frac{32}{15 \times 21} (c^2 - 4d^2) f_4' + \frac{16}{15 \times 21} cd f_4''$	$S_{VH}' = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) + \frac{16}{5 \times 21} (c^2 - 4d^2) f_4' - \frac{8}{5 \times 21} cd f_4''$
		$S_{HH}' = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) - \frac{32}{15 \times 21} (c^2 - 4d^2) f_4' + \frac{16}{15 \times 21} cd f_4''$

$$f = \frac{1}{3} (2a + b) ; \quad f_4' = \frac{9}{8} \left(\frac{7}{12} \right)^{\frac{1}{2}} A_4^{11}$$

$$g = \frac{1}{3} (a - b) ; \quad f_4'' = -\frac{63}{4} \left(\frac{5}{6} \right)^{\frac{1}{2}} A_4^{12}$$

* les intensités intégrées sont données au facteur multiplicatif v_j' .

* orientation 1 et 2 : voir au paragraphe IV-2.



TABLEAU IV - 2.a.

Intensités intégrées : Bicyclo (222) octane

Mode j'	Orientation 1	Orientation 2
A'_1	$S_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f'_4\right)$ $S_{VH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 - \frac{32}{21} f'_4\right)$	$S'_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 \left(1 - \frac{4}{7} f'_4\right)$ $S'_{VH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f'_4\right)$ $S'_{HH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 - \frac{32}{21} f'_4\right)$
E'	$S_{VV} = \frac{8}{15} d^2 \left(1 + \frac{24}{63} f'_4\right)$ $S_{VH} = \frac{2}{5} d^2 \left(1 - \frac{16}{63} f'_4\right)$	$S'_{VV} = \frac{8}{15} d^2 \left(1 - \frac{6}{63} f'_4\right)$ $S'_{VH} = \frac{6}{15} d^2 \left(1 + \frac{24}{63} f'_4\right)$ $S'_{HH} = \frac{2}{5} d^2 \left(1 - \frac{16}{63} f'_4\right)$
E''	$S_{VV} = \frac{8}{15} c^2 \left(1 - \frac{32}{21} f'_4\right)$ $S_{VH} = \frac{6}{15} c^2 \left(1 + \frac{64}{63} f'_4\right)$	$S'_{VV} = \frac{8}{15} c^2 \left(1 + \frac{24}{63} f'_4\right)$ $S'_{VH} = \frac{6}{15} c^2 \left(1 - \frac{32}{21} f'_4\right)$ $S'_{HH} = \frac{6}{15} c^2 \left(1 + \frac{64}{63} f'_4\right)$

(IV-2.a)

TABLEAU IV-2.b.

Bicyclo (222) octane.

Modèle de Frenkel $A_4^{11} = -\frac{\sqrt{21}}{9}$, $f_4' = -\frac{7}{16}$.

Spectres	A_1'	E'	E''
S_{VV}	f^2	$\frac{4}{9} d^2$	$\frac{8}{9} c^2$
S_{VH}	g^2	$\frac{4}{9} d^2$	$\frac{2}{9} c^2$
$R_{cal.}$		1	0.25

$$R_{cal.} = S_{VH}/S_{VV}$$

IV - 2. La technique expérimentale.

Toutes nos mesures ont été effectuées sur un spectromètre Raman "T 800" de la société Coderg. La radiation incidente est la raie à $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ d'un laser à Argon ionisé "Spectra Physics". Le groupe du site des deux cristaux à désordre orientationnel étudiés étant le groupe O_h , on peut à partir des données des tenseurs Raman de polarisabilité de ce groupe (Poulet, Mathieu 1970) [8], calculer à partir de l'expression habituelle (Born, 1962) [9] :

$$I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha \beta \\ \gamma \delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) E_\beta^- E_\delta^+ \quad (\text{IV-19})$$

où n_i est la $i^{\text{ème}}$ composante d'un vecteur unitaire repérant la direction d'analyse de la lumière diffusée et E_i la $i^{\text{ème}}$ composante du champ électrique incident, les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés.

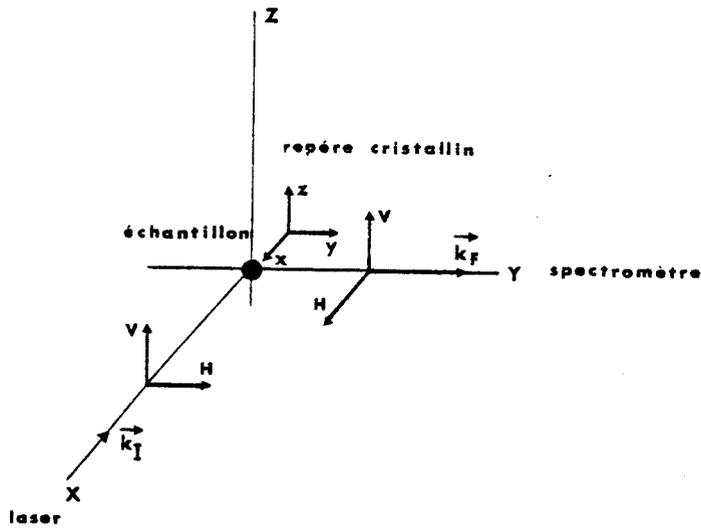


Fig. IV - 1.a.

Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

Deux orientations cristallines ont été utilisées, ce qui donne accès aux spectres Raman suivants :

1 orientation $k_I // C_4^x$ $k_F // C_4^y$

x(zz) y	VV	$A_{1g} + 4E_g$
x(zx) y	VH	F_{2g}
x(yz) y	HV	F_{2g}
x(yx) y	HH	F_{2g}
notation de Porto	polarisation	symétrie des spectres

IV-20.a.

2ème orientation $k_I // C_2$ $k_F // C_4^y$ (notée ' par la suite)

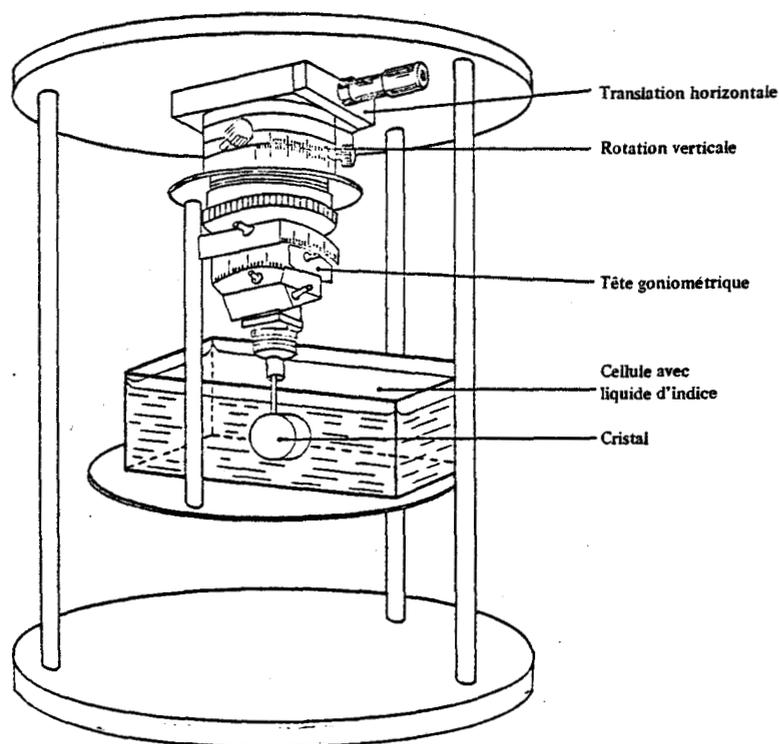
(x - z) (x + z, x + z) y	'VV	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$
(x - z) (x + z, x - z) y	'VH	$3E_g$
(x - z) (y, x + z) y	'HV	F_{2g}
(x - z) (y, x - z) y	'HH	F_{2g}

IV-20.b.



D'autre part, étant amené à mesurer des rapports d'intensités intégrées pour différentes orientations du cristal et sur plusieurs échantillons, il nous est indispensable de définir un invariant permettant de renommer toutes nos mesures. Nous observerons que les sommes suivantes $(I_{VV} + I_{VH})$ et $(I'_{VV} + I'_{VH})$ sont toutes deux égales à $(A_{1g} + 4 E_g + F_{2g})$. Cette somme sera utilisée comme invariant. Enfin, dans les mesures de ces intensités, toutes les corrections liées à la dépolarisation des faisceaux pour les différentes raisons physiques, très complètement décrites par D. Fontaine (1978) [10] ont été prises en compte.

Pour les mesures concernant le 1 - Cyanoadamantane, produit peu sublimable à l'ambiante, nous avons utilisé deux cristaux de formes parallélépipédiques taillés suivant les orientations 1 et 2. Pour l'étude à la température ambiante, ces cristaux ont été placés dans une cuve à eau à faces optiques (fig. IV-1.b) de manière à stopper toute sublimation au niveau des faces du cristal.



Pour les mesures concernant le bicyclo (222) octane, composé qui se sublime très facilement à l'air libre, nous avons utilisé deux sphères de diamètre $\varnothing \approx 0.5$ cm dans lesquelles on a fait croître un monocristal qu'on a ensuite orienté conformément aux notations 1 et 2.

Les mesures de diffusion Raman en fonction de la température que nous décrivons dans ce mémoire ont été obtenues en utilisant une soufflette à débit d'azote réglée permettant d'atteindre des températures jusqu'à 100 K, à mieux que le degré, dans une colonne froide de 0.6 cm de diamètre, (ce qui limite la taille des cristaux utilisables).

IV - 3. Résultats de cette étude sur la phase désordonnée du 1 - Cyanoadamantane

IV - 3.1. Attribution des symétries des modes internes.

La molécule de 1 - Cyanoadamantane possède la symétrie C_{3v} .

Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondants à cette symétrie sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_{A_1} &= \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} & \text{avec } \begin{cases} oz' // C_3 \\ ox' // C_2 \end{cases} \\ \epsilon_{E}^{1'} &= \begin{pmatrix} c & . & d \\ . & -c & . \\ d & . & . \end{pmatrix} & \epsilon_{E}^{2'} = \begin{pmatrix} . & -c & . \\ -c & . & d \\ . & d & . \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Les 75 modes internes du 1 - Cyanoadamantane se décomposent en 17 modes de symétrie A_1 et 25 modes de symétrie E (ces deux symétries étant actives aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge) et 8 modes A_2 .

Les données de diffraction indiquent que l'axe C_3 moléculaire présente des maximums de probabilité quand il se trouve le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube, A_4^{11} est alors une quantité positive (tableau II-1.).

On peut remarquer, à la vue du tableau (IV-1), que de ce fait, tous les modes Raman pour lesquels :

$$S_{HH}^{j'} > S_{VH}^{j'} \quad \text{sont des raies de symétrie } E \quad (\text{IV-21}).$$

Pour toutes les autres raies Raman qui ne suivent pas cette condition, on peut définir un autre test qui permet d'attribuer avec un minimum d'ambiguïté les symétries,

$$\frac{3}{4} S_{VV}^{A_1} - S_{VH}^{A_1} = \frac{3}{4} f^2 + S_{HH}^{A_1} - S_{HH}^{A_1} \quad (IV-22)$$

$$\frac{3}{4} S_{VV}^E - S_{VH}^E = S_{VH}^E - S_{HH}^E$$

la présence du facteur isotrope de diffusion f^2 [$f = \frac{1}{3} (2a + b)$] pour les raies de symétrie A_1 permet de considérer que les raies Raman pour lesquelles la condition

$$\frac{3}{4} S_{VV}^{j'} - S_{VH}^{j'} \gg S_{VH}^{j'} - S_{HH}^{j'} \text{ est réalisée, sont des raies}$$

de symétrie A_1 . C'est par rapport à ces deux tests que nous avons attribué les 17 modes Raman de symétrie A_1 et les 25 modes Raman de symétrie E relatifs à une molécule de 1 - Cyanoadamantane (tableau IV-3). Dans ce même tableau, les résultats obtenus sur poudre par infrarouge sont également donnés. Nous constatons un assez bon accord entre les fréquences des modes obtenus par ces deux techniques.

IV - 3.b. Mesure de A_4^{11}

Les différents modes de symétrie ayant été attribués, on peut alors choisir parmi ceux-ci, des raies Raman de symétrie A_1 relativement isolées dans le spectre de manière à ce que la mesure de l'intensité intégrée de la raie soit la plus fiable possible. A partir des résultats du tableau (IV-3), il est immédiat d'obtenir, à partir de la mesure du rapport expérimental $R_{\text{exp}} = S_{VH}^A / S_{VH}^E$ et moyennant l'invariant précédemment défini, la valeur du coefficient A_4^{11} :

$$R_{\text{exp}} = S_{VH}^A / S_{VH}^E$$

$$R_{\text{cal}} = (1 + \frac{16}{7} f_4^A) / (1 - \frac{32}{21} f_4^E) \quad (IV-23)$$

soit $f_4^A = (R_{\text{exp}} - 1) / (\frac{16}{7} + \frac{32}{21} R_{\text{exp}})$ et $A_4^{11} = \frac{8}{9} (\frac{12}{7})^{\frac{1}{2}} \cdot f_4^A$.



TABLEAU IV - 3.

Attribution des modes internes : 1 - Cyanoadamantane

ν cm ⁻¹	Symétrie	I.R.	ν cm ⁻¹	Symétrie	I.R.	ν cm ⁻¹	Symétrie	I.R.
150. cm ⁻¹	E		980 cm ⁻¹	E	980 cm ⁻¹	2175 cm ⁻¹		
314. cm ⁻¹	E		985 cm ⁻¹	A ₁ ?	1020 cm ⁻¹	2212.5 cm ⁻¹		
316. cm ⁻¹			1040 cm ⁻¹	E	1080 cm ⁻¹	2222 cm ⁻¹		2220 cm ⁻¹
382.5 cm ⁻¹	A ₁		1085 cm ⁻¹	E		2233.5 cm ⁻¹	A ₁	
404.2 cm ⁻¹	E		1101.5 cm ⁻¹	A ₁	1105 cm ⁻¹	2255 cm ⁻¹	A ₁	2250 cm ⁻¹
406.2 cm ⁻¹			1106 cm ⁻¹	E		2866 cm ⁻¹	E*	2860 cm ⁻¹
440.5 cm ⁻¹	E		1128 cm ⁻¹	E*	massif	2894 cm ⁻¹	A ₁ ?	
505. cm ⁻¹	A ₁		1189.4 cm ⁻¹	E	1190 cm ⁻¹	2912 cm ⁻¹	A ₁	
546.5 cm ⁻¹	E	625 cm ⁻¹	1191.4 cm ⁻¹	E		2930 cm ⁻¹	A ₁ *	
649. cm ⁻¹	E	650 cm ⁻¹				2933 cm ⁻¹	E	
694 cm ⁻¹	A ₁ ?	690 cm ⁻¹	1245 cm ⁻¹	E		2955 cm ⁻¹	A ₁	2940 cm ⁻¹
702 cm ⁻¹	A ₁	735 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹	E	1288 cm ⁻¹			
769 cm ⁻¹		765 cm ⁻¹	1294 cm ⁻¹	E	1315 cm ⁻¹			
775 cm ⁻¹	A ₁		1319.5 cm ⁻¹	E*	1350 cm ⁻¹			
888 cm ⁻¹	A ₁	810 cm ⁻¹			1420 cm ⁻¹			
900 cm ⁻¹	A ₁	880 cm ⁻¹	1416 cm ⁻¹	E	1440 cm ⁻¹			
936.5 cm ⁻¹	E	905 cm ⁻¹	1440.5 cm ⁻¹	E	1440 cm ⁻¹			
963 cm ⁻¹	E*	936 cm ⁻¹	1442 cm ⁻¹	E	1450 cm ⁻¹			
			1458.5 cm ⁻¹	E*				
			1476 cm ⁻¹	E				

$\Delta\nu = \pm 1$ cm⁻¹

* modes pour lesquels $S'_{HH} < S'_{VH}$.

Comme nous l'avons signalé en annexe, les raies de symétrie A_1 qui ont un tenseur diagonal ne font intervenir que les fonction adaptées à la symétrie moléculaire M_2^1 c'est à dire en clair que les raies Raman internes de symétrie A_1 ne sont affectées que par la réorientation de l'axe C_3 moléculaire.

Du fait du désordre quasi statique de cet axe, l'élargissement spectral correspondant à la réorientation est très inférieur à la fonction de résolution de l'appareil ($\Gamma_a \sim 2 \text{ cm}^{-1}$). Dans ce cas R_{exp} est simplement le rapport de dépolarisation des raies de symétrie A_1 . Cette remarque met l'accent sur le fait que les mesures du rapport R_{exp} n'auront de sens qu'à condition :

*) de réduire au maximum les causes de dépolarisation des raies (liées à l'orientation des cristaux et aux ouvertures des faisceaux essentiellement),

*) comme de toute façon celles-ci ne pourront jamais être réduites à zéro, il faut effectuer la mesure sur des raies de symétrie A_1 dont le facteur isotrope f^2 est le plus petit possible, de manière à ce que les restes de polarisation liés à ce terme dans les spectres autres que (VV), soient négligeables par rapport à l'intensité de la raie elle-même.

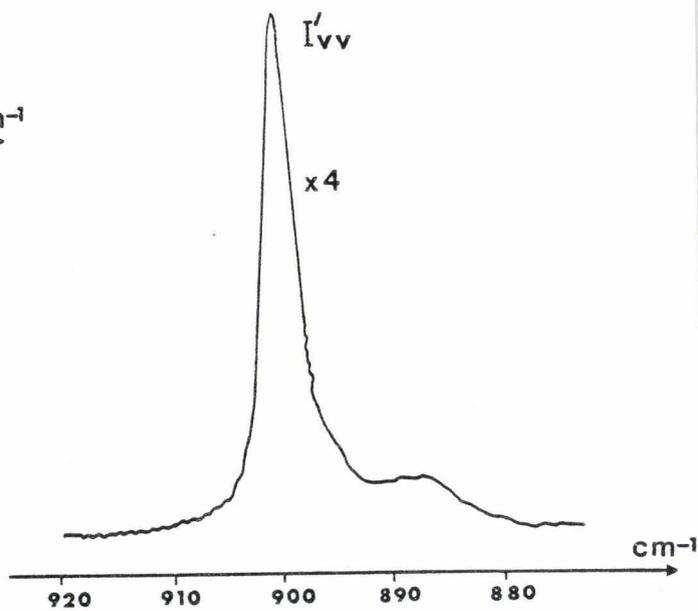
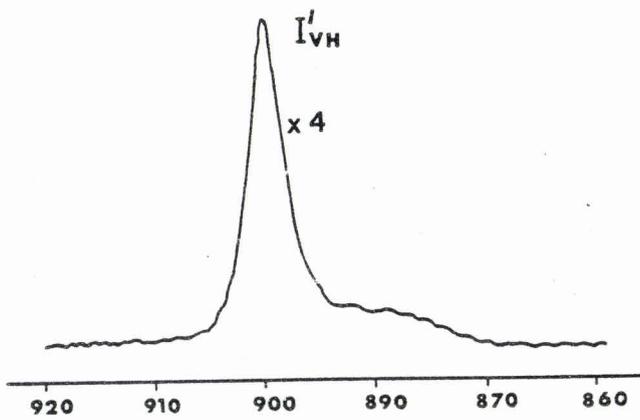
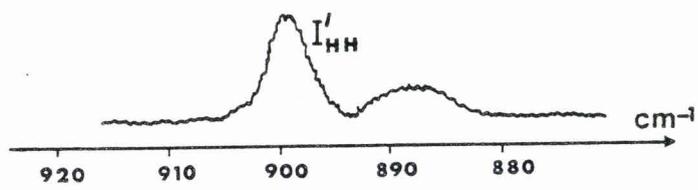
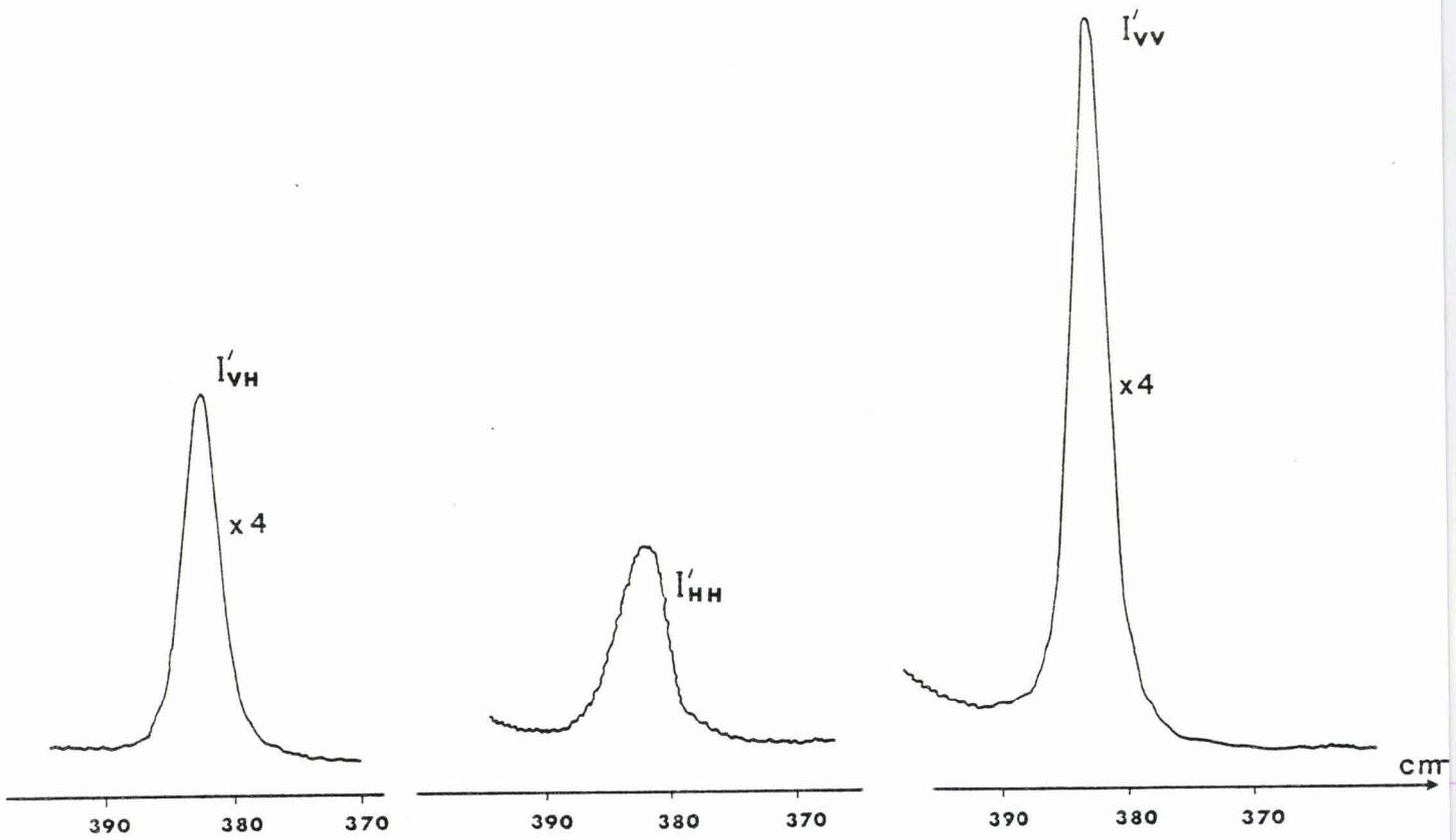
Ces deux conditions ont été réalisées sur les raies A_1 à $\nu = 382.5 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$. Dans ces deux cas, compte tenu des diverses corrections et précautions décrites, nous avons obtenu : (fig. IV-2).

$$\begin{aligned} \nu = 382.5 \text{ cm}^{-1} \quad R_{\text{exp}} = 8.3 \pm 0.5 &\Rightarrow A_4^{11} = 0.56 \pm (0.02) \\ \nu = 900. \text{ cm}^{-1} \quad R_{\text{exp}} = 8.6 \pm 0.7 &\Rightarrow A_4^{11} = 0.57 \pm (0.01) \end{aligned}$$

Dans les deux cas, ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des données de diffraction X, $A_4^{11} = 0.57 \pm 0.06$.
Ce résultat justifie pour ces modes, la validité des hypothèses du calcul.

Une autre remarque peut être faite à propos de l'aptitude des mesures des intensités intégrées des raies de diffusion Raman à rendre compte de la structure du désordre d'orientation de la molécule, et cela par rapport aux données de diffraction X.

Fig. IV-2. Rapport de dépolarisation R_{exp} .



BUS
LILLE

Nous rappelons que les résultats de diffraction X ne permettent pas de rendre compte avec précision des orientations d'équilibre de la molécule autour de l'axe C_3 et cela à cause en particulier de la valeur importante de l'amplitude de la libration uniaxiale. Cela à pour conséquence de prendre dans l'expression de $P_0(\Omega)$ tous les coefficients $A_4^{\lambda^0 \lambda^1 0} = 0$ pour $\lambda^1 \neq 1$.

Ainsi en considérant la rotation uniaxiale de la molécule comme libre et à partir des expressions de $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ relatives aux modes de symétrie E (tableau IV-1) on trouve que :

$$S_{VV}^{'E} - S_{VH}^{'E} = \frac{2}{15} \left[c^2 \left(1 - \frac{32}{21} f_4^{'1} \right) + d^2 \left(1 + \frac{128}{21} f_4^{'1} \right) \right] \quad (\text{IV-24})$$

$$S_{VV}^{'E} - S_{HH}^{'E} = \frac{2}{15} \left[c^2 \left(1 + \frac{8}{21} f_4^{'1} \right) + d^2 \left(1 - \frac{32}{21} f_4^{'1} \right) \right]$$

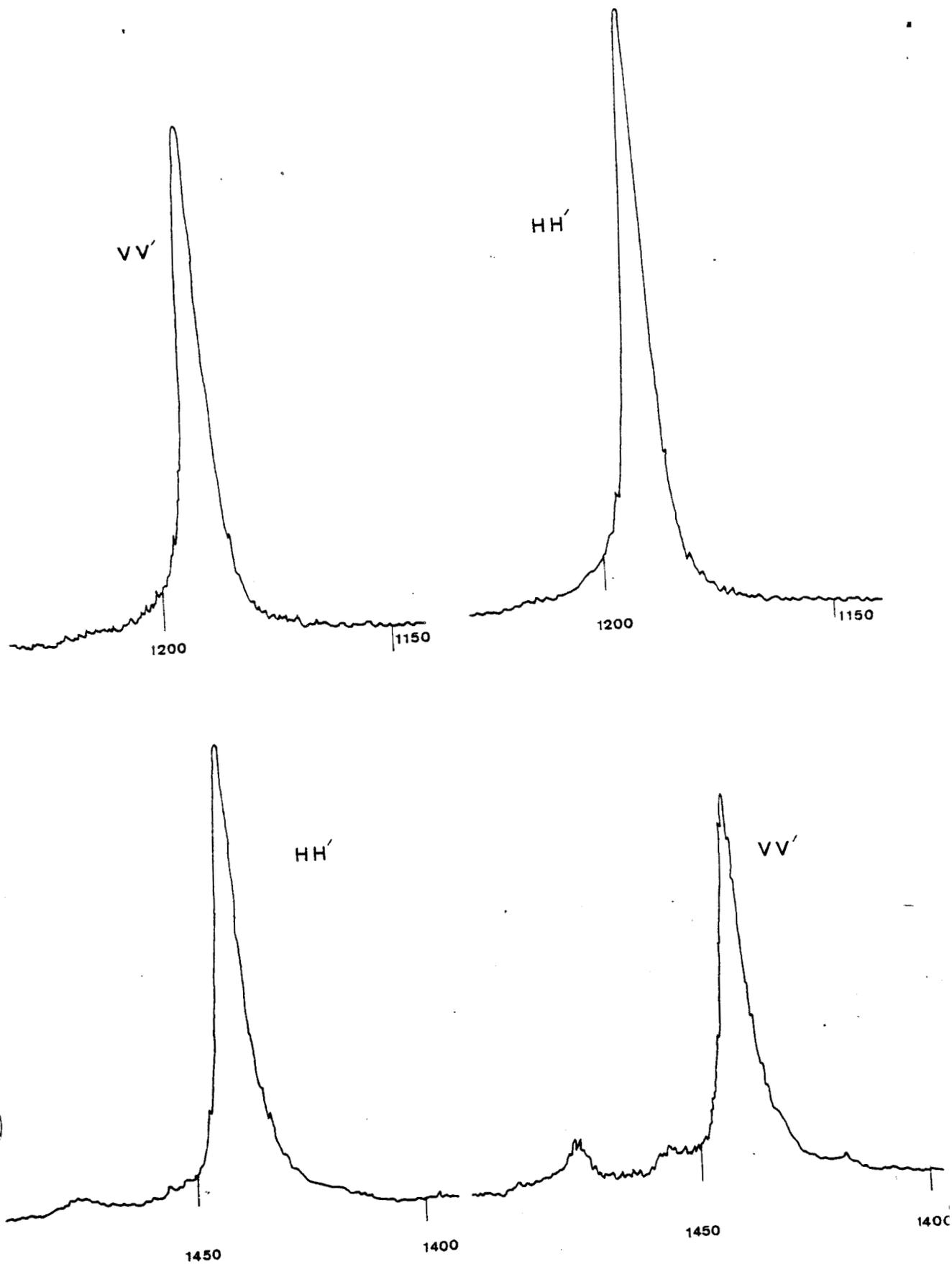
A partir de la valeur du paramètre $A_4^{11} = 0.57$ (soit $f_4^{'1} \simeq 0.5$) on constate que les expressions précédentes fournissent les inégalités :

$$S_{VV}^{'E} > S_{VH}^{'E} \quad \text{et} \quad S_{VV}^{'E} > S_{HH}^{'E}$$

Cette dernière condition n'est pas réalisée pour un grand nombre de raies de symétrie E (fig. IV-3). Aussi doit-on admettre que le terme A_4^{12} est en fait différent de zéro et que des orientations d'équilibre définies de la molécule autour de son axe existent. Ce résultat justifie à "posteriori" l'affinement des données de diffusion quasi élastique incohérente neutronique à l'aide d'un modèle de saut prenant en compte la réorientation uniaxiale (Bée, 1980) [11].

Malheureusement si ces considérations permettent de mettre en évidence une valeur non nulle du terme A_4^{12} , elles font aussi apparaître que les mesures de diffusion Raman ne permettent pas d'obtenir quantitativement ce coefficient. En effet, l'intensité intégrée relative aux modes E s'exprime en fonction des coefficients c et d du tenseur de polarisabilité Raman et aucun rapport simple ne permet d'éliminer ces deux inconnues.

Fig. IV-3. Exemples de spectres Raman pour lesquels la condition $S_{VV}^{'E} > S_{HH}^{'E}$ n'est pas réalisée.



IV - 3.c. Contradictions par rapport aux modèles.

Enfin certaines raies de diffusion Raman qu'on peut attribuer à la symétrie moléculaire E présentent suivant la symétrie du spectre que l'on analyse des fréquences $\nu_{j'}$ et des largeurs différentes.

Par exemple (fig. IV-4)

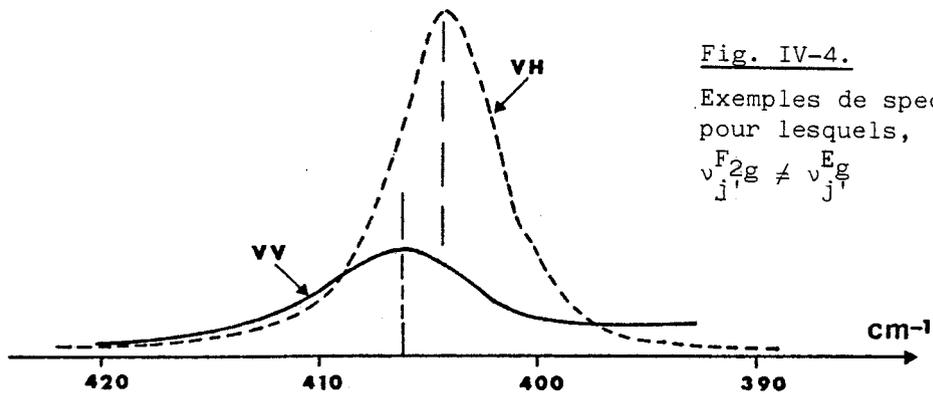


Fig. IV-4.

Exemples de spectres Raman pour lesquels,

$$\nu_{j'}^{F_{2g}} \neq \nu_{j'}^{E_g}$$

λ	$\nu_{j'}$	$\Gamma_{j'}$
E_g	406.2 cm ⁻¹	6 cm ⁻¹
F_{2g}	404.2 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹
E_g	1189.5 cm ⁻¹	7 cm ⁻¹
F_{2g}	1191.5 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹
E_g	1442 cm ⁻¹	6.5 cm ⁻¹
F_{2g}	1441 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹

(précision des mesures)

$$\partial \nu = 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\partial \Gamma = 1 \text{ cm}^{-1}$$

La différence de largeur est un effet attendu, puisque dans ces différents spectres interviennent différents coefficients $B_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2} (t)$ de

(IV-8) chacun de ces termes pouvant être reliés à des combinaisons différentes des temps de relaxation. Par contre le déplacement en fréquence dans les deux spectres est en contradiction avec l'expression (IV-4) qui prévoit une raie centrée quelque soit la symétrie du spectre sur la fréquence

$$\nu_{j'} = \nu_{j'}^0 + \Delta\nu_{j'}$$

Ce résultat peut avoir plusieurs origines qui ont pour effets de rendre non valable la formulation de VI-6, toutefois la plus vraisemblable est la présence de corrélations d'orientations intermoléculaires. Le couplage peut être en particulier assuré par une interaction dipole - dipole ; en effet les raies pour lesquelles ce déplacement en fréquence apparaît, correspondent à une absorption infrarouge importante.

IV - 4. Résultats de cette analyse appliquée au Bicyclo (222) octane.

IV - 4.a. Attribution des symétries.

La symétrie de la molécule étant D_{3h} , 3 types de symétrie A_1' , E_1' , E'' sont actives en diffusion Raman et les tenseurs de polarisabilité correspondants s'écrivent :

$$\begin{aligned} \epsilon_{A_1'} &= \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} & \text{oz}' // C_3 \\ \epsilon_{E_1'}^{1'} &= \begin{pmatrix} d & \cdot & \cdot \\ \cdot & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} & \epsilon_{E_1'}^{2'} = \begin{pmatrix} \cdot & -d & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \\ \epsilon_{E''}^{1'} &= \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \\ \cdot & c & \cdot \end{pmatrix} & \epsilon_{E''}^{2'} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -c \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -c & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nous donnons dans le tableau IV-2, les valeurs des intensités intégrées $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{j'}$ pour les différents spectres expérimentaux.

En considérant à "priori" le coefficient A_4^{11} fourni par l'affinement de la structure à $T = 263$ K soit $A_4^{11} = -0.39$ on peut calculer par exemple les différents rapports théoriques $R_{cal} = S_{VH}/S_{VV}$ pour les raies de symétrie E' et E'' :

$$E' \quad R_{cal} = 0.92$$

$$E'' \quad R_{cal} = 0.33$$

Malheureusement les cristaux utilisés n'ont jamais été d'une très grande qualité. On a toujours observé une mosaïcité importante des échantillons, ainsi que pour certains, la présence de plusieurs cristallites. Ces défauts introduisent des erreurs appréciables au niveau des intensités diffusées dans les diverses polarisations. Si ceux-ci affectent peu des rapports d'intensités de l'ordre de 1. (cas des raies E') elles peuvent par contre entacher très lourdement des rapports d'intensité très différents de 1 (1/3 pour des raies E'').

On constate ainsi que pour la plupart des raies de symétrie E' les rapports expérimentaux sont tous voisins de 1 par exemple :

$$\nu = 870.8 \text{ cm}^{-1} \quad R_{exp} = 1.1 \quad \text{fig. IV-5.a.}$$

$$\nu = 1350. \text{ cm}^{-1} \quad R_{exp} = 1. \quad \text{fig. IV-5.b.}$$

Ce qui fournirait une valeur de A_4^{11} en accord avec les résultats de la structure.

Au contraire pour les raies de symétrie E'' on a une grande dispersion des rapports expérimentaux. En général $R_{exp} > R_{cal}$. (fig. IV-6).

Aussi, estimons nous illusoire dans ces conditions de fournir une détermination expérimentale sans ambiguïté du rapport A_4^{11} . La valeur correcte des rapports relative aux raies E' semblant toutefois indiquer dans ce cas, la validité des hypothèses du calcul et la convergence avec les affinements de la structure.

TABLEAU IV-4. Attribution des modes internes :
Bicyclo (222) octane.

ν Raman	ν I.R.	Yokozeki (70) calc.	Brüesch (66) I.R. calc.	Mc Faclarne (60) mis.	Symétrie
283.6 cm^{-1}	—	253 cm^{-1} E ^u	—	—	E ^u
378. cm^{-1}	—	359 cm^{-1} E ⁱ	371. cm^{-1} (R) E ⁱ	371 cm^{-1} (R) E ⁱ	E ⁱ
382. cm^{-1} (VV)	—	—	380. cm^{-1} (I.R) E ⁱ	—	(797 - 382) cm^{-1}
415 cm^{-1} (weak)	—	523. cm^{-1} E ^u	—	—	E ^u
504. cm^{-1}	—	537 cm^{-1} A ₁ ⁱ	603 cm^{-1} (R) A ₁ ⁱ	(958 - 352) cm^{-1}	A ₁ ⁱ
627.6 cm^{-1}	—	732 cm^{-1} A ₂ ⁱ	760 cm^{-1} (I.R) A ₂ ⁱ	(1134 - 371) cm^{-1}	2 * 377 cm^{-1}
755. cm^{-1} (weak)	—	—	—	—	—
790. cm^{-1}	—	740 cm^{-1} A ₁ ⁱ	799. cm^{-1} (R) A ₁ ⁱ	795 cm^{-1} (R) A ₁ ⁱ	A ₁ ⁱ
797.2 cm^{-1}	—	735 cm^{-1} E ⁱ	796. cm^{-1} (I.R) A ₂ ^u	798. cm^{-1} (I.R) E ⁱ	E ⁱ
802.6 cm^{-1}	735 cm^{-1}	—	—	—	—
832.5 cm^{-1}	—	864 cm^{-1} E ⁱ	866 cm^{-1} (I.R,R)	820 cm^{-1} E ⁱ 863 cm^{-1} (I.R) A ₂ ^u	—
870.8 cm^{-1}	860. cm^{-1}	—	—	1326 cm^{-1} - 380 cm^{-1}	E ⁱ
947.6 cm^{-1}	—	—	—	—	—
961.4 cm^{-1}	—	922 cm^{-1} E ^u	955 cm^{-1} E ^u	958. cm^{-1} A ₁ ⁱ	E ^u

BUS
L.I.F.

1024. cm^{-1}		1028 cm^{-1} A_1'	1023. cm^{-1} A_1'	1014. cm^{-1} E'	$A_1' + ?$
1055. cm^{-1}		1056. cm^{-1} E'	1055 cm^{-1} E'	1050. cm^{-1} E''	
	1060. cm^{-1}				$E'R_{\text{exp}} \gg 1$
1096. cm^{-1}		1077. cm^{-1} E''	1163. cm^{-1} E''	1159. cm^{-1} E''	E''
1106.4 cm^{-1}					
1165. cm^{-1}	1120. cm^{-1} palier	1164 cm^{-1} E'	1100. cm^{-1} E' (1104, 1094) B.T.E.	1098 cm^{-1} E''	E'
1236.8 cm^{-1}	1235. cm^{-1}	1234 cm^{-1} E'	1221 cm^{-1} E''	1228 cm^{-1} E''	E'
$\sim 1271 \text{ cm}^{-1}$	confirmé		1235 cm^{-1} A_1'	1236 cm^{-1} E'	
1308. cm^{-1}					
1326 cm^{-1}	1320 cm^{-1}	1340. cm^{-1} E''	1315 cm^{-1} E''	1299 cm^{-1} (R)	E''
			1314 cm^{-1} E''	1314 cm^{-1} (I.R)	E''
1352. cm^{-1}	1350 cm^{-1}	1327. cm^{-1} E'	1352 cm^{-1} E'	1350 cm^{-1} (E' ou E'')	E'
1443. cm^{-1}	1420 cm^{-1} A_2''	1476 cm^{-1} E''	1439 cm^{-1} A_1'	1438 cm^{-1} (R)	E''
1457 cm^{-1}	1440 cm^{-1}	1480 cm^{-1} E'	1456 cm^{-1} E'	1443 cm^{-1} (R)	E'
1479 cm^{-1}		1483 cm^{-1} A_1'		1457 cm^{-1} (I.R)	A_1'
2863.8 cm^{-1}		2883 cm^{-1} E''	2863 cm^{-1} E'	2863 cm^{-1} A_1'	E'
2893.8 cm^{-1}		2888 cm^{-1} E'		1870 cm^{-1} E'	E''
2917.5 cm^{-1}		2889 cm^{-1} A_1'	(2 * 1457) cm^{-1} ,		$E'' + (?)$
2931.2 cm^{-1}		2894 cm^{-1} E'	2937 cm^{-1} E'	2935 cm^{-1} E'	A_1'
2934. cm^{-1}		2900 cm^{-1} E''			E'
2959. cm^{-1}		2918 cm^{-1} A_1'		2964. cm^{-1} E''	A_1'



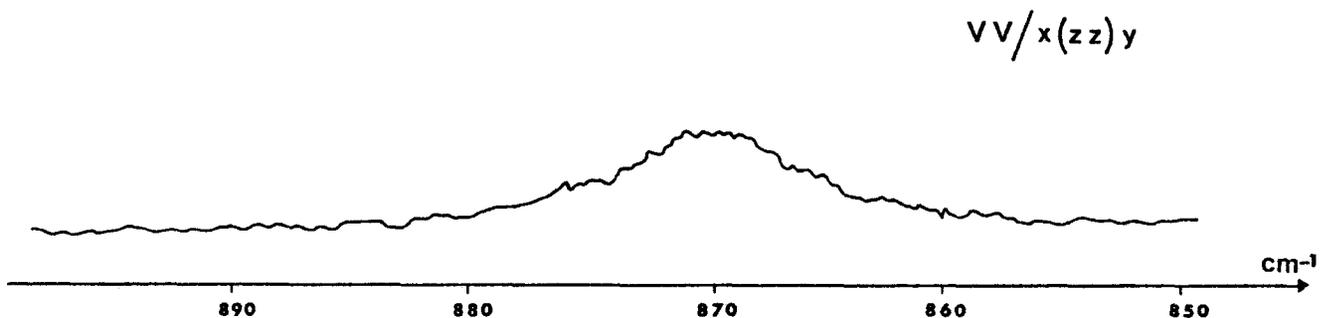
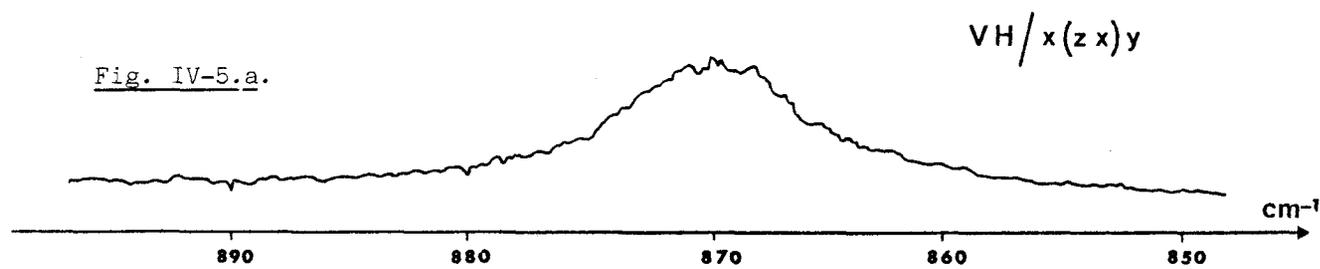
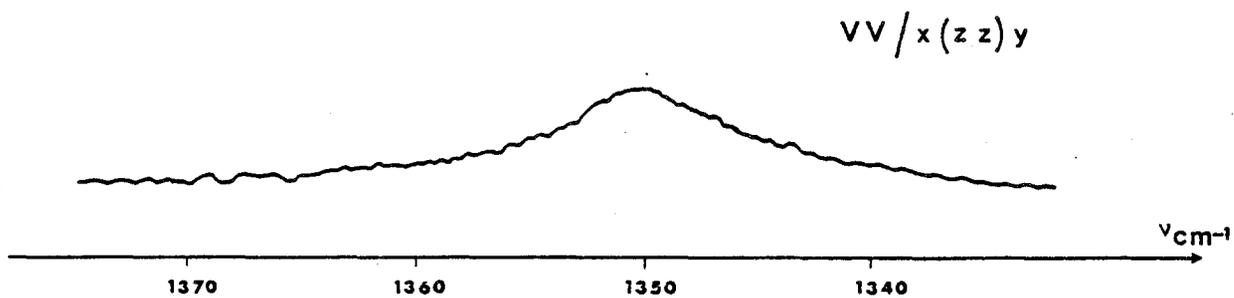
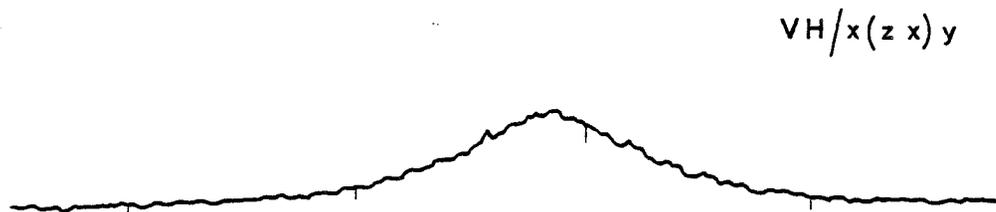


Fig. IV-5. Exemples de spectres Raman de modes internes de symétrie E' :
Bicyclo (222) octane.



BUS
LILLE

Fig. IV-6. Spectres Raman relatifs à des modes internes de symétrie E''
du Bicyclo (222) octane.

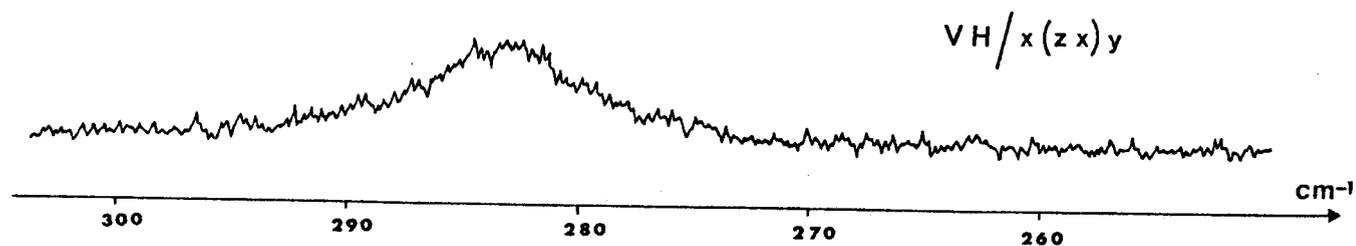
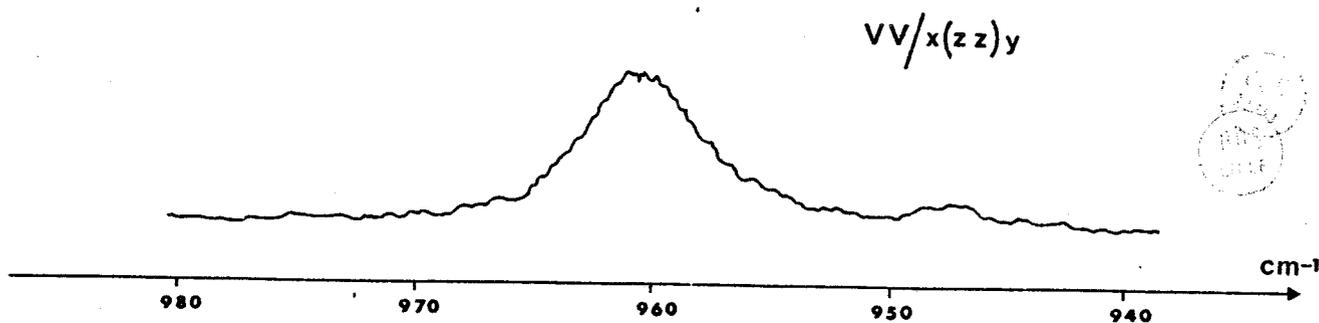
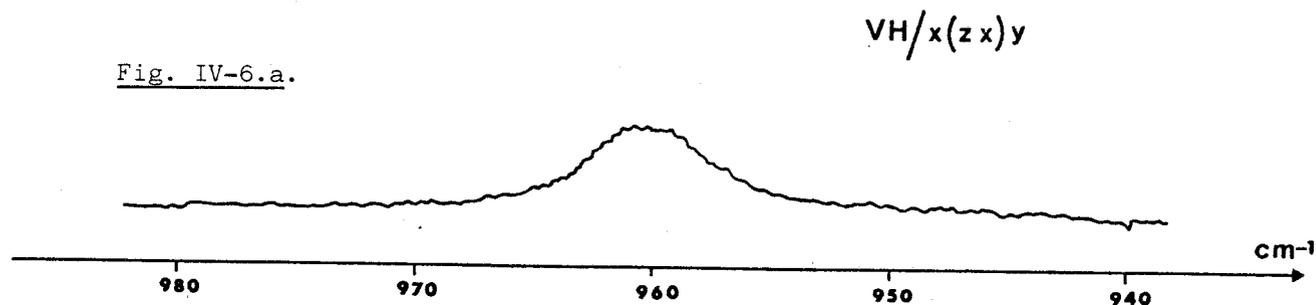


Fig. IV-6.b.



IV - 4.b. Largeur des raies des modes internes.

Le spectre du bicyclo (222) octane à l'avantage de présenter trois symétries de modes internes. Si le mode A_1' ne prend en compte que le mouvement de réorientation de l'axe C_3 moléculaire entre les différentes directions $\langle 111 \rangle$ du cube, les spectres de symétrie E' et E'' tiennent compte à la fois de la réorientation moléculaire uniaxiale et du mouvement de basculement de l'axe C_3 moléculaire. Il nous a donc paru intéressant d'analyser la valeur des largeurs des raies en fonction de la symétrie du spectre Raman et de comparer les temps de relaxation ainsi définis à ceux déterminés par diffusion incohérente quasi-élastique neutronique. Nous avons déjà vu (IV-18) que pour un mode interne de symétrie j' ($j' \equiv \Gamma'$), la fonction de diffusion Raman rotationnelle s'écrivait pour un spectre de symétrie λ comme

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \langle U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_1) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_2) \rangle$$

$$\Omega_1 = \Omega_L(0) ; \Omega_2 = \Omega_L(t) \quad (IV-25)$$

Calculons cette expression dans le cas d'un modèle de saut où :

$$P(\Omega_1, \Omega_2, t) = P_0(\Omega_1) P_C(\Omega_2/\Omega_1, t) \quad (IV-26)$$

$$\text{avec } P(\Omega_1, \Omega_2, t) = \frac{1}{N} \sum_{a,b} \delta(\Omega_1 - \Omega_i^a) P_{a,b}(t) \delta(\Omega_2 - \Omega_L^b)$$

N : nombres d'orientations d'équilibre de la $L^{\text{ième}}$ molécule chacune d'elles étant repérée par la donnée des angles d'Euler $\Omega_L^a(\Omega_L^b)$.

$P_{a,b}(t)$ étant la probabilité que la molécule occupe la $b^{\text{ième}}$ orientation au temps t si elle occupait la $a^{\text{ième}}$ à $t = 0$.

En portant cette expression dans (IV-26), il est immédiat d'obtenir que :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a)^* U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a(t)) \quad (IV-27.a)$$

$$\text{où } U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a(t)) = \sum_b P_{ab}(t) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^b) \quad (IV-27.b)$$

Les expressions (IV-27) sont identiques aux fonctions de corrélations de Rigny (1972) [12] et de Thibaudier, Valino (1975) [13]. Aussi peut-on appliquer le même formalisme basé sur la théorie des groupes que celui développé dans le paragraphe (III-3.c). On obtient sans difficulté que :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \frac{1}{N} \sum_a \sum_R U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a)^* U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(R\Omega_L^a) P(R,t) \quad (\text{IV-28})$$

où R sont les rotations du groupe produit : $C \otimes M$, $R = \{C_\nu M_\eta\}$

$$P(R,t) = \sum_\mu \frac{Ee \chi_\mu^{\nu\eta}}{g} \cdot \chi_\mu^{\nu\eta} \cdot e^{-t/\tau_\mu}$$

μ est une représentation irréductible du groupe produit $C \otimes M$

τ_μ sont donnés par la relation (III-21) et $\nu(\eta)$ désigne la classe du groupe de rotation cristalline C (moléculaire M) à laquelle appartient la rotation R .

Avec ces notations nous pouvons écrire : $F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t)$ sous la forme :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \sum_\mu \psi_\mu^{\lambda\lambda'} e^{-t/\tau_\mu} \quad (\text{IV-30})$$

$$\text{où } \psi_\mu^{\lambda\lambda'} = \frac{1}{N} \sum_a \sum_{\nu\eta} \frac{Ee \cdot \chi_\mu^{\nu\eta}}{g} \cdot \sum_{C_\nu M_\eta} U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(C_\nu M_\eta(\Omega_L^a)) \quad (\text{IV-31})$$

le fait que l'expression précédente fasse apparaître explicitement les fonctions "rotateurs" adaptées à la symétrie du problème facilite grandement le calcul de cette expression et réduit surtout considérablement le nombre de termes à calculer. En effet, nous savons que la représentation irréductible μ est le produit direct des deux représentations $\mu_C \otimes \mu_m$ du groupe des rotations cristallines (groupe O) et du groupe des rotations moléculaires (groupe M_6). Les représentations irréductibles λ et λ' appartiennent au groupe du site (groupe O_h) et au groupe de symétrie moléculaire (groupe D_{3h}). Ne sont donc différents de zéro que les termes : $\psi_{\mu_C \otimes \mu_m}^{\lambda\lambda'}$ tel que :

la R.I. λ soit compatible avec la R.I. μ_C
et la R.I. λ' soit compatible avec la R.I. μ_m

Le terme "compatibilité" étant pris dans le sens suivant :
 la représentation irréductible $\lambda, (\lambda')$ est compatible avec la représentation
 irréductible $\mu_c(\mu_m)$ si la décomposition de $\lambda(\lambda')$ suivant les éléments
 communs des groupes du site (de la molécule) et des rotations cristallines
 (moléculaires) fait apparaître la représentation irréductible $\mu_c(\mu_m)$.
 L'observation des différentes tables des groupes montrent donc que :

pour $\lambda = E_g$ et $\lambda' = E'$ ne peuvent intervenir dans le développement
 que les représentations :

$$\mu = E \otimes E_1 \quad \text{et} \quad \mu = E \otimes E_2$$

pour $\lambda = F_{2g}$ et $\lambda' = E'$
 : $\mu = F_2 \otimes E_1$ et $\mu = F_2 \otimes E_2$

le même résultat est obtenu pour les raies de symétrie E''.

Au vue des seuls éléments de théorie des groupes, on constate donc
 que pour chaque symétrie E' et E'' peuvent intervenir dans l'expression de
 la diffusion Raman liée aux réorientations moléculaires deux lorentziennes
 distinctes faisant intervenir les temps suivants donnés dans le tableau
 (II-2), soit :

$$\lambda = E_g \quad \left\{ \begin{array}{l} 1/\tau_{11} = 1/\tau_{C_4} + 1/2 \tau_{M_6} \\ 1/\tau_{12} = 1/\tau_{C_4} + 3/2 \tau_{M_6} \end{array} \right.$$

(IV-32)

$$\lambda = F_{2g} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1/\tau_{19} = 4/3 \tau_{C_4} + 1/2 \tau_{M_6} \\ 1/\tau_{20} = 4/3 \tau_{C_4} + 3/2 \tau_{M_6} \end{array} \right.$$

Le calcul des facteurs de diffusion Raman $\psi_{\mu}^{\lambda\lambda'}$ vont nous donner,
 pour chaque symétrie concernée E' et E'', dans quelles propositions inter-
 viennent les deux lorentziennes correspondantes dans chaque spectre de symétrie
 E_g et F_{2g} . Ce dernier calcul bien que fastidieux est relativement aisé et il
 est de plus facilité par l'emploi des fonctions rotateurs. Tout calcul fait
 on constate que :

Mode de symétrie E'	$E_g E' \Rightarrow \psi_{11}^{gE'} = 0$	$E_g E' \Rightarrow \psi_{12}^{gE'} = 1/3$	11 $\equiv E \otimes E_1$ 12 $\equiv E \otimes E_2$
	$F_{2g} E' \Rightarrow \psi_{19}^{2gE'} = 0$	$F_{2g} E' \Rightarrow \psi_{20}^{2gE'} = 4/9$	19 $\equiv F_2 \otimes E_1$ 20 $\equiv F_2 \otimes E_2$

Une seule lorentzienne intervient dans chaque spectre de largeur ($\Gamma_{\text{réor.}}/2 = 1/2 \pi \tau$) ($\Gamma_{\text{réor.}}$ F.W.H.M.).

$$\text{Soit } \left\{ \begin{array}{l} E_g E' \Rightarrow 2\pi (\Gamma_{\text{réor.}}/2) = 1/\tau C_4 + 3/2\tau M_6 \\ F_{2g} E' \Rightarrow 2\pi (\Gamma_{\text{réor.}}/2) = 4/3\tau C_4 + 3/2\tau M_6 \end{array} \right. \quad (\text{IV-33})$$

On remarque qu'à la limite du modèle de Frenkel ($1/\tau = 0$) on retrouve bien le rapport d'activité $S_{VH}/S_{VV} = 1$ (tableau IV-2).

En effet, à partir du développement de IV-18 et des valeurs de \bar{s}_λ (Annexe) on trouve bien que :

$$S_{VH} (\sim c^2 \cdot 2 \cdot \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{F_{2g}E'}) / S_{VV} (\sim c^2 \cdot 8/3 \cdot \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{E_g E'}) = 1 \quad (\text{IV-34})$$

Mode de symétrie E''.

Dans ce cas aussi, une seule lorentzienne intervient dans chaque spectre de symétrie E_g et F_{2g} avec les facteurs de formes suivants :

Mode de symétrie E''	$E_g E'' \Rightarrow \psi_{11}^{gE''} = 2/3$	$E_g E'' \Rightarrow \psi_{11}^{gE''} = 0$	11 $\equiv E \otimes E_1$ 12 $\equiv E \otimes E_2$
	$F_{2g} E'' \Rightarrow \psi_{19}^{2gE''} = 2/9$	$F_{2g} E'' \Rightarrow \psi_{20}^{2gE''} = 0$	19 $\equiv F_2 \otimes E_1$ 20 $\equiv F_2 \otimes E_2$

$$\text{et les largeurs} \left\{ \begin{array}{l} E_g E'' \quad 2 (\Gamma_{\text{réor}}/2) = 1/\tau_{C_4} + 1/2 \tau_{M_6} \\ F_{2g} E'' \quad 2 (\Gamma_{\text{réor}}/2) = 4/3 \tau_{C_4} + 1/2 \tau_{M_6} \end{array} \right.$$

on retrouve de même en appliquant la relation (IV-34) la limite du modèle de Frenkel, soit :

$$S_{VH}(\nu d^2 \times 2 \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{F_{2g} E''}) / S_{VV}(\nu d^2 \times \frac{8}{3} \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{E E''}) = 0.25 \quad (\text{IV-36})$$

Mode de symétrie A_1' .

Le même raisonnement conduit à ne considérer dans les deux spectres E_g et F_{2g} qu'une seule lorentzienne

$E_g \otimes A_1'$ est compatible avec $E \otimes A_1$ (notée 9 dans le tableau II-1)

$F_{2g} \otimes A_1'$ est compatible avec $F_2 \otimes A_1$ (notée 17 dans le tableau II-1).

De plus le calcul des facteurs de forme $\psi_{\mu}^{\lambda\lambda'}$ montre que :

$$\psi_9^{E A_1'} = 0$$

Ce résultat est conforme au résultat du modèle de Frenkel (tableau IV - 2.b).

Par contre, le facteur de forme $\psi_{17}^{F_{2g} A_1'}$ est différent de zéro.

On doit donc s'attendre à observer dans les spectres de cette symétrie ($x(zx)y$ par exemple), une bande dont la largeur réorientationnelle est donnée par

$$2\pi (\Gamma_{\text{réor}}/2) = \frac{4}{3} \frac{1}{\tau_{C_4}} \quad (\text{IV-37})$$

Ces résultats indiquent donc qu'il est possible par diffusion Raman de déterminer à priori les temps de relaxation τ_{C_4} et τ_{M_6} .

Dans ce modèle les raies Raman sont des lorentziennes obtenues par la convolution (IV-18) entre la fonction de diffusion réorientationnelle et

la fonction de diffusion vibrationnelle. Il faudra donc d'abord s'assurer du profil lorentzien des raies Raman pour espérer obtenir une bonne estimation de ces temps de relaxation. Les causes de déformations du spectre qui n'autorise plus à déconvoluer le spectre expérimental aussi facilement que dans le cas précédent, sont de plusieurs ordres. On peut en particulier citer les effets de champs local (Pick, 1980) [3] qui ont pour conséquence, d'attribuer un élargissement supplémentaire à ceux déjà pris en compte, élargissement inhomogène qu'on notera $\Gamma_{j'}^{inho}$ et qui phénomologiquement traduit l'effet de la fluctuation du terme $V_{nn}^{LL}(\Omega)$ (IV-1).

Les temps de relaxation que nous obtenons par la diffusion Raman sont directement comparables à ceux obtenus par diffusion quasi élastique incohérente des neutrons par le fait que les deux techniques renseignent sur le mouvement d'une molécule (fonction d'autocorrelation) dans un potentiel effectif $V(\Omega)$.

Dans cette étude on se restreindra au cas où les effets de champ local sont négligeables. Dans cette hypothèse, on peut donc atteindre une valeur des temps de relaxation à condition, soit de connaître l'élargissement $\Gamma_{j'}$ de la vibration, soit de trouver par le calcul un moyen qui élimine cet effet. En particulier dans cette hypothèse, il est immédiat d'observer que la différence des largeurs des spectres F_{2g} et E_g permet d'éliminer l'effet de $\Gamma_{j'}$ aussi bien pour les raies internes de symétrie E' que E'' .

$$2\pi (\Gamma_{exp}^{F_{2g}} - \Gamma_{exp}^{E_g}) = \frac{2}{3} \frac{1}{\tau_{C_4}} \quad (IV-38)$$

Ainsi à partir de la mesure des largeurs expérimentales des modes relatifs aux symétries E' et E'' nous obtenons une valeur du temps de relaxation τ_{C_4}

Dans le tableau suivant nous donnons les différences des largeurs $\Gamma_{exp}^{F_{2g}} - \Gamma_{exp}^{E_g}$ pour un certain nombre de modes relativement isolés. Ces modes ont été enregistrés sur différents échantillons et avec différentes conditions expérimentales.

ν_j	symétrie	$\Gamma_{exp}^{F2g} - \Gamma_{exp}^{Fg}$
378 cm^{-1}	E'	0.9 cm^{-1}
504 cm^{-1}	E''	0.8 cm^{-1}
870 cm^{-1}	E'	0.8 cm^{-1}
960 cm^{-1}	E''	0.7 cm^{-1}
1236 cm^{-1}	E'	1. cm^{-1}

Avec ces différentes valeurs, on peut obtenir une estimation moyenne du temps de relaxation τ_{C_4} en appliquant la relation (IV-38), soit :

$$\tau_{C_4})_{\text{Raman}} \simeq 5.4 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à} \quad T = 295 \text{ K}$$

Cette valeur est en assez bon accord avec celle obtenue à partir des données de diffusion incohérente neutronique :

$$\tau_{C_4})_{\text{neutron}} \simeq 7.4 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à} \quad T = 295 \text{ K.}$$

Connaissant τ_{C_4} on peut théoriquement atteindre la valeur de τ_{M_6} à partir des mesures des largeurs de chaque mode. Dans ce cas la présence de l'élargissement relatif au temps de vie propre de la vibration vient perturber le résultat. On a estimé ce temps à partir de la largeur d'un des modes, le mieux défini et le moins large du spectre ($\nu \simeq 870 \text{ cm}^{-1}$) en négligeant la largeur vibrationnelle de ce mode ; on obtient ainsi un temps τ_{M_6} par défaut, soit :

$$\tau_{M_6})_{\text{Raman}} \simeq 3 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à} \quad T = 295 \text{ K}$$

Par diffusion incohérente neutronique nous avons obtenu (chapitre III

$$\tau_{M_6})_{\text{neutron}} \simeq 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à} \quad T = 295 \text{ K}$$

Cette étude conduit donc, en plus de la mise en évidence d'une anisotropie macroscopique de la phase plastique du Bicyclo (222) octane, anisotropie qui a été observée récemment dans le Néopentane (Depondt et Debeau (1982) [14], à la détermination par une technique simple des temps de relaxation des mouvements de réorientation. Plusieurs autres profils auraient pu être envisagés pour traduire la forme des raies Raman, (modèles à plusieurs temps caractéristiques, par exemple le modèle de Larsson), mais d'une part au regard des précisions actuelles de nos mesures ils nous seraient impossible de trancher entre ces différents modèles et d'autre part l'accord obtenu sur les valeurs des temps de relaxation à partir des affinements Raman et neutronique confirme la présente analyse. Pour appuyer notre point de vue il aurait été intéressant d'atteindre par cette même technique les énergies d'activation de deux mouvements. Cela exige, compte tenu des élargissements constatés à la température ambiante de mesurer à plus basse température des différences de largeur de l'ordre de 0.2 cm^{-1} , ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Ainsi cette analyse doit s'appliquer plus complètement à des composés plastiques pour lesquels les valeurs des temps de relaxation sont très dispersées sur une large gamme de température (forte énergie d'activation). C'est par exemple le cas de l'hexaméthylethane, composé sur lequel nous travaillons actuellement au laboratoire.

ANNEXES

Matrice \bar{s}_λ ($\lambda \rightarrow$ site symétrie) : groupe du site O_h .

Symétrie E_g

$$\bar{s}_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 2 \end{bmatrix}$$

$$\bar{s}_2 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{bmatrix}$$

Symétrie F_{2g}

$$\bar{s}_3 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & +1 \\ \cdot & +1 & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\bar{s}_4 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & +1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ +1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\bar{s}_5 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & +1 & \cdot \\ +1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$



Composantes du tenseur $(T_{j'}^{n'})^m$ du 1 - Cyanoadamantane.

Mode A_1'

$$(T_{A_1}^1)_0^o = \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} (2a + b) = \frac{3}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} f$$

$$(T_{A_1}^1)_2^o = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (a - b) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 3g$$

$$(T_{A_1}^1)_2^m = 0 \text{ pour } m \neq 0$$

Mode E.

$$(T_E^1)_0^o = 0 \qquad (T_E^2)_0^o = 0$$

$$(T_E^1)_2^o = 0 \qquad (T_E^2)_2^o = 0$$

$$(T_E^1)_2^{\bar{1}} = \pm \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d \qquad (T_E^2)_2^{\bar{1}} = \frac{i}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d$$

$$(T_E^1)_2^{\bar{2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} c \qquad (T_E^2)_2^{\bar{2}} = \pm \frac{i}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} c$$

$$(m_{j'}^{n'})_{\lambda'} : 1 - \text{Cyanoadamantane}$$

Mode A_1 $(m_{A_1}^1)_1 = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 3g$

Mode E

$$\left\{ \begin{array}{ll} (m_E^1)_2 = 0 & (m_E^2)_2 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d \\ (m_E^1)_3 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d & (m_E^2)_3 = 0 \\ (m_E^1)_4 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} c & (m_E^2)_4 = 0 \\ (m_E^1)_5 = 0 & (m_E^2)_5 = - \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} c \end{array} \right.$$



Composantes des tenseurs $(T_{j'}^{n'})_2^m$ du Bicyclo (222) octane.

Bicyclo (222) octane : symétrie moléculaire D_{3h} .

Mode A_1 .

$$(T_{A_1}^1)_0^o = \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} (2a + b) = \frac{3}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} f$$

$$(T_{A_1}^1)_2^o = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 3 \cdot g.$$

$$(T_{A_1}^1)_2^m = 0 \text{ pour } m \neq 0$$

Mode E' .

$$(T_{E'}^1)_0^o = 0 \quad (T_{E'}^2)_0^o = 0$$

$$(T_{E'}^1)_2^o = 0 \quad (T_{E'}^2)_2^o = 0$$

$$(T_{E'}^1)_2^{\pm 1} = 0 \quad (T_{E'}^2)_2^{\pm 1} = 0$$

$$(T_{E'}^1)_2^{+2} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d \quad (T_{E'}^2)_2^{+2} = \mp i \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} d$$

Mode E'' .

$$(T_{E''}^1)_0^o = 0 \quad (T_{E''}^2)_0^o = 0$$

$$(T_{E''}^1)_2^o = 0 \quad (T_{E''}^2)_2^o = 0$$

$$(T_{E''}^1)_2^{+1} = \mp i \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c \quad (T_{E''}^2)_2^{+1} = + \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c$$

$$(T_{E''}^1)_2^{+2} = 0 \quad (T_{E''}^2)_2^{+2} = 0$$



$(m_j^{n'})_{\lambda'}$ du Bicyclo (222) octane.

Mode A₁.

$$(m_{A_1^1}^1)_1 = \frac{15}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} \cdot g$$

Mode E''

$$(m_{E''^1}^1)_2 = 0 \quad (m_{E''^2}^2)_2 = +i \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c$$

$$(m_{E''^1}^1)_3 = +i \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c \quad (m_{E''^2}^2)_3 = 0$$

Mode E'

$$(m_{E'^1}^1)_4 = 0 \quad (m_{E'^2}^2)_4 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot d$$

$$(m_{E'^1}^1)_5 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot d \quad (m_{E'^2}^2)_5 = 0$$

$\lambda' = 1$ symétrie A₁ $\lambda' = 2, \lambda' = 3$ symétrie E''

$\lambda' = 4, \lambda' = 5$ symétrie E'



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 - Bailey R.T., The plastically Cristalline State, edited by J. Sherwood.
- 2 - Kastler A. & Rousset A., 1941, Le journal de physique et le radium, 2, 49-57.
- 3 - Pick R.M., 1980, Vibrational Spectroscopy of molecular liquids and solids, Edited by Bratos S and Pick R.M., Plenum Press.
- 4 - Yvinec M. & Pick R.M., 1980, J. Phys. 41, 1053-1065.
- 5 - Steele W.A., 1964, Adv. Chem. Phys., 34, 1.
- 6 - Callender R. & Pershan P.S., 1970, Phys. Rev., A2, 672.
- 7 - Rose M.E., Elementary theory of angular momentum 1957, John Wiley, New York.
- 8 - Poulet H. & Mathieu J.P., 1970, Spectres de vibration et de symétrie des cristaux. Gordon and Breach, Paris.
- 9 - Born H. & Huang K., 1962, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford Clarendon Press.
- 10 - Fontaine P. & Pick R.M., 1979, J. Phys., 40, 1105-1121.
- 11 - Bee M., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille.
- 12 - Rigny p., 1972, Physica, 59, 707-721.
- 13 - Thibaudier C. & Volino F., 1973, Mol. Phys. 26, 5, 1281-1296.
- 14 - Depondt Ph. & Debeau M., 1982, J. Chem. Phys., 77 (1), 30-33.



CHAPITRE V

ÉTUDE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE FRÉQUENCE
DU 1 - CYANOADAMANTANE ET DU BICYCLO (222) OCTANE

- MODES DE LIBRATION -

CHAPITRE V : ÉTUDE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE FRÉQUENCE
 DU 1 - CYANOADAMANTANE ET DU BICYCLO (222) OCTANE
 - MODES DE LIBRATION -

Les fonctions de diffusion inélastique mises en jeu dans des expériences de dynamique telles que la diffusion Raman, la diffusion Brillouin ou la diffusion neutronique peuvent s'écrire formellement de la même manière en faisant apparaître les fluctuations des paramètres concernés dans l'expérience, soit :

$$S_{ij}(LL', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle \theta_L^i(0) \theta_{L'}^{j*}(t) \rangle dt \quad (V-1)$$

où $\theta_L^i(t)$ caractérise la fluctuation de la $i^{\text{ième}}$ variable dynamique de la $L^{\text{ième}}$ molécule. Cette variable peut être un déplacement, un spin, une fonction adaptée à la symétrie.

En passant aux composantes de Fourier de cette fluctuation,

$$\theta_L^i(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \theta_{\vec{q}}^i(t) e^{iqR_L} \quad (V-2)$$

où \vec{q} appartient à la 1ère zone de Brillouin, on obtient la fonction de diffusion sous la forme

$$S(\vec{Q}, \omega) = \sum_{ij} F_{ij}(\vec{Q}) S_{ij}(\vec{q}, \omega) \Delta(\vec{Q} - \vec{q}) \quad (V-3)$$

$F_{ij}(\vec{Q})$ est le facteur de structure relatif à l'expérience considérée :

$$\Delta(\vec{Q} - \vec{q}) = 1 \quad \text{si} \quad \vec{Q} - \vec{q} = \vec{\tau} \quad \tau = \text{vecteur du réseau réciproque}$$

et = 0 sinon

BUS
LILLE

$$S_{ij}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \theta_{\vec{q}}^i(0) \theta_{\vec{q}}^j(t)^* \rangle \quad (V-4)$$

Cette quantité peut être exprimée en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique généralisée (Kubo 1957) [1] .

$$S_{ij}(\vec{q}, \omega) = (1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}))^{-1} \chi_{ij}''(\vec{q}, \omega) \quad (V-5)$$

ou par rapport à la fonction de relaxation du système $\phi(\vec{q}, \omega)$ définie à partir de la transformée de Laplace de la fonction réponse du système à une excitation telle que

$$\begin{aligned} t < 0 & \quad f(t) = f_0 e^{-i\omega t} \\ t > 0 & \quad f(t) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{soit } S_{ij}(\vec{q}, \omega) = -\omega (1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}))^{-1} \phi''(\vec{q}, \omega) \quad (V-6)$$

En jouant sur le fait que $\chi_{ij}''(\vec{q}, \omega)$ est une fonction impaire de ω on peut écrire

$$\langle \theta_{\vec{L}}^i(0) \theta_{\vec{L}'}^j(t)^* \rangle = \frac{1}{2\pi\eta} \sum_{\vec{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{LL'}} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \chi_{ij}''(\vec{q}, \omega) \quad (V-7.a)$$

et

$$\langle \theta_{\vec{L}}^i(0) \theta_{\vec{L}'=L}^j(t)^* \rangle = \frac{1}{2\pi\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \left(\sum_{\vec{q}} \chi_{ij}''(\vec{q}, \omega) \right) \quad (V-7.b)$$

On observe donc

- qu'en utilisant une technique expérimentale qui n'est sensible qu'aux mouvements d'une seule molécule (la fonction de diffusion est alors décrite à partir de fonctions d'autocorrélation, chapitre III et IV), on n'observe pas de dépendance en \vec{q} des paramètres dynamiques. L'expression (V-7.b) a l'avantage de faire apparaître clairement que dans ce cas, l'effet des corrélations est pris en compte au travers de l'intégrale sur \vec{q} de la susceptibilité dynamique $\chi_{ij}''(\vec{q}, \omega)$.

- Au contraire à partir de techniques expérimentales mettant en jeux des fonctions de corrélations intermoléculaires (V-7.a) on peut mettre en évidence la dépendance en \vec{q} de certains paramètres dynamiques, comme par exemple la largeur des composantes quasi-élastiques dans un composé plastique (More, 1982) [2]. La diffusion Raman de basse fréquence et la diffusion cohérente des neutrons permettent d'avoir accès à de telles informations concernant la dynamique des mouvements de translation (phonons) et de rotations (réorientations et librations (librons)) des molécules dans une phase à désordre orientationnel.

V - 1. Spectre Raman de basse fréquence d'une phase à désordre orientationnel.

Dans le chapitre précédent, la dynamique des mouvements d'une molécule dans un potentiel effectif $V(\Omega)$ a été abordée à partir de l'analyse des intensités Raman et des largeurs de certains modes internes de la molécule. Ici, c'est la modification du tenseur diélectrique de la molécule $\bar{\epsilon}_m$ sous l'effet des rotations qui va nous servir de sonde à l'étude des mouvements des molécules du cristal dans sa phase plastique. Comme dans le chapitre précédent nous supposerons que la symétrie moléculaire n'est pas perturbée par l'environnement cristallin, c'est à dire que le tenseur diélectrique $\bar{\epsilon}_m$ des molécules de symétrie ternaire (Symétrie D_{3h} pour le bicyclo (222) octane et C_{3v} pour le 1 - Cyanoadamantane) s'écrit :

$$\bar{\epsilon}_m = \begin{pmatrix} A & . & . \\ . & A & . \\ . & . & B \end{pmatrix} \quad (V-8)$$

que l'on décompose en une partie isotrope et anisotrope

$$\bar{\epsilon}_m = \epsilon_m^i \bar{I} + \epsilon_m^a \bar{A} \quad (V-9)$$

\bar{I} est la matrice identité, la matrice \bar{A} étant définie par $\begin{pmatrix} 1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & -2 \end{pmatrix}$

$\epsilon_m^i = \frac{1}{3} (2A + B)$: coefficient d'isotropie de $\bar{\epsilon}_m$

$$\epsilon_m^a = \frac{1}{3} (A - B) \text{ coefficient d'anisotropie de } \bar{\epsilon}_m.$$

Le tenseur diélectrique de la molécule qui possède l'orientation décrite par les angles d'Euler Ω , s'obtient à partir de l'expression :

$$\bar{\epsilon}_m(\Omega) = \bar{R}^{-1}(\Omega) \bar{\epsilon}_m \bar{R}(\Omega) \quad (V-10)$$

et le spectre Raman lié aux mouvements de rotation des molécules s'écrit

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{(L, L')} \langle [\bar{\epsilon}_m(\Omega_L(o))]_{\alpha\beta} [\bar{\epsilon}_m(\Omega_{L'}(t))]_{\gamma\delta}^* \rangle$$

$$(V-11)$$

L et L' désignant les molécules du volume diffusant.

Le tenseur diélectrique $\bar{\epsilon}_m$ à la même symétrie que le tenseur de polarisabilité Raman relatif aux modes internes de symétrie A_1 (chapitre IV). Ainsi le calcul basé sur le développement de ce tenseur en fonctions "rotateurs" adaptées à la symétrie peut être reproduit ici, ce qui conduit à écrire directement $I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega)$ sous la forme (Sauvajol et al., 1982) [3]

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \sum_{(LL')} \{ |\epsilon_m^i|^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\lambda A_1 g} \delta(\omega) \quad (V-12)$$

$$+ \left(\frac{15}{4\pi} 3 |\epsilon_m^a|^2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2} (\bar{s}_{\lambda_1})_{\alpha\beta} (\bar{s}_{\lambda_2})_{\gamma\delta}^* F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega) \right)$$

$$\text{où } F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle U_{\ell=2}^{\lambda_1 1}(\Omega_L(o)) U_{\ell=2}^{\lambda_2 1}(\Omega_{L'}(t)) \rangle \quad (V-13)$$

Le premier terme de (V-12) se rapporte uniquement à la partie isotrope de $\bar{\epsilon}_m$ qui est insensible à tous mouvements de rotation, ce qui se traduit donc expérimentalement par un pic purement élastique.

Le second terme de (V-12) se rapporte lui à la partie anisotrope du tenseur $\bar{\epsilon}_m$ et de ce fait n'est sensible qu'aux mouvements de rotation de l'axe C_3 moléculaire. $F_{LL'}^{\lambda_1\lambda_2}(\omega)$ est bien écrite par rapport aux fluctuations de $U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega)$ (car $\langle U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega) \rangle = 0$) ; cette fonction de diffusion Raman inélastique peut donc être exprimée à partir de la susceptibilité dynamique $\chi_{\lambda_1\lambda_2}''(\omega)$ conformément à (V-4) et (V-5)

* Le groupe ponctuel de symétrie du site O_h étant celui des phases que nous étudions, les diverses représentations irréductibles qui apparaissent dans le développement (V-12) sont les représentations correspondantes à A_{1g} , E_g et F_{2g} . Dans ce cas, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, le spectre de symétrie A_{1g} se réfère à un spectre purement élastique (il est relatif à la partie isotrope de $\bar{\epsilon}_m$), les spectres de symétrie E_g et F_{2g} se rapportent aux composantes inélastiques (ils sont relatifs à la partie anisotrope de $\bar{\epsilon}_m$).

Si le temps de résidence de l'axe C_3 moléculaire le long des directions d'équilibre est suffisamment long par rapport à la période d'une libration moléculaire, les fonctions $U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega)$ peuvent être développées autour des directions d'équilibre Ω_L^a [3].

$$U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega_L(t)) = U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega_L^a(t)) + \left[\frac{\partial}{\partial \Omega_L} U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega_L) \right]_{\Omega_L=\Omega_L^a} \Delta\Omega_L^a(t) \quad (V-14)$$

$\Delta\Omega_L^a(t) = \Omega_L(t) - \Omega_L^a$ qui exprime la libration moléculaire autour de la direction d'équilibre Ω_L^a .

On fait donc ainsi apparaître deux termes dans la fonction de diffusion Raman inélastique :

- un terme dû uniquement aux réorientations moléculaires entre les diverses directions d'équilibre de l'axe C_3 moléculaire :

$$(F_{LL'}^{\lambda_1\lambda_2}(\omega))_{\text{réor.}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{(a,b)} \langle U_{\ell=2}^{\lambda_1\lambda_2}(\Omega_L^a(0)) U_{\ell=2}^{\lambda_2\lambda_1}(\Omega_L^b(t)) \rangle^* \quad (V-15)$$

Il se traduit par l'apparition d'une composante quasi-élastique dans le spectre de diffusion Raman. Dans les cas où il n'y a pas de corrélations intermoléculaires ($L = L'$), cette expression est identique à celle (IV-18) du chapitre précédent et peut être par exemple calculée à partir d'un modèle de saut. Dans cette hypothèse les allures des spectres autour de $\omega = 0$ et $\omega_{j'}$ (fréquence d'un mode interne) doivent être identiques.

- le développement (V-14) fait apparaître un terme inélastique relatif aux mouvements de libration moléculaire.

$$(F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega))_{\text{lib}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \cdot \sum_{a,b} \left\langle \left(U_{\ell=2}^{\lambda_1 1}(\Omega_{L'}^a) \right)' \cdot \left(U_{\ell=2}^{\lambda_2 1^*}(\Omega_{L'}^b) \right)' \right\rangle \cdot \Delta \Omega_L^a(0) \Delta \Omega_{L'}^{b*}(t) \quad (V-16)$$

Contrairement aux librations moléculaires d'une phase ordonnée, il est délicat de donner une description à priori de la forme de la bande de libration dans la mesure où il est en général difficile de calculer la dynamique des mouvements moléculaires d'une phase à désordre orientationnel. Il semble, dans de tels cas, préférable d'essayer de simuler cette dynamique à l'aide d'un calcul à l'ordinateur. (dynamique moléculaire). Cette dernière approche qui met en oeuvre des moyens en calcul lourds et coûteux n'a pas été envisagée dans la présente étude. Elle semble pourtant apporter dans des exemples voisins, des résultats significatifs sur l'allure des bandes librationnelles (M. Yvinec, R.M. Pick 1982) [4]. Nous pouvons toutefois préciser quelques points qui servent à estimer l'allure de cette bande.

D'un point de vue général il est important de signaler que le désordre d'orientation intervient à plusieurs niveaux :

- dans le processus de détection
- dans la dynamique des modes du système qui ne sont pas en général des ondes planes,
- dans la non-conservation du quasi moment dans une expérience de

diffusion, la symétrie de translation étant localement perdue. Ceci à pour conséquence en diffusion Raman de rendre actifs certains modes à $\vec{q} \neq \vec{0}$.

D'un point de vue local, on peut considérer qu'une molécule placée dans un environnement donné qui subsiste pendant un temps τ' libre à une fréquence ν_0 fonction du champ cristallin auquel elle est soumise. La multiplicité des environnements d'une molécule engendre une dispersion des fréquences de libration. D'autre part, le temps de vie de chaque environnement étant fini il existe un élargissement naturel des librations relatif à ce temps de vie. En première approximation et en admettant que les molécules se réorientent indépendamment, pour N voisins d'une molécule, $\tau' = \tau/N$ où τ est le temps de résidence d'une molécule dans une orientation d'équilibre. Ces indications suggèrent que les bandes observées posséderont une structure complexe et généralement large.

Après avoir essayé plusieurs profils de la bande de libration et cela d'une manière arbitraire, c'est à dire sans essayer de les justifier physiquement, on constate que c'est celui d'un oscillateur amorti qui lisse en général le plus correctement la bande relative aux librations, (Fontaine, Pick 1979) [5], (J.L. Sauvajol, Bée, Amoureux, 1982) [3]

$$I_{\text{lib}}(\nu) = H_{\text{lib}} \frac{\nu}{(1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}))} \cdot \frac{\Gamma_0}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \nu^2} \quad (\text{V-17})$$

où $I(\nu) = A \sum_{LL'} (F_{LL'}(\nu))_{\text{lib}}$.

A étant un facteur de proportionnalité relatif aux conditions expérimentales et aux différents termes constants pour un spectre donné de (V-12).

ν_0 est une fréquence moyenne de libration et la largeur Γ_0 décrit globalement tous les effets énoncés précédemment.

Par la suite nous considérerons d'autres formes acceptables de la bande de libration. En particulier nous adopterons le formalisme décrit par De Raedt et Michel (1979) [6] qui traitent l'exemple des réorientations

et des librations d'impuretés d'ion cyanure $(C N)^-$ dans un champ cristallin de symétrie cubique O_h .

Si la structure de la bande de libration ne fait pas apparaître de maximum très marqué, cas analogue à celui d'un oscillateur suramorti, on peut extraire la fréquence ν_0 et la largeur du phénomène en étudiant le profil du spectre Raman renormalisé construit à partir d'un spectre Raman Stokes par la transformation :

$$I'(\nu) = \frac{\nu}{(\nu(\nu) + 1)} \cdot I(\nu) \quad (V-18)$$

Si le spectre $I(\nu)$ possède un profil lorentzien (V-17), on observera que le spectre $I'(\nu)$ a une forme d'autant plus dissymétrique que la largeur Γ_0 est grande par rapport à ν_0 .

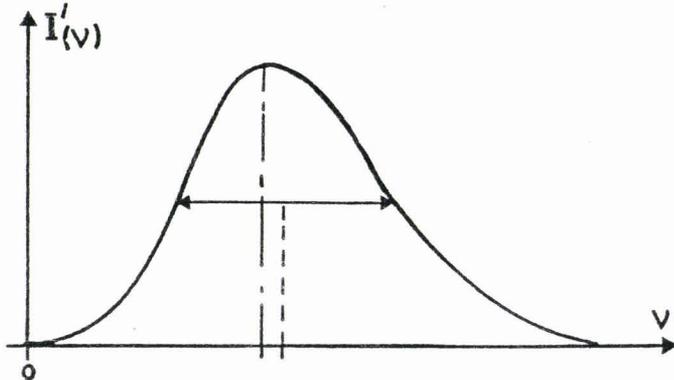


Fig. V-1.

Profil d'un spectre $I'(\nu)$ tracé à partir d'un spectre $I(\nu)$ lorentzien

Par construction, cette méthode minimise les contributions de basse fréquence du spectre, ce qui peut entraîner une assez grande différence entre la largeur mesurée et la largeur réelle du phénomène.

Enfin, il est utile de discuter des conditions d'observation de ces différentes bandes dans les spectres Raman de diverses symétries. Le fait d'avoir mis la fonction de diffusion Raman $F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega)$ sous la forme d'une somme de fonctions de corrélation "rotateur-rotateur" permet de faire apparaître assez facilement ces conditions. Connaissant les positions d'équilibre des molécules Ω_L^a à partir des données structurales, nous obtenons :

1/ les orientations d'équilibre étant les directions $\langle 100 \rangle$ du cube
(cas du 1-Cyanoadamantane) on a :

$$\begin{aligned} U_{\ell=2}^{E_1 g^1}(\Omega^a) \neq 0 & \quad \left(U_{\ell=2}^{E_1 g^1}(\Omega^a) \right)' = 0 \\ U_{\ell=2}^{F_2 g^1}(\Omega^a) = 0 & \quad \left(U_{\ell=2}^{F_2 g^1}(\Omega^a) \right)' \neq 0 \end{aligned} \quad \Omega^a = \langle 100 \rangle$$

En conséquence la bande inélastique liée aux mouvements de libration ne peut apparaître que dans un spectre Raman de symétrie F_{2g} .
Au contraire, la composante quasi élastique relative aux mouvements de réorientation peut apparaître dans le spectre de symétrie E_g .

2/ les orientations d'équilibre étant les directions $\langle 111 \rangle$ du cube
(cas du Bicyclo (222) octane) on a :

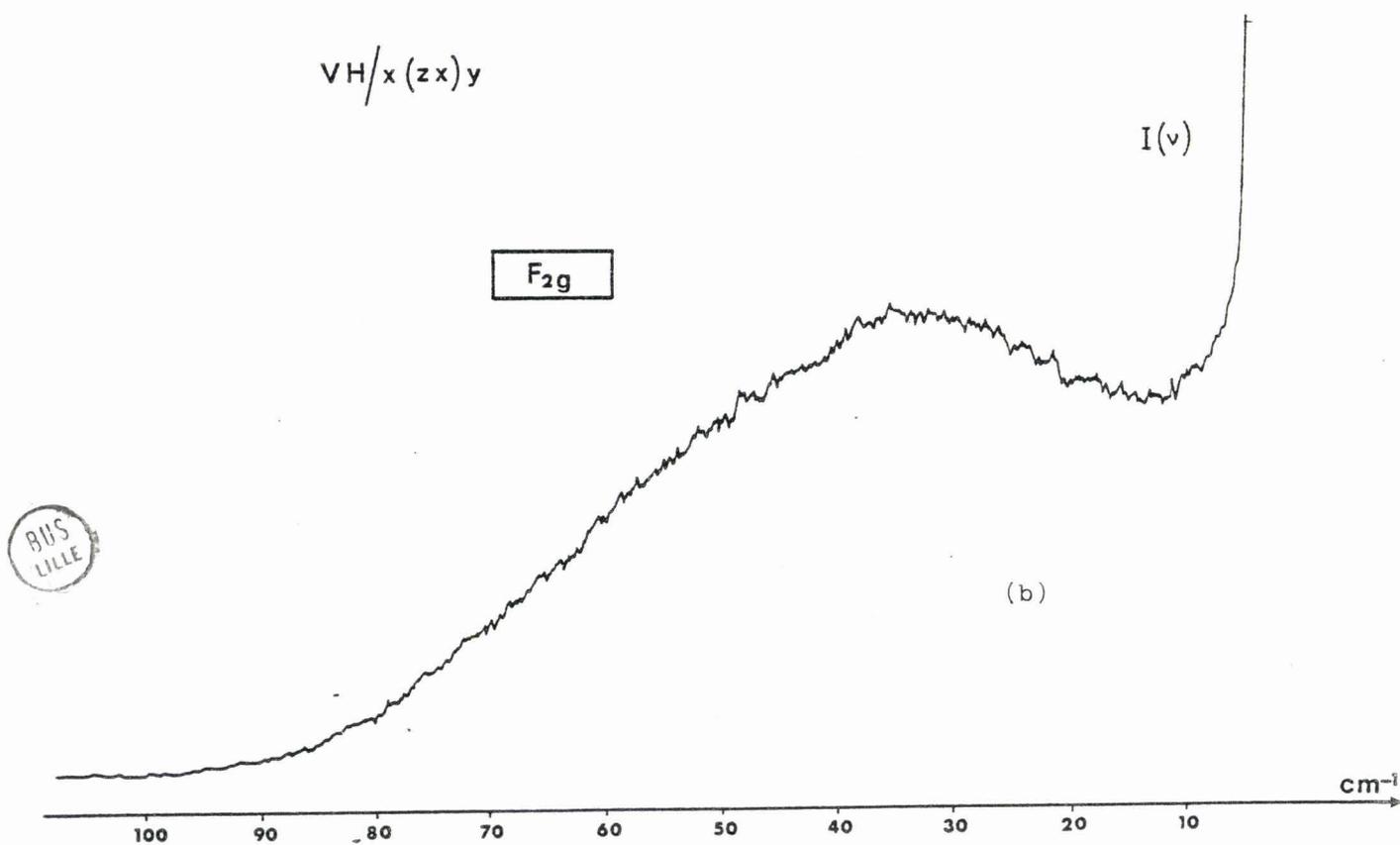
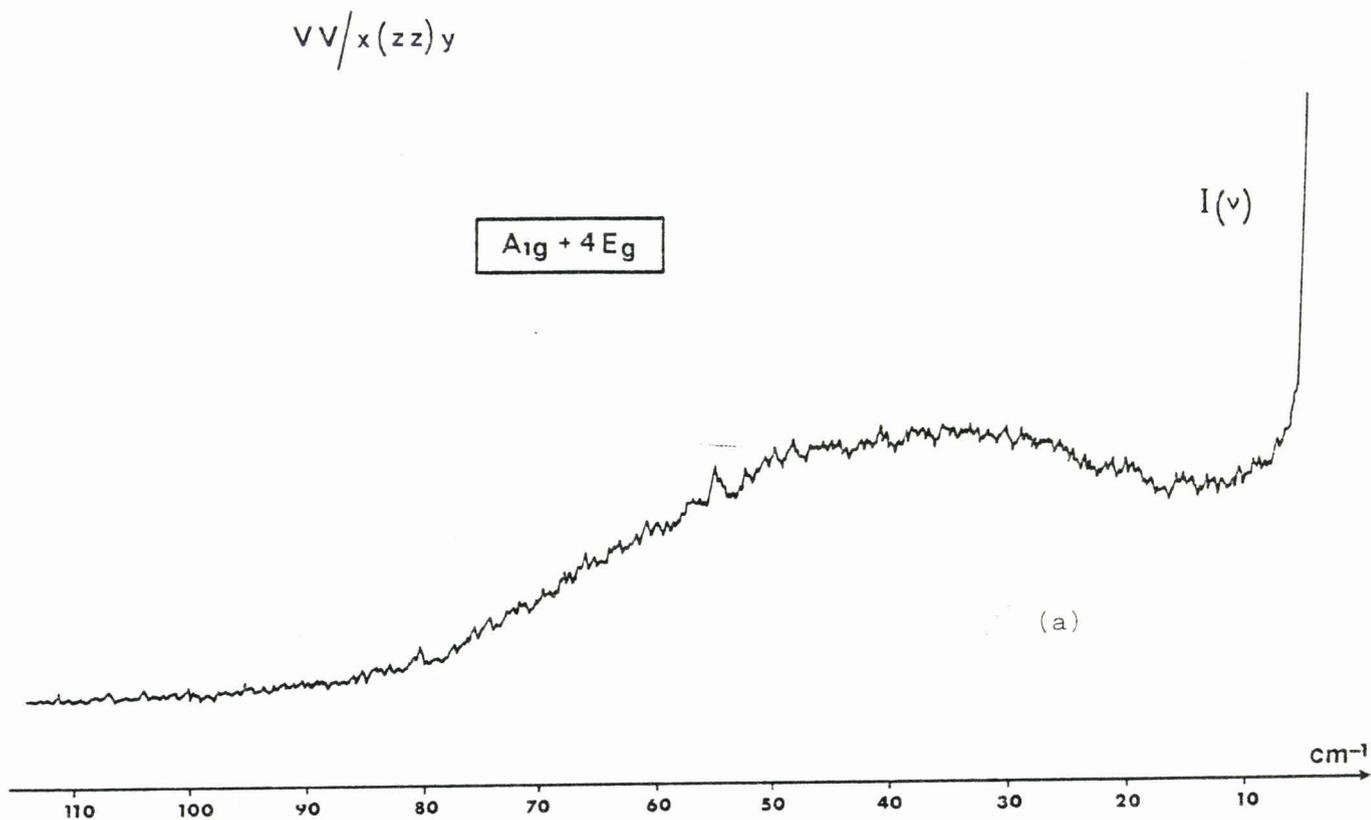
$$\begin{aligned} U_{\ell=2}^{E_1 g^1}(\Omega^a) \neq 0 & \quad \left(U_{\ell=2}^{E_1 g^1}(\Omega^a) \right)' \neq 0 \\ U_{\ell=2}^{F_2 g^1}(\Omega^a) \neq 0 & \quad \left(U_{\ell=2}^{F_2 g^1}(\Omega^a) \right)' \neq 0 \end{aligned} \quad \Omega^a = \langle 111 \rangle$$

Dans ce cas, les composantes relatives aux réorientations et aux librations peuvent apparaître dans les deux spectres de symétrie E_g et F_{2g} .

3/ Enfin le spectre de symétrie A_{1g} qui ne se rapporte qu'à la partie isotrope de $\bar{\epsilon}_m$ est, par conséquent, strictement élastique (1er terme de V-12).

Tous ces éléments ayant été posés, il nous restent à les confronter aux spectres Raman expérimentaux du 1-Cyanoadamantane et du Bicyclo (222) octane.

Fig. V-2. Spectres Raman basse fréquence du 1 - Cyanoadamantane.



BUS
LILLE

Fig. V-2.c.

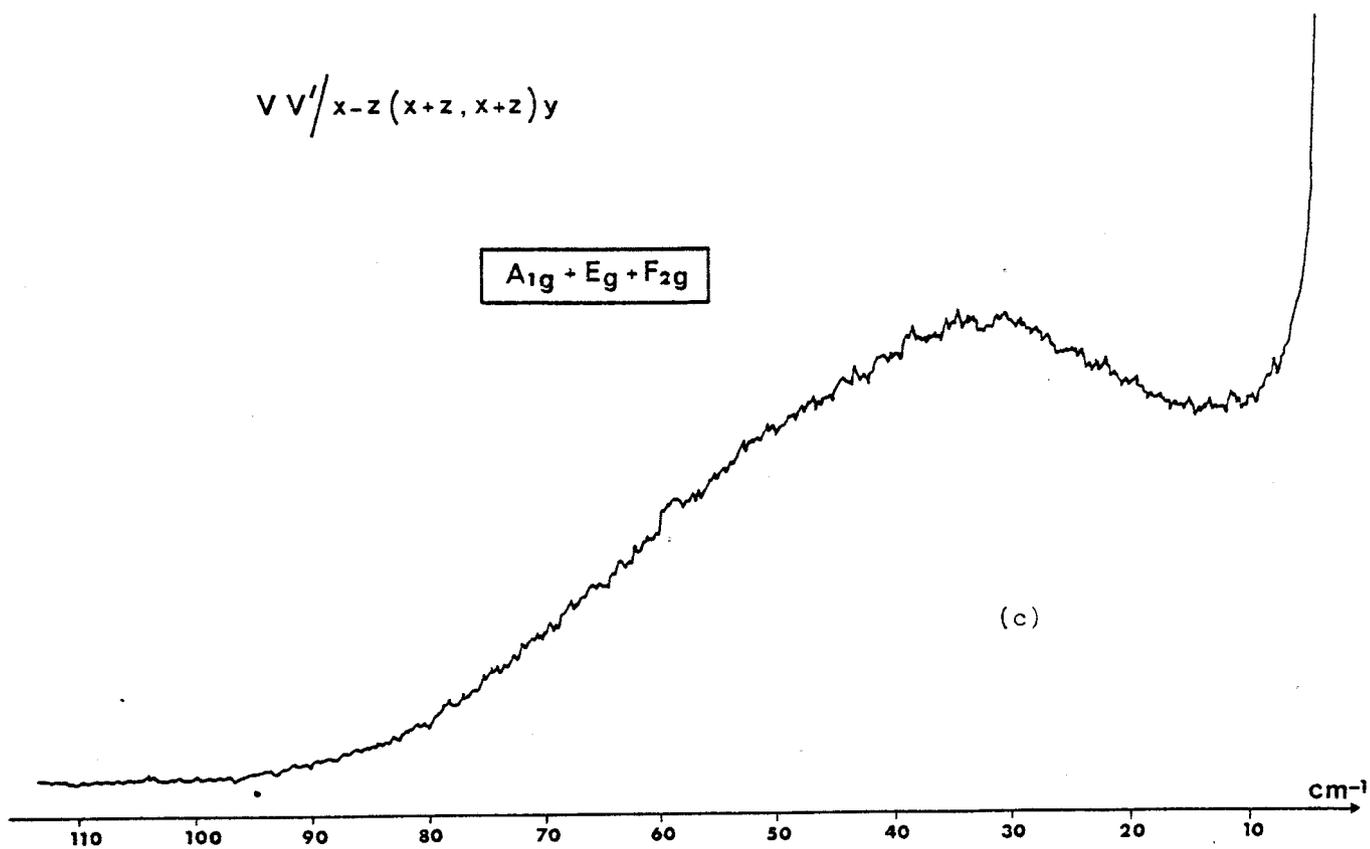
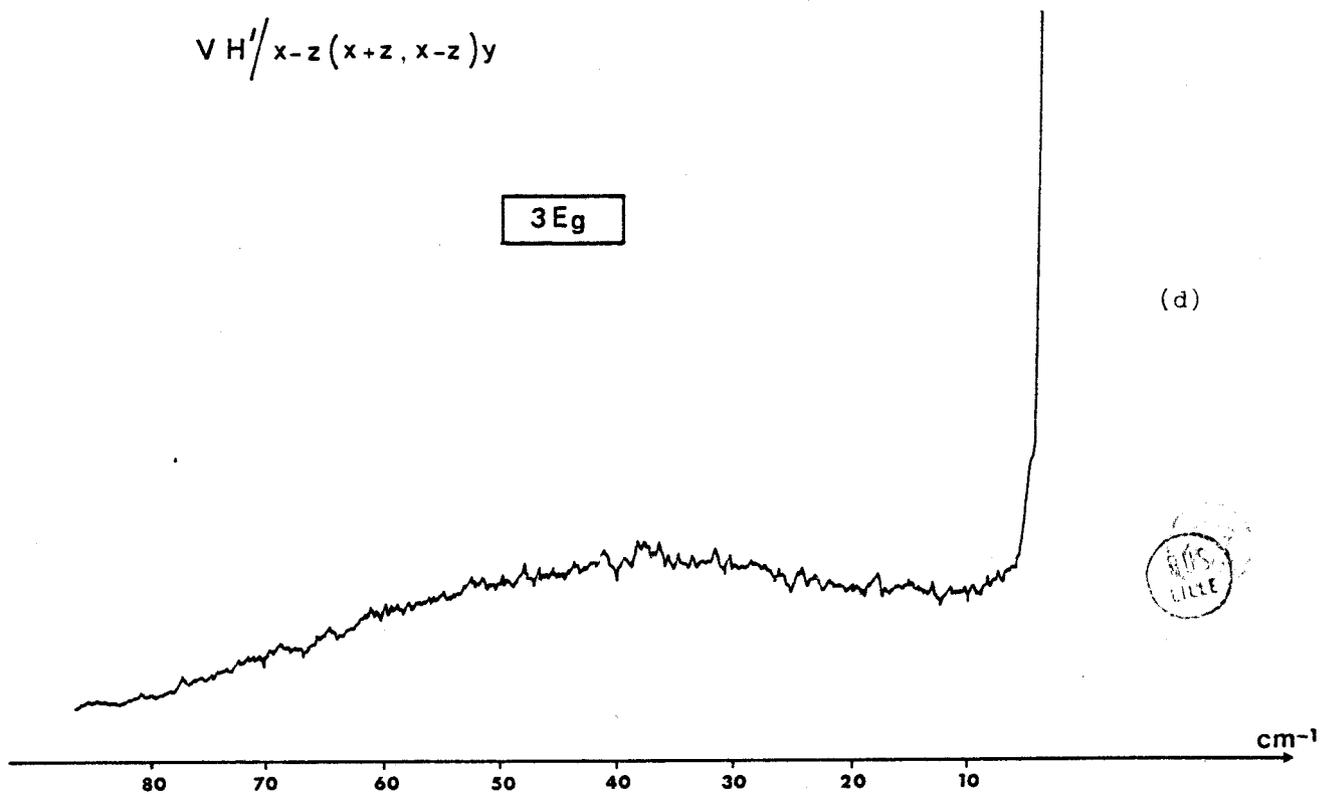


Fig. V-2.d.



V - 2. Spectres Raman de basse fréquence du 1-Cyanoadamantane à T = 295 K.

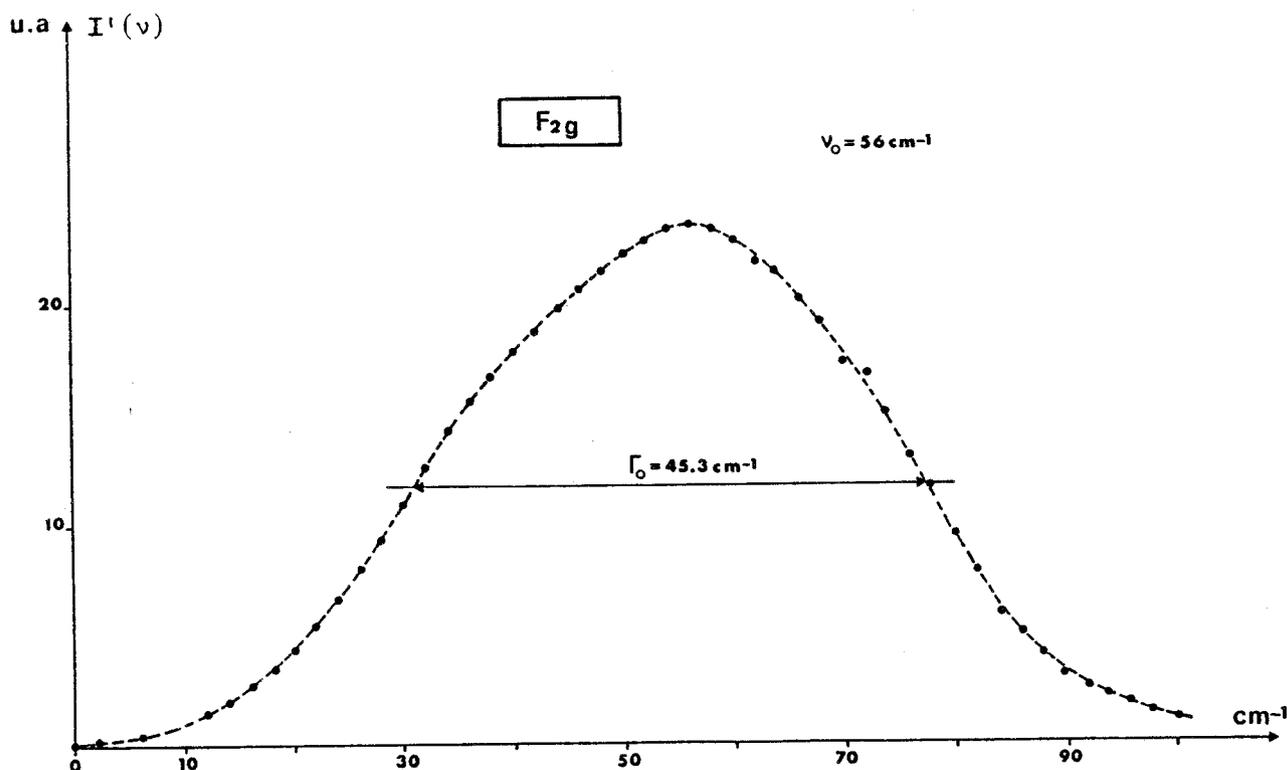
Les spectres Raman de basse fréquence, obtenus dans les conditions d'orientation du cristal et de polarisation des faisceaux incidents et diffusés décrites au chapitre précédent (§ IV-2), sont représentés sur les figures V-2.

V - 2.a. Symétrie F_{2g}

En accord avec la discussion précédente, nous observons dans le spectre Raman de symétrie F_{2g} du 1-Cyanoadamantane une bande inélastique large et relativement bien définie que nous attribuons aux modes de libration. Du spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ (figure V-3.a), nous ne pouvons extraire la fréquence du mode et sa largeur totale à mi-hauteur. Pour le spectre Raman renormalisé de symétrie F_{2g} nous obtenons :

$$\nu_0 = 56 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1}) \quad \Gamma_0 = 45 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$$

Fig. V-3.a. Spectre Raman renormalisé.



Ayant à notre disposition des spectres Raman stokes et antistokes de bonnes qualités, il nous a paru intéressant dans ce cas, de lisser directement les spectres expérimentaux, en introduisant comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe précédent, un oscillateur unique amorti de manière à rendre compte de la bande inélastique de libration. D'autre part, de manière à prendre en compte la présence éventuelle d'une composante quasi-élastique relative aux mouvements de réorientation moléculaire dans le spectre Raman (contribution V-15), nous avons introduit dans la procédure de lissage un pic de la forme :

$$(I(\nu))_{\text{réor}} = H_c \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^{-1} \cdot \frac{\nu(\Gamma_c/2)}{\nu^2 + (\Gamma_c/2)^2} \quad (\text{V-19})$$

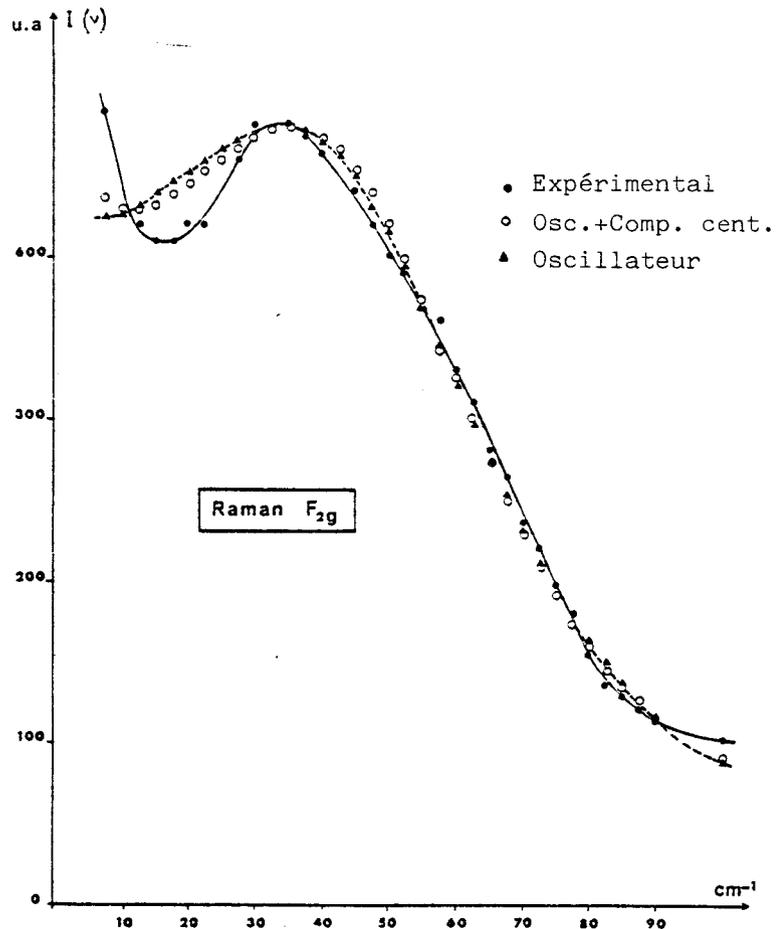
Nous obtenons ainsi le jeu suivant de paramètres (fig. V-4).

$$\nu_0 = 56 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1}) \quad \Gamma_0 = 66 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$$

D'autre part le lissage indique l'absence d'une contribution quasi-élastique dans ce spectre, tout au moins dans la zone de mesure (5 cm^{-1} , 100 cm^{-1}). Ce résultat n'est pas surprenant au regard des arguments de symétrie du paragraphe précédent, d'autre part, compte tenu du temps de relaxation du mouvement de l'axe C_3 moléculaire ($\tau \simeq 10^{-7}$ s à $T = 300$ K, une contribution quasi-élastique V-15 se traduit par rapport à la largeur en énergie de la résolution ($\Gamma_a = 2 \text{ cm}^{-1}$) en une composante purement élastique et donc point observable en diffusion Raman du fait de la présence de la radiation laser incidente en $\omega = 0$.

Nous avons essayé de décrire plus directement l'ensemble du spectre Raman, c'est à dire sans introduire une séparation à priori entre la composante quasi élastique et la bande de libration, en introduisant les résultats de De Raedt et Michel [6] et en les adaptant à notre problème. Ces auteurs ont donné l'expression des fonctions d'autocorrélation ($L = L'$) accessibles en diffusion Raman et relatives aux mouvements de rotation (réorientation et libration) d'un ion $(\text{CN})^-$ dans un potentiel cristallin de symétrie cubique O_h .

L'emploi de ce modèle à notre cas est justifié par la mise en évidence en diffusion cohérente inélastique des neutrons d'une dispersion quasi nulle de la fréquence de libration ν_0 en fonction de \vec{q} . (chap.VI). On est alors en

Fig. V - 4. Lissage du spectre Raman de symétrie F_{2g} .

droit de considérer ce mode comme une libration localisée. Toutefois pour prendre en compte dans notre cas la multiplicité d'environnement d'une molécule (interaction directe spin-spin), nous aurons à introduire un paramètre supplémentaire à la fonction de dissipation $\Sigma_{\lambda}(\omega + i\varepsilon)$.

Dans la théorie de De Raedt et Michel (1979) [6], la fonction d'autocorrélation "rotateur-rotateur" correspondant à une symétrie du spectre λ s'écrit en fonction de la partie imaginaire de la fonction de relaxation du système $\Phi_{\lambda}(\omega + i\varepsilon)$ comme :

$$\Phi_{\lambda}(\omega + i\varepsilon) = \frac{H_{\lambda}}{kT} \frac{(\omega + i\varepsilon) + \Sigma_{\lambda}(\omega + i\varepsilon)}{(\omega + i\varepsilon)^2 - \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle + \Sigma_{\lambda}(\omega + i\varepsilon)} \quad (V-20)$$

où la fonction de dissipation $\Sigma_{\lambda}(\omega + i \epsilon)$ se met sous la forme

$$\Sigma_{\lambda}(\omega + i \epsilon) = - \frac{1}{\langle \omega_{\lambda}^2 \rangle} \frac{(\langle \omega_{\lambda}^4 \rangle - \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle^2)}{(\omega + i \epsilon) + i [\langle \omega_{\lambda}^4 \rangle / \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle]^{\frac{1}{2}}} \quad (V-21)$$

Dans l'expression précédente les terme $\langle \omega_{\lambda}^{2n} \rangle$ avec $n = 1$ et 2 , sont des moments définis par :

$$\langle \omega_{\lambda}^{2n} \rangle = \langle \frac{d^n}{dt^n} (U_{\ell=2}^{\lambda 1}) \cdot \frac{d^n}{dt^n} (U_{\ell=2}^{\lambda 1}) \rangle / \langle U_{\ell=2}^{\lambda 1} \cdot U_{\ell=2}^{\lambda 1} \rangle \quad (V-22)$$

le symbole $\langle \rangle$ se rapporte à une moyenne thermique.

En fait le travail de De Raedt et Michel précise les résultats de Shapiro et coll (1974) [7] qui avait introduit phénoménologiquement une expression analogue de $\Sigma_{\lambda}(\omega + i \epsilon)$ de manière à introduire la structure à trois pics dans le cas d'une transition displacive (mode mou), en écrivant le couplage d'un phonon mou avec une fluctuation (non précisée) possédant un spectre de Debye soit

$$\Sigma_{\lambda}(\omega + i \epsilon) = - \frac{\delta_{\lambda}^2}{(\omega + i \epsilon) + i \gamma_{\lambda}} \quad (V-22)$$

Par analogie entre ces deux théories, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \delta_{\lambda}^2 &= (\langle \omega_{\lambda}^4 \rangle - \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle^2) / \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle \\ \langle \omega_{\lambda}^4 \rangle / \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle &= \gamma_{\lambda}^2 \\ \Omega_{\lambda}^2(\infty) &= \langle \omega_{\lambda}^2 \rangle + \delta_{\lambda}^2 \end{aligned} \quad (V-23)$$

Enfin comme nous l'avons déjà signalé, nous introduisons un facteur d'amortissement Γ_{λ} (largeur inhomogène) à la fonction de dissipation, de façon à prendre en compte la multiplicité d'environnement d'une molécule, elle s'écrit alors :

$$\Sigma_{\lambda}(\omega + i \epsilon) + i 2 \pi \Gamma_{\lambda} \quad (V-24)$$

Le spectre de diffusion Raman relatif à la partie imaginaire de $\phi_\lambda(\omega + i \epsilon)$ se met dans ces conditions sous la forme :

$$I^\lambda(\omega) = \frac{H_\lambda}{kT} \frac{2\pi \Gamma_\lambda + \left(\frac{\delta_\lambda^2 \gamma_\lambda}{\omega^2 + \gamma_\lambda^2} \right)}{\left(\Omega_\lambda^2(\infty) - \omega^2 - \frac{\delta_\lambda^2 \gamma_\lambda^2}{\omega^2 + \gamma_\lambda^2} \right)^2 + \omega^2 \left(2\pi \Gamma_\lambda + \frac{\delta_\lambda^2 \gamma_\lambda^2}{\omega^2 + \gamma_\lambda^2} \right)^2} \quad (V-25)$$

Cette fonction peut décrire en fonctions des valeurs des différents paramètres $(\delta_\lambda, \gamma_\lambda, \Omega_\lambda(\infty))$ aussi bien une structure du spectre Raman à deux pics (librations) qu'une composante centrale (réorientation) ou qu'une structure plus complexe à trois pics.

Le lissage du spectre Raman de symétrie F_{2g} du 1-Cyanoadamantane nous fournit le jeu de paramètres suivants (Fig. V-5).

$\sqrt{\langle v_{F_{2g}}^2 \rangle} = 56 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1}) - \text{fréquence moyenne de la libration}$ $\sqrt{\langle v_{2g}^4 \rangle} = (57 \text{ cm}^{-1})^2 (\pm 3 \text{ cm}^{-1}) \neq \langle v_{F_{2g}}^2 \rangle \text{ soit } \delta_{F_{2g}}^2 \neq 0$ $\Gamma_{F_{2g}} = 66 \text{ cm}^{-1} (\pm 3 \text{ cm}^{-1}) - \text{largeur inhomogène}$ $R = 8 \% \quad - \text{coefficient de mérite}$
--

Le résultat le plus intéressant concerne l'égalité entre $\sqrt{\langle v_{F_{2g}}^4 \rangle}$ et $\langle v_{F_{2g}}^2 \rangle$. Il signifie dans les hypothèses de De Raedt et Michel qu'on se trouve dans une situation basse température c'est à dire que les axes moléculaires C_3 sont quasiment bloqués sur les orientations d'équilibre $\langle 100 \rangle$ du cube. Ce résultat est en accord avec la valeur du temps de résidence de la molécule le long de ces directions mesurées par relaxation diélectrique (Amoureux 1983) [8]. Nous constatons en outre que la largeur de la bande de libration est essentiellement due au nombre important d'environnements possibles

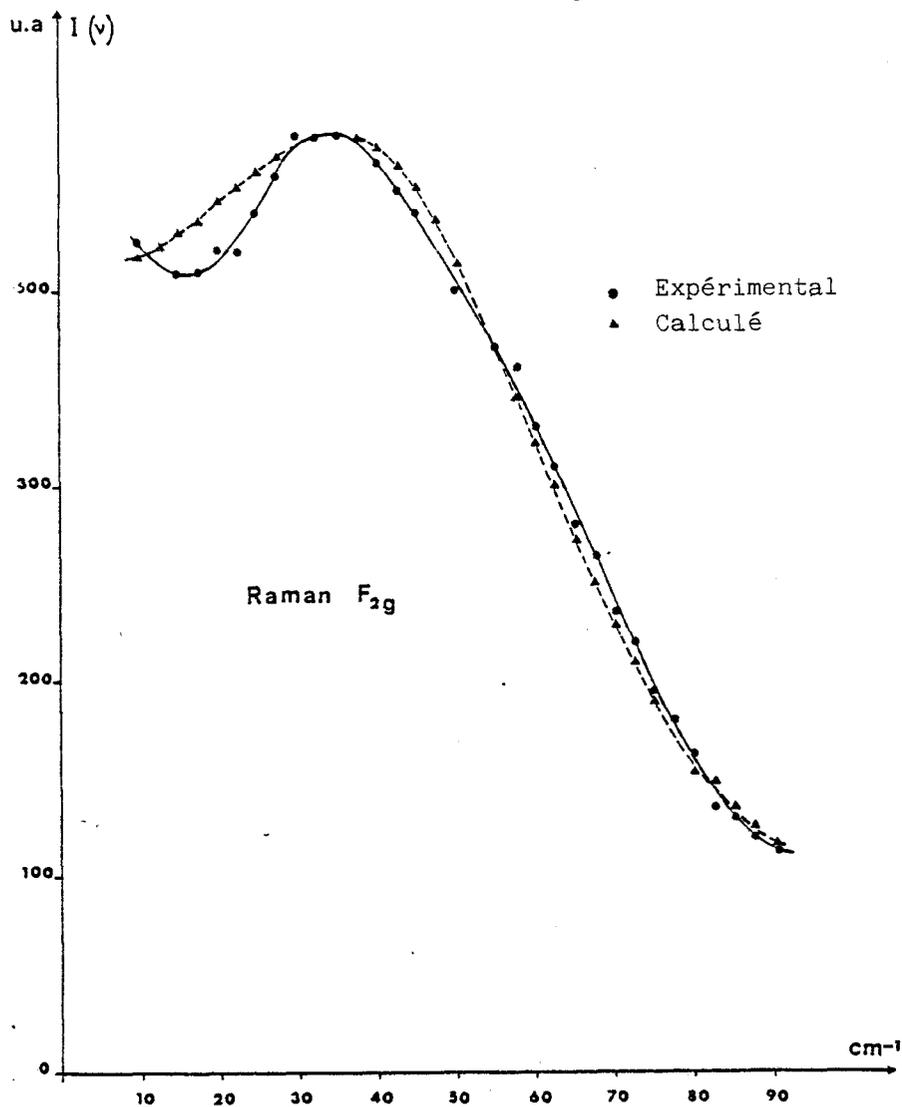


Fig. V-5.

Lissage du spectre Raman de symétrie F_{2g} à partir de l'expression (V-25)

d'une molécule, ce qui crée une dispersion importante des potentiels d'interaction et des fréquences de libration de la molécule. La courbe observée n'est que l'enveloppe de toutes ces contributions. (largeur inhomogène). Ce type d'interprétation a été vérifié très exactement par Yvinec et Pick (1982) [4] sur le modèle plan du cyanure de sodium $N_a^+(CN)^-$. La courbe expérimentale du spectre Raman de symétrie F_{2g} du cyanure de sodium mesurée par Fontaine (1979) [5] est bien rendue par la courbe de densité d'état des modes de libration calculée par dynamique moléculaire à partir des différentes structures locales.

V - 2.b. Spectre Raman de symétrie E_g

Le spectre Raman basse fréquence de symétrie E_g est représenté sur la figure (V-2.d). En désaccord avec l'analyse par symétrie du paragraphe

précédent (§ V-1) nous observons également dans ce spectre une bande inélastique que l'on peut attribuer aux modes de libration. Bien que d'intensité beaucoup plus faible que celle mise en évidence dans le spectre Raman de symétrie F_{2g} , l'intensité de cette bande, de l'ordre de 10 % de celle relative au mode F_{2g} , permet d'affirmer que les restes de polarisation, liés aux défauts d'orientation et de polarisation, ne sont pas seuls responsables de l'apparition de cette bande dans le spectre Raman de symétrie E_g . Du profil du spectre renormalisé $I'(\nu)$ on déduit la fréquence ν_0 et la largeur Γ_0 de cette bande (fig. V-6)

$$\nu_0 = 59 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1}) \quad \Gamma_0 = 43 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$$

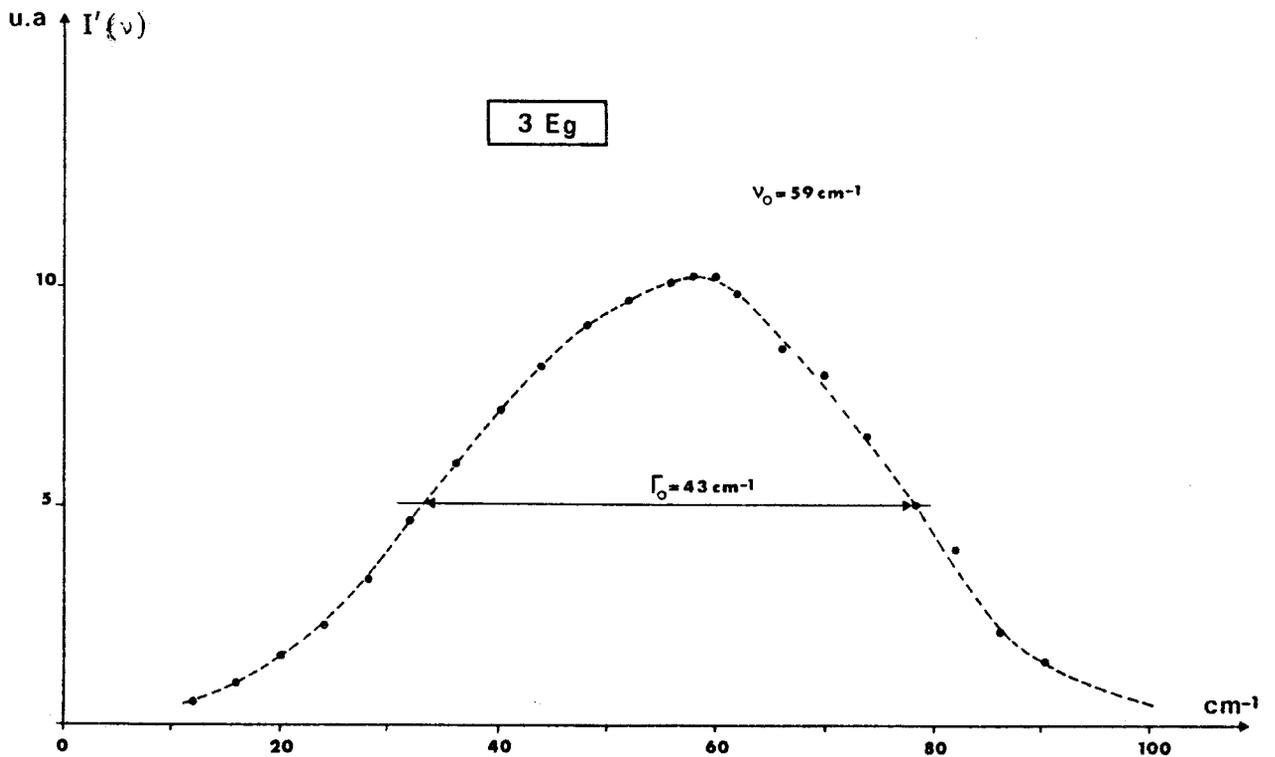


Fig. V-6. Spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ de symétrie $3 E_g$.

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues à partir du spectre Raman renormalisé de symétrie F_{2g} . Cette bande, comme celle de symétrie F_{2g} , est dissymétrique vers les basses fréquences. Par rapport à la remarque du paragraphe V-1 concernant le profil de cette bande, on peut en conclure que

le spectre Raman $I(\nu)$ n'est pas rendu par un seul oscillateur unique amorti (expression V-17) et que des contributions basse fréquence sont présentes dans les spectres Raman de symétrie F_{2g} et E_g .

La présence de cette bande relative aux modes de libration dans les spectres Raman de symétrie E_g peut avoir plusieurs origines :

i) La symétrie de la molécule est perturbée par l'environnement cristallin. Le tenseur diélectrique de la molécule dans le cristal peut alors posséder des composantes hors diagonales, ce qui a pour effet de faire apparaître d'autres fonctions d'autocorrélation "rotateur-rotateur" que celles envisagées ici dans la fonction de diffusion Raman, (contribution de la rotation uniaxiale).

ii) Localement l'axe C_3 moléculaire n'est pas le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube (il ne le serait qu'en moyenne) et les arguments de symétrie du paragraphe précédent ne sont plus respectés. En particulier, la présence d'un mouvement basse fréquence de déformation de la molécule à $\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$, (mouvement de "bending" du $C \equiv N$), qui a effectivement pour effet d'écarter de la direction $\langle 100 \rangle$ du cristal la liaison $C \equiv N$ (liaison qui introduit l'anisotropie du tenseur diélectrique) peut contribuer à faire apparaître la bande de libration dans le spectre Raman de symétrie E_g .

La spectrométrie Raman ne peut seule corroborer ou infirmer ces différents arguments.

V - 2.c. Spectre Raman de symétrie A_{1g} .

Après avoir renormalisé à l'aide de l'invariant $J = A_{1g} + 4E_g + F_{2g}$, les spectres Raman de symétrie $A_{1g} + 4E_g (I_{VV})$ et $3E_g (I_{VH})$, on peut déduire la contribution A_{1g} du spectre. On constate alors que dans le domaine accessible à la mesure ($\nu > 4 \text{ cm}^{-1}$) ce spectre est d'intensité nulle ce qui semble confirmer son caractère purement élastique (1er terme de V-12).

V - 3. Spectre Raman de basse fréquence du Bicyclo (222) octane à T = 295 K.

Les parties stokes des spectres Raman de basse fréquence du Bicyclo (222) octane de différentes symétries sont reproduites sur les figures (V-7).

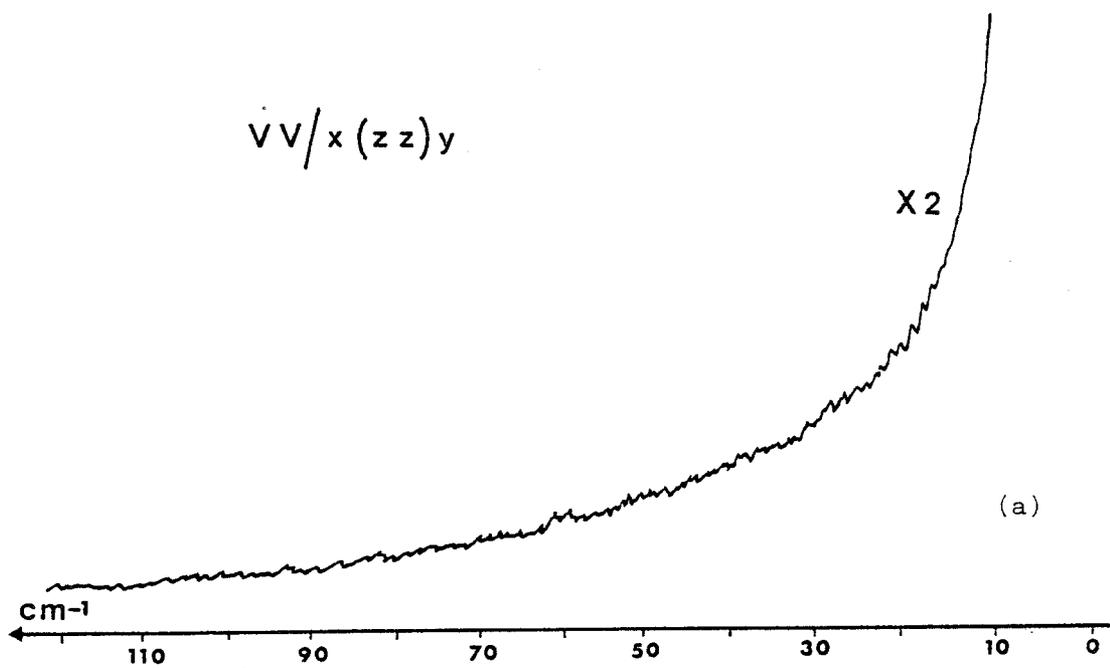
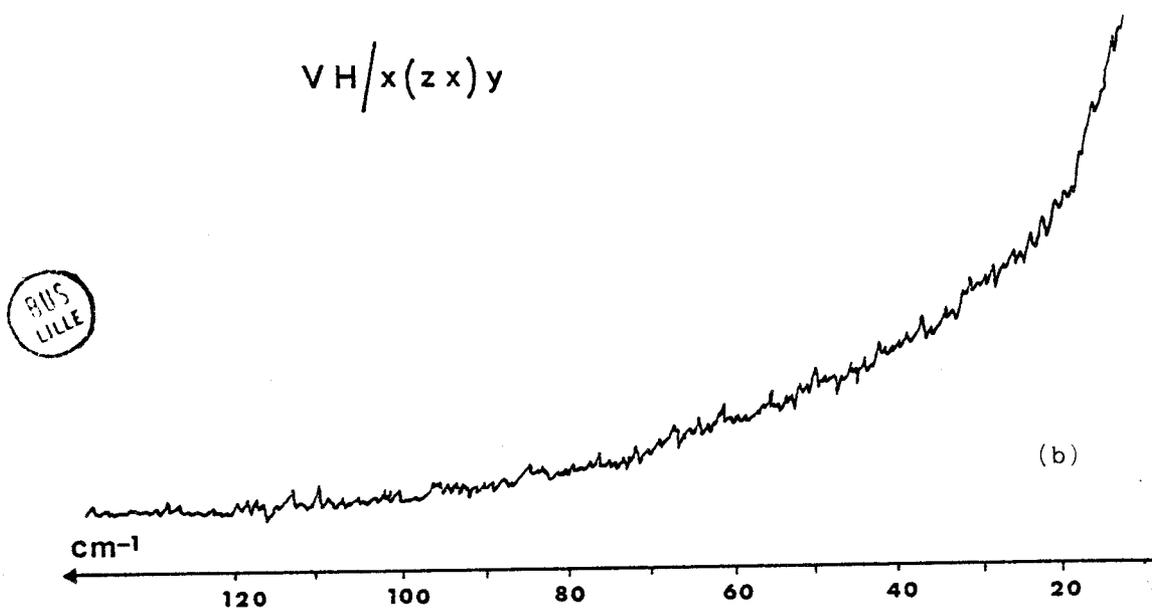


Fig. V-7. Spectre Raman du Bicyclo (222) octane à T = 295 K.



Dans aucun de ces spectres il n'apparaît une structure inélastique, semblable à celle observée dans les spectres Raman du 1-Cyanoadamantane. Des mesures effectuées jusqu'à la température de transition ($T_t \simeq 164$ K), ne permettent pas de mettre en évidence une telle structure. Tous ces spectres consistent pour l'essentiel, en une aile de la raie Rayleigh très élargie. Ces résultats peuvent s'interpréter qualitativement de plusieurs manières.

Le temps de résidence de la molécule le long des directions $\langle 111 \rangle$ de probabilité maximale est beaucoup plus faible que celui de la molécule du 1 - Cyanoadamantane le long des directions $\langle 100 \rangle$.

- $\tau \sim 6.9 \cdot 10^{-12}$ s pour le bicyclo (222) octane à $T = 295$ K.
- $\tau \sim 4 \cdot 10^{-7}$ s pour le 1 - cyanoadamantane à $T = 295$ K.

La molécule de Bicyclo (222) octane est fortement délocalisée : comme cela est suggéré par les affinements de la structure (chapitre II).

Dans ces conditions et ne possédant pas d'autres données sur la dynamique de ce composé (en particulier aucune mesure de diffusion cohérente neutronique) nous avons lissé les différents spectres expérimentaux en introduisant phénoménologiquement plusieurs profils acceptables qui puissent rendre compte de ceux-ci.

V - 3.a. Spectre de symétrie $A_{1g} + 4 E_g$.

Premièrement, un profil $I(\nu)$ lorentzien a été utilisé pour ajuster la raie Rayleigh élargie du spectre de symétrie $\lambda = A_{1g} + 4 E_g$. Si on se limite au domaine expérimental (20 cm^{-1} , 150 cm^{-1}) on trouve un assez bon accord avec le jeu de paramètres suivants (fig. V-8, symbole \blacktriangle).

$\lambda = A_{1g} + 4E_g$; x (z z) y
$H_\lambda = 150$ (3) u.a
$\Gamma_\lambda = 70 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) (F W H M)
$R = 8 \%$

TABLEAU V-1.

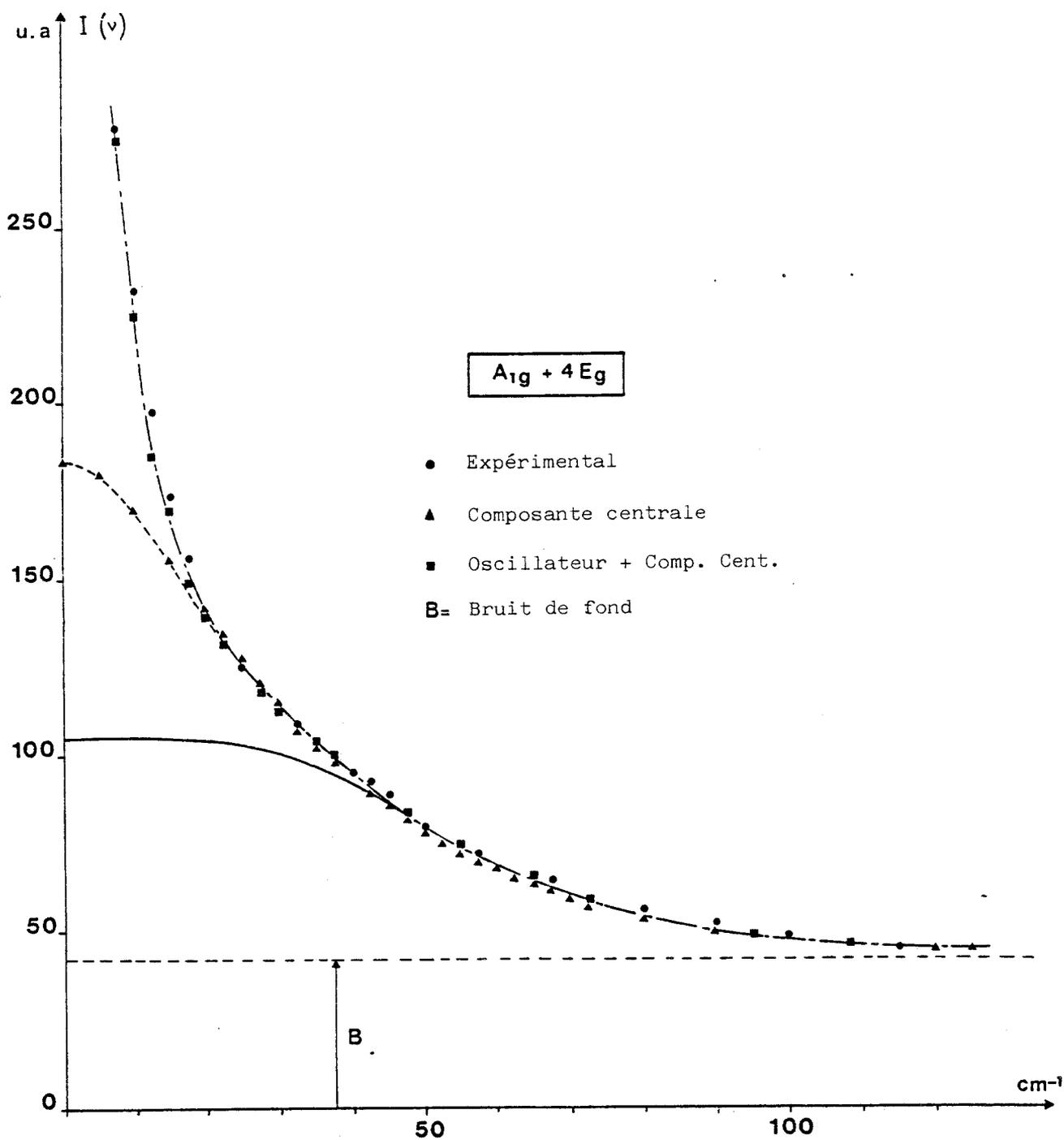


Fig. V-8. Lissage du spectre de symétrie $A_{1g} + 4 E_g$ à partir de plusieurs profils.



NOTE : le trait continu (—) correspond à l'oscillateur seul, calculé à partir des paramètres du tableau V-2.

Ce profil ne lisse pas correctement la partie basse fréquence du spectre ($\nu < 20 \text{ cm}^{-1}$). De même sa largeur est sans rapport avec celle que prévoient différents modèles de réorientation :

i) Modèle de diffusion rotationnelle.

Les harmoniques sphériques intervenant dans la fonction de diffusion Raman étant d'ordre $\ell = 2$, la fonction de corrélation :

$$\langle U_{\ell=2}^{E_g A'_1}(\Omega) U_{\ell=2}^{E_g A'_1}(\Omega(t)) \rangle$$

se traduit dans un modèle de diffusion rotationnelle par une composante quasi élastique de profil lorentzien dont la largeur totale à mi-hauteur est donnée par :

$$\frac{1}{2} \Gamma_{E_g} = \frac{6}{2\pi D} \text{ soit } \Gamma_{E_g} \simeq 6.5 \text{ cm}^{-1} \text{ à } T = 295 \text{ K}$$

D est le paramètre de diffusion défini dans le chapitre III.

ii) Modèle de saut.

La partie inélastique du spectre Raman de symétrie $A_{1g} + 4 E_g$ est relative aux fonctions de corrélation :

$$\langle U_{\ell=2}^{E_g A'_1}(\Omega(0)) U_{\ell=2}^{E_g A'_1}(\Omega(t)) \rangle$$

(A_{1g} spectre strictement élastique, paragraphe V-3.c). Cette fonction peut être calculée à partir du formalisme décrit dans le chapitre précédent. En particulier on constate alors qu'un seul temps de relaxation, celui correspondant à la représentation irréductible $E \oplus A_1$ du groupe produit $O \oplus C_6$ intervient dans la fonction de diffusion. La largeur totale de la composante quasi-élastique s'écrit alors dans ce modèle :

$$\frac{1}{2} \Gamma_{E_g} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau_{C_4}} \text{ soit } \Gamma_{E_g} \simeq 2.0 \text{ cm}^{-1} \text{ à } T = 295 \text{ K.}$$

Ces résultats sont de façon flagrantes en désaccord avec l'expérience.

Ils suggèrent donc que la contribution principale de l'aile de la raie Rayleigh n'est pas relative aux mouvements de réorientation moléculaire mais plus sûrement à une libration suramortie de la molécule. La fréquence moyenne de cette libration ν_0 et sa largeur Γ_0 peuvent être obtenues à partir du profil du spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ (fig. V-9).

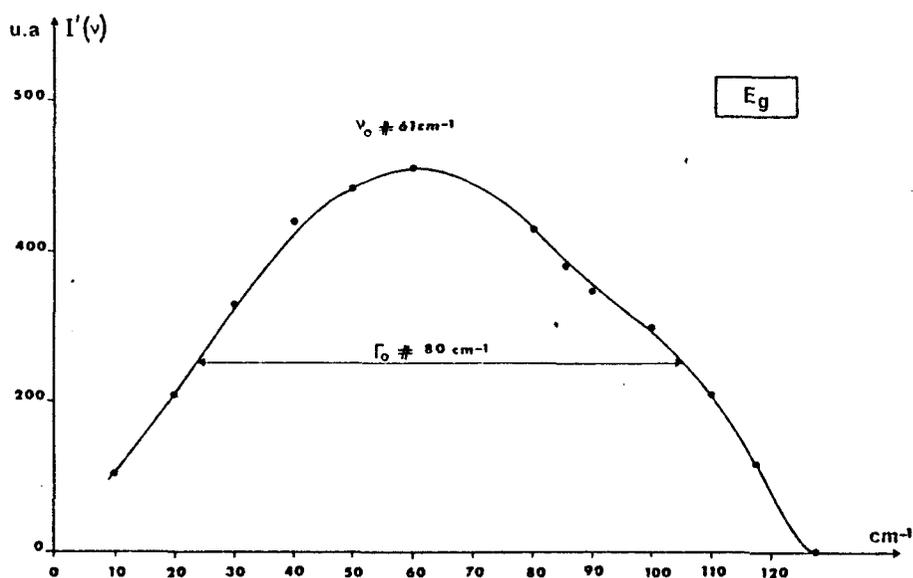


Fig. V-3. Spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ du Bicyclo (222) octane

$$\lambda = A_{1g} + 4 E_g.$$

fréquence de libration	$\nu_0 \approx 61 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1})$
largeur de libration	$\Gamma_0 \approx 80 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$

Un ajustement des spectres Raman stokes et antistokes dans le domaine (5 cm^{-1} , 150 cm^{-1}) en introduisant un oscillateur suramorti pour prendre en compte cette libration et une composante centrale pour traduire la réorientation de la molécule, fournit le jeu suivant de paramètres (fig. V-8, symbole ■)

composante centrale	libration
$H_c = 325 (20) \text{ u.a}$	$H_o = 27 (2) \text{ u.a}$
$\Gamma_c = 15 \text{ cm}^{-1} (\pm 3 \text{ cm}^{-1})$	$\Gamma_o = 85 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$
$R = 5 \%$	$\nu_o = 60 \text{ cm}^{-1} (\pm 3 \text{ cm}^{-1})$

TABLEAU V - 2.

Il faut bien entendu être assez critique vis à vis de ces résultats qui ne sont que le résultat d'un lissage des spectres. En particulier la composante centrale est en général mal définie, bien que le profil expérimental du spectre Raman semble confirmer la présence d'une telle composante (fig. V-8).

Tous les autres essais d'ajustement des spectres en introduisant deux composantes lorentziennes de manière à prendre en compte la partie basse fréquence du spectre ne permettent pas de définir sans ambiguïté les paramètres de cette dernière composante. En particulier plusieurs ajustements à partir de différentes largeurs de cette composante (de 3 cm^{-1} à 10 cm^{-1}) fournissent des coefficients de reliabilité comparables (et aucun ne permet de conclure quant à la valeur de cette largeur).

V - 3.b. Spectre de symétrie F_{2g} .

On aurait pu espérer discriminer certaines de ces composantes en enregistrant des spectres de symétries différentes. Le spectre de symétrie F_{2g} du Bicyclo (222) octane présente en fait un profil identique à celui de symétrie $A_{1g} + 4 E_g$. On note seulement un rapport d'ordre deux, entre les intensités respectives des spectres $A_{1g} + 4 E_g$ et F_{2g} . Ce résultat est en accord avec les arguments de symétrie développés dans le paragraphe précédent qui prévoient un mélange des composantes de réorientation et de libration dans tous les spectres étudiés, compte tenu des positions d'équilibre de la molécule. De plus ici, contrairement à ce qui a été observé

par D. Fontaine sur le cyanure de potassium ($K^+ (C N)^-$) [9], aucune des deux contributions ne semble être privilégiée par rapport à l'autre dans un spectre donné, ce qui ajoute une difficulté supplémentaire à leurs interprétations.

V - 3.c. Discussion sur l'allure des spectres Raman de basse fréquence du Bicyclo (222) octane.

Au regard des résultats obtenus à partir des largeurs de raies de certains modes internes (chapitre IV), il semble donc évident qu'aucune des composantes introduites dans les ajustements du spectre Raman de basse fréquence, n'ait de largeur qui soit en rapport avec celle relative au temps de résidence de la molécule dans ses puits de potentiel. Contrairement au cas du 1-Cyanoadamantane aucune mesure de diffusion cohérente neutronique ne vient étayer les résultats obtenus, à partir du lissage du spectre Raman, à propos de la fréquence ν_0 et de la largeur Γ_0 du mode de libration. De plus les recouvrements des deux fonctions prises en compte pour lisser le spectre peuvent entraîner des erreurs appréciables au niveau des déterminations des largeurs de ces composantes. A cela peut s'ajouter une erreur de principe liée à la séparation "à priori" des composantes de réorientation et de libration. Aussi dans ce cas, les résultats ne peuvent ils être qu'indicatifs. Comme les largeurs des différentes composantes introduites dans les ajustements n'ont de valeurs comparables à celles relatives au temps de résidence de la molécule dans ses puits de potentiel ($\tau \simeq 7 \cdot 10^{-12}$ s) on peut en conclure que les largeurs de ces composantes sont relatives : soit au temps de réorientation de la molécule, soit au désordre lui-même. En particulier, le modèle de rotation libre entre deux directions $\langle 111 \rangle$ prévoit un temps de réorientation de la molécule $\tau_{\text{réor}} \simeq 0.5 \cdot 10^{-12}$ s, c'est à dire un élargissement $\Gamma_{\text{réor}} \simeq 10 \text{ cm}^{-1}$, qui peut être en rapport avec la composante centrale de plus petite largeur, introduite dans l'ajustement. Par contre, cet élargissement étant sans rapport avec celui des diverses composantes prises en compte pour lisser la bande entre 20 cm^{-1} et 150 cm^{-1} du spectre, on peut affirmer que la contribution principale de la diffusion dans ce domaine se réfère aux librations du Bicyclo (222) octane dont la bande spectrale, est schématiquement assimilable à un mode suramorti, (fig. V-8, trait plein —).

V - 4. Conclusions par rapport aux profils respectifs des spectres Raman du 1 - Cyanoadamantane et du Bicyclo (222) octane.

Les spectres Raman "basse fréquence" de ces deux composés nous révèlent deux caractères opposés des mouvements de rotation (réorientation et libration) des molécules dans des phases "plastiques". Pour le 1 - Cyanoadamantane, le désordre d'orientation des axes C_3 moléculaires est "quasi statique" et la composante essentielle du spectre est une bande inélastique présentant un maximum marqué, bande que l'on attribue aux densités d'état des modes de libration. Aucune structure de ce type, aussi nettement définie, n'apparaît dans le spectre Raman du Bicyclo (222) octane. La contribution essentielle de ce dernier spectre pouvant être assimilée à un caractère suramorti de la bande de libration dont l'origine réelle devra être précisée à partir d'autres données dynamiques. A ce propos, il peut sembler en effet surprenant que dans la phase plastique de $K^+(CN)^-$ dans laquelle les orientations d'équilibre de l'ion $(CN)^-$ sont les directions $\langle 111 \rangle$ du cube et pour lesquelles le temps de résidence τ est de l'ordre 1.10^{-12} s, la libration apparaisse clairement marquée dans le spectre alors qu'elle n'apparaît pas dans les spectres du Bicyclo (222) octane. Notre cas est en fait plus complexe à cause de corrélation directe entre les orientations de deux molécules [terme du potentiel d'interaction en $V(\Omega_L, \Omega'_L, \vec{R}_{LL'})$] et le caractère suramorti se rapporte au temps de vie d'un environnement donné qui dans ce cas est forcément très différent du temps de résidence d'une molécule.

V - 5. Extension de l'étude du spectre Raman de basse fréquence du 1 - Cyanoadamantane à la phase vitreuse et basse température : structure de la bande inélastique relative aux modes de libration.

Des mesures récentes de plusieurs types (analyse enthalpique différentielle, diffraction des rayons X, spectrométrie Raman (Sauvajol, Foulon et coll., 1982) [10]) nous ont permis de mettre en évidence dans le 1 - Cyanoadamantane une phase d'un type nouveau que nous appellerons suivant la terminologie de Seki et de ces collaborateurs, qui avaient observé le même type de transition dans le Cyclohexanol (1968) [11], une

phase "cristalline de type vitreux" et qui semble caractérisée par le "gel" des orientations moléculaires. Des détails plus complets bien qu'encore très partiels, seront donnés en conclusion de ce mémoire et nous indiquerons alors comment à notre sens ces résultats peuvent servir de base à l'étude de cette nouvelle phase.

Ici nous allons nous concentrer sur l'allure des spectres Raman dans cette phase ainsi que sur celle des spectres Raman de la phase basse température (phase II ordonnée, monoclinique C2/m ; Foulon, Sauvajol & Muller 1982 [12]), et cela dans la mesure où cette étude amène des résultats supplémentaires en rapport avec la structure de la bande relative aux modes de libration de la phase plastique.

Tout d'abord, des mesures de l'évolution en fonction de la température de la bande de libration de la phase plastique nous ont permis de constater une faible variation de la fréquence ν_0 (fig. V-10).

$$T = 295 \text{ K} \quad \nu_0 = 56 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1})$$

$$T = 243 \text{ K} \quad \nu_0 = 61 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1})$$

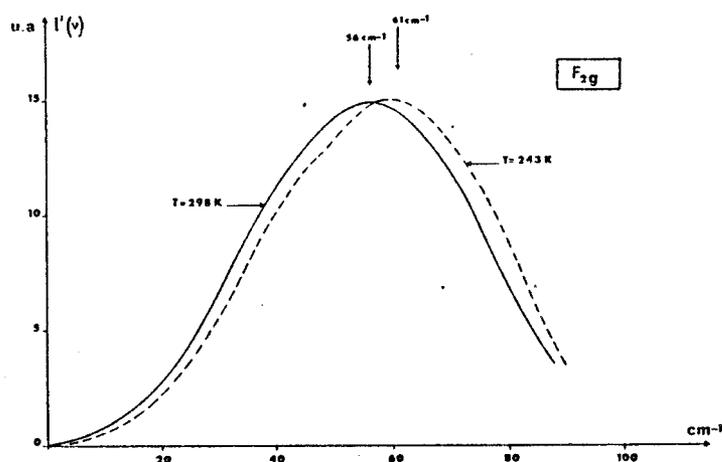


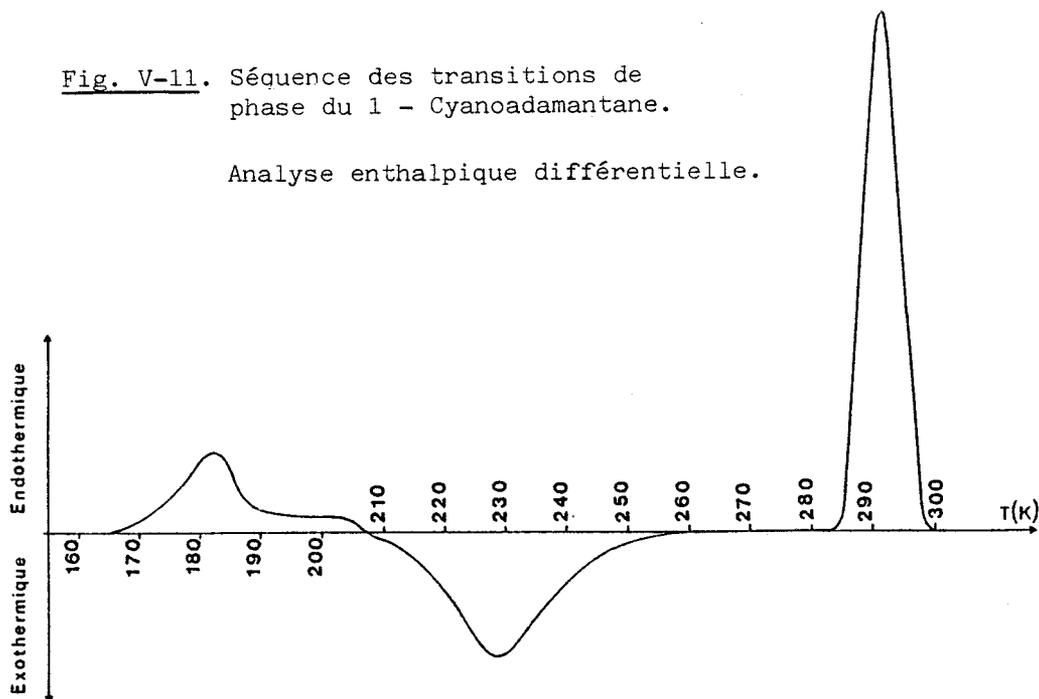
Fig. V-10.: Spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ en fonction de la température.

En fait, c'est sur la foi de mesures calorimétriques antérieures que nous avons considéré la température de la transition de phase solide - solide à $T_t \simeq 240 \text{ K}$. En fait, la transition observée à cette température (qui peut d'ailleurs varier en fonction de la vitesse de descente de la température) ne correspond qu'à un retard de phase, la transition solide -

solide ayant été depuis clairement établie à $T_c = 283$ K comme la figure (V-11) le montre.

Fig. V-11. Séquence des transitions de phase du 1 - Cyanoadamantane.

Analyse enthalpique différentielle.



Ainsi l'évolution de la fréquence ν_0 mise en évidence sur la fig. V-10 est essentiellement liée à la dilatation thermique du 1 - Cyanoadamantane. Nous rappellerons ici que le profil du spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ dans toute la phase plastique est dissymétrique vers les basses fréquences.

Nous avons alors effectué la trempe brutale d'un monocristal ($\Delta T = -150^\circ$ en quelques secondes). Le monocristal reste transparent et ne paraît pas présenter de défauts ni de failles dans sa masse. Le spectre Raman de basse fréquence présente alors l'allure suivante (fig. V-12).

Cette bande est donc symétrique avec un maximum apparent à $\nu_0 = 56 \text{ cm}^{-1}$ et de largeur à mi hauteur $\Gamma_0 = 36 \text{ cm}^{-1}$. La symétrisation de cette bande est mieux traduite par le profil du spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ (fig. V-13). Sur cette même figure après avoir normé les deux spectres Raman $I'(\nu)$ des phases plastique et "trempeée" sur leurs intensités maximales, nous avons par soustraction de ces deux spectres, fait apparaître une bande

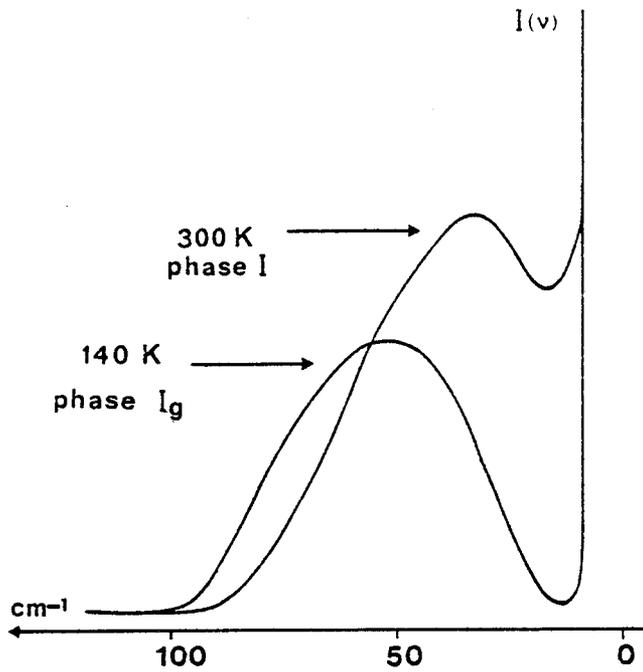


Fig. V-12. : Spectre Raman de basse fréquence $I(\nu)$ dans la phase plastique (I) et "trempée" (I_g). (symétrie F_{2g}).

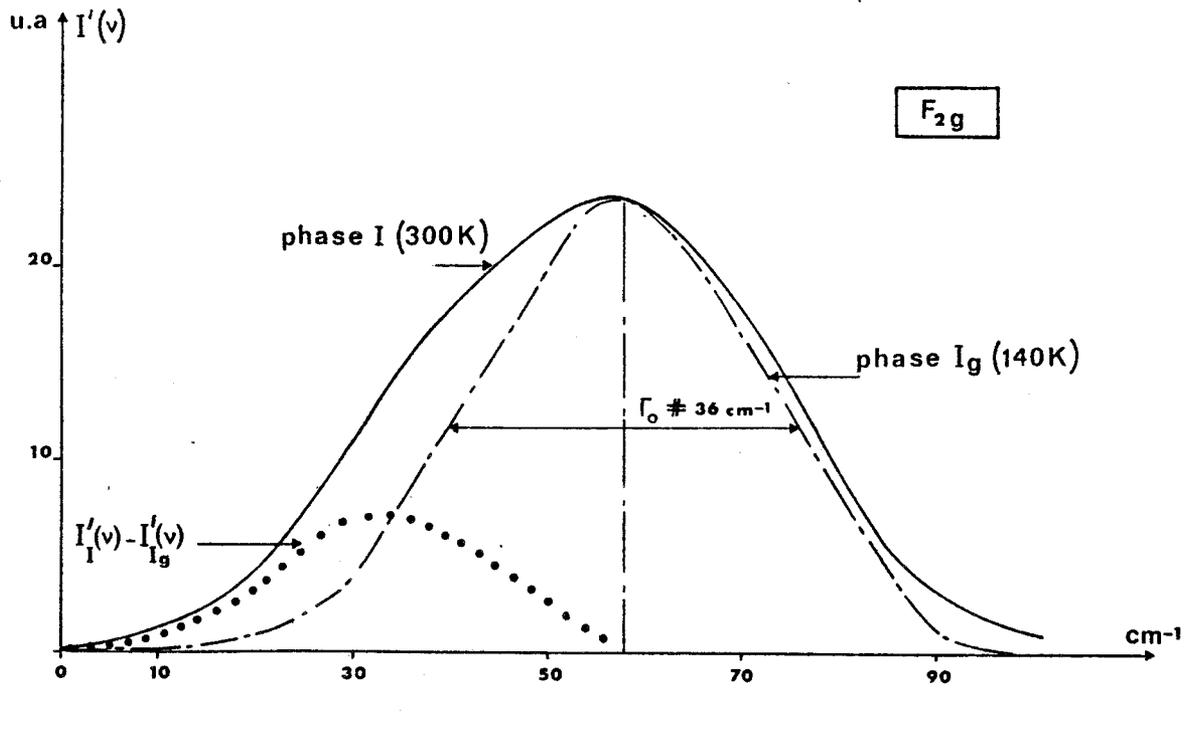
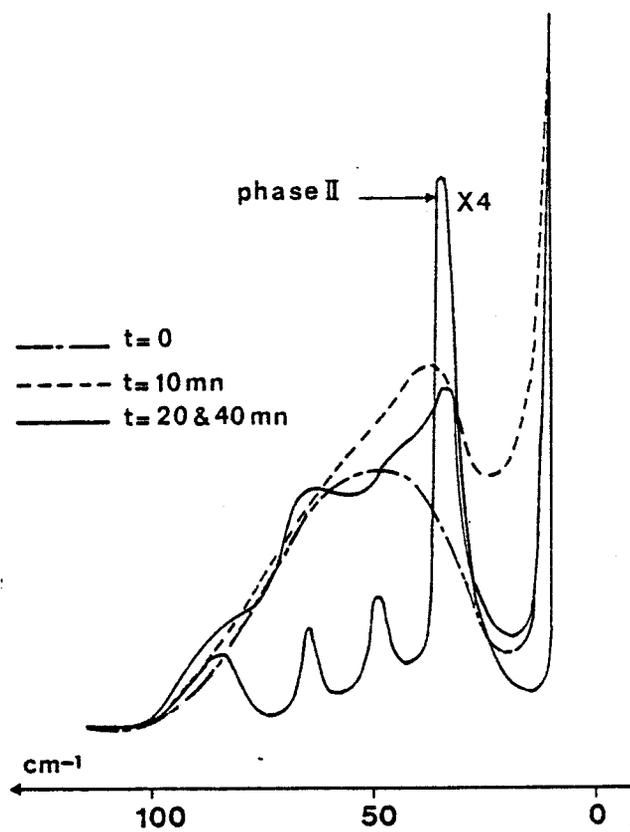


Fig. V-13. : Spectre Raman renormalisé $I'(\nu)$ du 1 - Cyanoadamantane

- dans sa phase plastique (phase I) $I'_I(\nu)$
- - - dans sa phase trempée (phase I_g) $I'_{I_g}(\nu)$
- ... $I'_I(\nu) - I'_{I_g}(\nu)$

Fig. V-14. : Evolution en fonction du temps du spectre Raman basse fréquence d'un échantillon trempé de
1 - Cyanoadamantane à $T \approx 190$ K.
- - - phase vitreuse (phase I_g)
— phase monoclinique (phase II).



supplémentaire dans le spectre Raman renormalisé de la phase plastique, bande centrée sur une fréquence de 33 cm^{-1} .

Les spectres Raman enregistrés à partir de la phase trempée en remontant la température, font apparaître une évolution de cette bande. En particulier après la recristallisation du composé dans sa phase basse température monoclinique ($T > 210 \text{ K}$), on observe que le spectre Raman de cette phase enregistré sur un polycristal se compose d'une succession de modes bien définis et étroits correspondants aux modes de libration et de translation des molécules dans la phase basse température (phase II). On note un mode très intense à 33 cm^{-1} et plusieurs autres dont la fréquence moyenne est voisine de 56 cm^{-1} (fig. V-17). Ces résultats amènent deux remarques intéressantes à notre sens :

i) Le fait que des modes de la phase basse température apparaissent dans la structure du spectre basse fréquence de la phase plastique nous paraît apporter un argument expérimental assez fort quant à l'idée que le spectre Raman d'une phase plastique n'est que l'enveloppe de tous les modes autorisés par les divers environnements locaux d'une molécule, environnements qui rendent donc compte en fait de l'ordre basse température.

ii) Le fait que la contribution centrée à $\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$ n'apparaisse plus dans le spectre de la phase "trempée" (phase I_g) nous paraît être la "signature" en spectroscopie Raman de la mise en place de cette phase, de la même manière que l'apparition de liaison hydrogène était cette signature dans le cas du cyclohexanol (James et coll. 1976) [13]. Elle semble traduire dans cette phase une manifestation d'un ordre local pour lequel certaines contributions seraient inactives en diffusion Raman. Ce dernier point doit faire l'objet d'un certain nombre de développements et il constitue de par son caractère nouveau et attractif une extension naturelle du travail présenté dans ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 1 - Kubo R., 1957, J. Phys. Soc. JPr 12, 570.
- 2 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 3 - Sauvajol J.L., Bée M et Amoureux J.P., 1982, Mol. Phys. 46.4, 811-826.
- 4 - Yvinec M. et Pick R.M., 1982, Gordon Research Conference on the "O.D.I.C. phase" Ventura (U.S.A).
- 5 - Fontaine D. et Pick R.M., 1979, J. Physique 40, 1105-21.
- 6 - De Raedt B. et Michel K.H., 1979, J. Phys. Rev. B 19.2, 767-782.
- 7 - Shapiro S.M., Axe J.D., Shirane G. et Riste T., 1972, Phys. Rev. B 6, 4332.
- 8 - Amoureux J.P., Castelain M., Benadda M.D., Bée M., Sauvajol J.L., 1983, J. Phys. (accepté pour publication).
- 9 - Fontaine D., 1978, Thèse de Doctorat d'Etat Paris VI.
- 10 - Sauvajol J.L., Foulon M., Amoureux J.P., Lefebvre J. et Descamps M., 1982, Congrès international des solides non cristallin (Montpellier), publié dans le J. Physique C.
- 11 - Adachi K., Suga H. et Seki S., 1968, Bull. of Chem. Soc. JPr 41, 1073-1087.
- 12 - Foulon M., Sauvajol J.L. et Muller M. (doit être publié).

CHAPITRE VI

DIFFUSION INÉLASTIQUE COHÉRENTE DES NEUTRONS THERMIQUES :

COURBES DE DISPERSION DU 1 - CYANOADAMANTANE

CHAPITRE VI : DIFFUSION INÉLASTIQUE COHÉRENTE DES NEUTRONS THERMIQUES :
COURBES DE DISPERSION DU 1 - CYANOADAMANTANE,

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre III, une expérience de diffusion cohérente neutronique n'apporte de résultats significatifs et exploitables qu'à la condition de travailler sur un composé dont le taux de diffusion incohérente est négligeable. Pour des composés présentant un grand nombre d'hydrogènes cela impose de les deutérier complètement. La deutérioration des produits organiques est une opération délicate et couteuse en général. Ainsi des deux composés que nous nous étions proposé d'étudier par diffusion cohérente neutronique un seul, le 1 - Cyanoadamantane a pu être deutérié. Nous allons décrire ici les résultats obtenus par cette technique afin de les comparer à ceux déduits des mesures de diffusion Raman de basse fréquence et de les confronter à divers modèles théoriques [I] .

VI - 1. Préparation du 1 - Cyanoadamantane deutérié $C_{10} D_{15} C \equiv N$.

Le 1 - Cyanoadamantane est obtenu à partir de l'adamantane deutérié ($C_{10} D_{16}$) fourni par la société Merck, Sharp et Dohme (taux de deutérioration 99 %) en substituant à un atome de deutérium tertiaire (liaison C - D le long d'un axe d'ordre 3 moléculaire) un groupement $C \equiv N$. L'adamantane est tout d'abord traité en présence de Brome par la méthode de Landa (1954) [1 a] de manière à obtenir le Bromoadamantane. Par la suite le Cyanoadamantane est obtenu à partir du Bromoadamantane en appliquant la procédure de Reinhart (1962) [1 b] qui consiste à mettre en présence un complexe de Pyridine et de $C_u CN$ avec le Bromoadamantane à 230°C pendant plusieurs heures. Après la distillation de la Pyridine, le résidu obtenu est refroidi jusqu'à la température ambiante puis porté à reflux avec du Benzène. Les solutions de Benzène sont ensuite filtrées et le solide restant, le 1 - Cyanoadamantane, est purifié par recristallisation. Le rendement de l'expérience est de 33 %. Le taux de deutérioration est déterminé par spectrométrie de masse ($\tau_d \approx 98$ %). De cette manière une quan-

une quantité de 1.5 g de 1 - Cyanoadamantane deutérié a été obtenue. Un monocristal de 1 cm^3 a été par la suite fabriqué par sublimation à la température ambiante à partir d'un "bain d'huile" comme cela est montré sur la figure (II-2.a).

VI - 2. Les conditions expérimentales.

Les expériences de diffusion cohérente neutronique ont été effectuées à l'Institut Laue - Langevin sur le spectromètre trois axes IN_3 placé sur un guide de neutrons thermiques (fig.VI - 1). IN_3 est un spectromètre classique qui travaille dans une configuration "pseudo U".

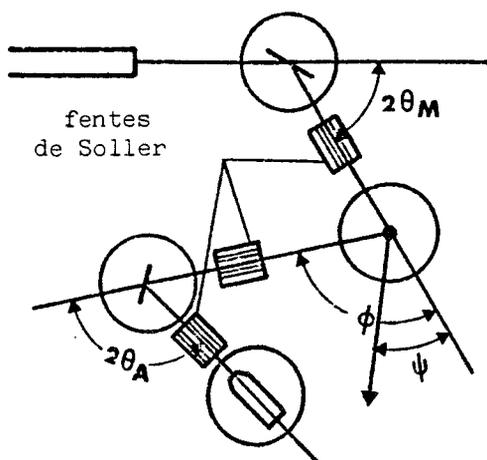
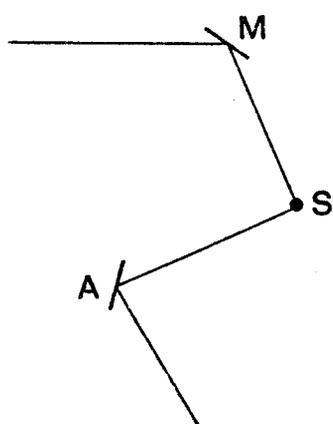
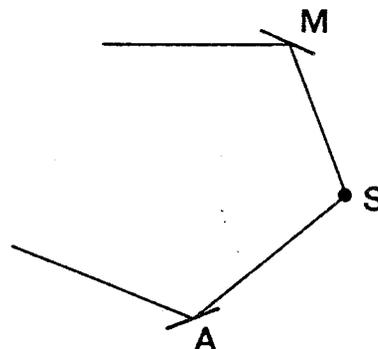


Fig. VI-1. Schéma du spectromètre trois axes IN_3 de l'I.L.L.



Pseudo U



U

Fig. VI-2. Schéma synoptique des configurations de trois axes : "U" et "Pseudo U".

L'énergie du neutron incident est sélectionné à l'aide d'une réflexion sur un cristal monochromateur. Ici le monochromateur est un graphite pyrolytique (P.G. 002) à courbure verticale qui possède un masoïcité $\eta_M = 35'$. L'analyse en énergie des neutrons diffusés est réalisée à partir d'une réflexion sur un analyseur de graphite pyrolytique travaillant dans les mêmes conditions que le précédent ($\eta_A = 35'$). Les ouvertures angulaires des faisceaux sont limitées par des montages en fente de Soller en métal cadmié. Les valeurs que nous avons utilisées pour ces collimations sont :

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

L'égalité des divergences α_1 et α_2 correspond à une optimisation de l'intensité diffusée (Kalus, Dorner ; 1973 [2 a]).

Ces grandeurs interviennent dans la définition de la fonction de résolution du spectromètre. Ce problème complexe a été étudié par différents auteurs (Cooper & Nathans 1967) [2 b], (Almairac 1975) [3]. Cette fonction se visualise par une ellipsoïde à quatre dimensions (\vec{Q}, ν) centrée sur les valeurs nominales du "scan" (\vec{Q}_0, ν_0). La connaissance de l'orientation de cette surface dans l'espace (\vec{Q}, ν) est indispensable pour profiter des effets focalisants. Si on suppose que cette ellipsoïde ne varie ni en volume ni en orientation au cours du scan, on peut alors représenter schématiquement ces conditions de focalisation pour une configuration "pseudo U" (figure VI-3). (En règle générale un phonon d'une branche transverse ($\vec{q} \parallel \Delta\vec{Q}_\perp$) se prête bien à cette règle de focalisation tandis que celle-ci est en général moins nette pour un phonon d'une branche longitudinale ($\vec{q} \parallel \Delta\vec{Q}_\parallel$).

Toutes les mesures ont été effectuées à énergie constante. De manière à obtenir ainsi le plus de flux possible nous avons travaillé en général en annihilation de phonon (gain d'énergie du neutron) et cela pour rendre le plus grand possible le volume V_F lié au volume de résolution. (Dorner 1972) [4].

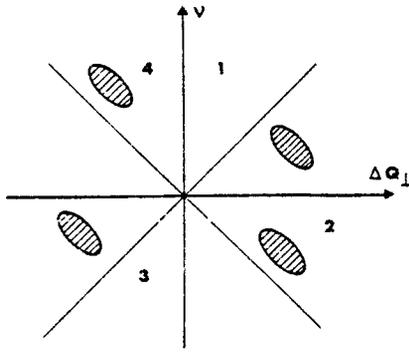
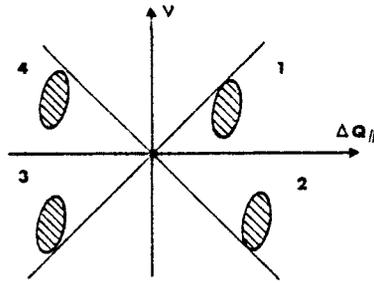


Fig. VI-3. Condition de focalisation.

- $\vec{q} // \Delta\vec{Q}_\perp$ transverse acoustique
- $\vec{q} // \Delta\vec{Q}_\parallel$ longitudinal acoustique.



$$V_F = k_F^3 \cotg \theta_A \quad \text{avec} \quad k_F = (k_I^2 - a\nu)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI-1})$$

$$a = \frac{4\pi}{\hbar} M_n$$

ν est négatif en annihilation de phonon

Par la suite on considère que la section différentielle de diffusion peut se mettre sous la forme (Dorner 1972) [4].

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu} \right) \sim V_F \cdot V_I \cdot S(\vec{Q}, \nu) \quad (\text{VI-2})$$

où $S(\vec{Q}, \nu)$ est la fonction de diffusion réelle du phénomène.

$$V_I = k_I^3 \cotg \theta_M$$

Pour mesurer de faible transfert d'énergie ($|\nu| < 0.4$ THz), nous avons utilisé une énergie incidente de 10.6 meV ($k_I = 2.26 \text{ \AA}^{-1}$, $\lambda_I = 2.78 \text{ \AA}$) de manière à obtenir une bonne résolution en énergie. Dans ces conditions, le flux de neutrons incidents est relativement faible et les temps de comptage sensiblement plus longs que ceux relatifs aux condi-

tions habituelles d'utilisation du spectromètre IN_3 , conditions que nous avons utilisées pour tout transfert d'énergie $|\nu|$ supérieur à 0.4 THz. (énergie incidente de 14.5 meV soit $k_I = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ et $\lambda_I = 2.360 \text{ \AA}$). On a alors interposé sur le faisceau incident entre le monochromateur et l'échantillon un filtre de graphite afin de supprimer les réflexions d'ordre supérieur du monochromateur. Dans ces conditions standards, la largeur en énergie de la résolution est de 0.17 THz (F W H M), elle a été déterminée à partir d'un "scan" du Vanadium. Ces deux procédures ont été utilisées dans la mesure des phonons acoustiques.

Les conditions standards, définies au dessus, ont été toujours employées dans les enregistrements de la fonction de diffusion $S(\vec{Q}, \nu)$ relative aux mouvements de rotation moléculaire (réorientation et libration). Le profil de cette fonction a été mesurée sur une gamme maximum d'énergie de 2 THz à - 3.8 THz. On est limité dans le domaine des transferts d'énergie positif par la limitation angulaire en ϕ de l'appareil (pour $\nu > 2$ THz on ne peut plus fermer le triangle de diffusion $(\vec{k}_I, \vec{k}_F, \vec{Q})$). k_I est maintenu constant dans ces enregistrements ce qui a comme inconvénient de déformer la courbe expérimentale $S(\vec{Q}, \nu)$ (variation du terme V_F en fonction du transfert d'énergie) et comme avantage de pouvoir garder le monochromateur de graphite (au lieu d'un monochromateur de Cuivre (C_u 111) pour des scans à k_F constant) ce qui fait gagner un gain de temps d'un facteur trois, avantage non négligeable au regard des temps d'enregistrement d'un profil $S(\vec{Q}, \nu)$ (en moyenne 5 h 30 mn).

VI - 3. Expression de la fonction de diffusion cohérente des neutrons pour un cristal à désordre orientationnel.

Nous allons exprimer la section efficace de diffusion cohérente des neutrons dans le cas d'un cristal à désordre orientationnel dans l'hypothèse où l'on ne considère pas de couplage entre translation et rotation des molécules. A partir de cette hypothèse, la section de diffusion s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_F}{k_I} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i 2\pi \nu t} \sum_{(LL')} e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{LL'}^0} I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t) \cdot I_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, t) \quad (\text{VI-3})$$

$$\text{ou } I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t) = \langle e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{u}_L(0)} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{u}_L(t)} \rangle_T \quad (\text{VI-4})$$

la moyenne précédente est prise à partir de l'hamiltonien de translation \mathcal{H}_T . $u_L(t)$ est le déplacement de translation de la molécule L (supposée rigide)

$$\text{et } I_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, t) = \sum_{k, k'} b_k b_{k'}^* \langle e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_L, k, 0)} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_{L'}, k', t)} \rangle_R \quad (\text{VI-5})$$

la moyenne est prise sur les rotations des molécules. La somme porte sur tous les atomes d'une molécule.

$\vec{r}(\Omega_L, k, t)$ est le vecteur position du noyau de l'atome k de la L^{ième} molécule au temps t par rapport au centre de masse de la molécule. (fig. VI.4)

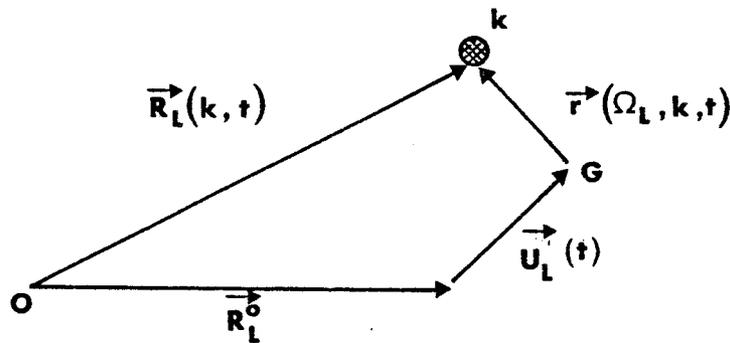


Fig. VI-4. Position de l'atome (L, k) par rapport à l'origine du réseau.

La fonction $I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t)$, relative aux mouvements de translation des molécules sous l'effet de l'agitation thermique, se développe en phonons de la manière suivante (Marshall, Lovesey 1971) [5].

$$I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t) = e^{-2 W_T(Q)} \left(1 + \sum_{\alpha \beta} Q_\alpha Q_\beta \langle u_{L\alpha}(0) u_{L'\beta}(t) \rangle_T + \dots \right) \quad (\text{VI-6})$$

où $W_T(\vec{Q})$ est le facteur de Debye - Waller de translation, le deuxième terme se rapporte au processus de diffusion à 1 phonon, les termes au delà aux processus multiphoniques.

On écrira $I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t)$ sous la forme :

$$I_{LL'}^{TT}(\vec{Q}, t) = e^{-2 W_T(\vec{Q})} + e^{-2 W_T(\vec{Q})} I_{LL'}^{TTinél.}(\vec{Q}, t) \quad (VI-7)$$

La fonction de diffusion cohérente des neutrons se sépare alors en différentes contributions :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dv} \right) = \frac{k_F}{k_I} \cdot \sum_{L, L'} e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{LL'}^0} e^{-2 W_T(\vec{Q})} S_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, \nu) \quad (VI-8)$$

$$+ \sum_{L, L'} e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{LL'}^0} e^{-2 W_T(\vec{Q})} (S_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, \nu) \otimes S_{LL'}^{TTinél.}(\vec{Q}, \nu))$$

$$\text{où } S_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, \nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i 2\pi \nu t} \cdot I_{LL'}^{RR}(\vec{Q}, t) \quad (VI-9.a)$$

$$\text{et } S_{LL'}^{TTinél.}(\vec{Q}, \nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i 2\pi \nu t} \cdot I_{LL'}^{TTinél.}(\vec{Q}, t) \quad (VI-9.b)$$

Le premier terme de VI-8 correspond à la diffusion cohérente relative aux mouvements de rotation (réorientations et librations) des molécules. Il peut être séparé en deux composantes en faisant apparaître la fonction de probabilité double de trouver la molécule L' à l'instant t dans l'orientation spécifiée par la donnée des angles d'Euler $\Omega_{L'}(t)$ si la molécule L se trouvait dans l'orientation spécifiée par $\Omega_L(o)$ à l'instant o , soit :

$$P(\Omega_L(o), \Omega_{L'}(t)) = P_o(\Omega_L) P_o(\Omega_{L'}) + C(\Omega_L(o), \Omega_{L'}(t)) \quad (VI-10)$$

$C(\Omega_L(o), \Omega_{L'}(t))$ est la fonction de corrélation d'orientation.

Avec ces définitions le 1er terme VI-8 se décompose en :

$$\left(\frac{d^2}{d\Omega dv} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_F}{k_I} \cdot \eta^2 \cdot e^{-2 W_T(\vec{Q})} |F_{\text{rot}}(\vec{Q})|^2 \Delta(\vec{Q}) \cdot \delta(v) \quad (\text{VI-11.a})$$

$$+ \frac{k_F}{k_I} \sum_{\vec{q}} e^{-2 W_T(\vec{Q})} \cdot S^{\text{RR.inél.}}(\vec{q}, v) \cdot \Delta(\vec{Q} - \vec{q}) \quad (\text{VI-11.b})$$

le premier terme de VI-11 correspond à la diffraction de Bragg par le cristal moyen. $F_{\text{rot}}(\vec{Q})$ a été défini au chapitre II.

$$F_{\text{rot}}(\vec{Q}) = \int_{\Omega} P_0(\Omega) \left(\sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega, \mathbf{k})} \right) d\Omega$$

Le deuxième terme de VI-11 se rapporte à la diffusion inélastique relative aux rotations des molécules. Elle peut s'exprimer comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent par rapport à la susceptibilité dynamique du système liée aux fluctuations des composantes de Fourier des variables d'orientation (spins, fonctions rotateurs).

En particulier dans le cadre d'un développement en fonction adaptées à la symétrie, la fonction rotationnelle $S^{\text{RR inél.}}(\vec{q}, v)$ se met sous la forme :

$$S^{\text{RR inél.}}(\vec{q}, v) = \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_1' \lambda_2' \\ \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}}} \mathcal{F}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}(\vec{Q}) \left[\frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i 2\pi v t} \langle U_{\lambda_1}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\vec{q}, t) U_{\lambda_2}^{\lambda_2 \lambda_2'}(-\vec{q}, 0) \rangle - A_{\lambda_1}^{\lambda_1 \lambda_1'} A_{\lambda_2}^{\lambda_2 \lambda_2'} \delta_{\lambda_1 \lambda_1^{\circ}} \delta_{\lambda_2 \lambda_2^{\circ}} \right] \quad (\text{VI-12})$$

$$\text{avec } U_{\lambda}^{\lambda \lambda'}(\Omega_L(t)) = \frac{1}{\sqrt{\eta}} \sum_{\vec{q}} U_{\lambda}^{\lambda \lambda'}(\vec{q}, t) e^{-i \vec{q} \cdot \vec{R}_L}$$

Les notations $\lambda_1, \lambda_1^{\circ}, \lambda_2, \lambda_2^{\circ}$ sont identiques à celles des chapitres précédents et :

$$\mathcal{F}_{12}^{\lambda_1 \lambda_1', \lambda_2 \lambda_2'}(\vec{Q}) = \sum_{k, k'} b_k b_{k'}^* (4\pi)^2 i^{\ell_1} i^{\ell_2} j_{\ell_1}(|Q| d_{k'}) j_{\ell_2}(|Q| d_{k'}) \cdot M_{\ell_1}^{\lambda_1'}(\theta_{k'}, \phi_{k'}) M_{\ell_2}^{\lambda_2'}(\theta_{k'}, \phi_{k'}) S_{\ell_2}^{\lambda_2}(\theta_Q^{\rightarrow}, \phi_Q^{\rightarrow}) \cdot S_{\ell_2}^{\lambda_2'}(\theta_Q^{\rightarrow}, \phi_Q^{\rightarrow}) \quad (\text{VI-13})$$

La relation (VI-12) est intéressante car elle permet d'observer qu'en jouant au cours des expériences sur le choix du vecteur \vec{Q} (en module et direction) on peut discriminer certaines symétries $(\lambda_1 \lambda_2)$ par rapport à telles autres, ce qui peut faciliter l'interprétation des résultats.

$\mathcal{F}_{12}^{\lambda_1 \lambda_1', \lambda_2 \lambda_2'}(\vec{Q})$ joue le rôle d'un facteur de structure dynamique pour les mouvements de rotation des molécules. Comme cela a été signalé dans le chapitre précédent, toute la dynamique des réorientations et des librations est contenu dans les fonctions de corrélation "rotateur - rotateur". Les fonctions de corrélations mises en jeu font apparaître d'autres symétries que $\lambda = A_{1g}$ contrairement à ce qui était réalisé dans les expériences de diffraction (chapitre II), d'autre part les développements peuvent se faire jusqu'à des ordres en ℓ supérieurs à deux contrairement au cas de la spectrométrie Raman.

Le deuxième terme de VI-8 se décompose également en deux composantes compte tenu du développement précédent de la fonction $S^{RR}(\vec{Q}, \nu)$. Le premier de ces termes est relatif à la diffusion liée aux mouvements de translation des molécules et il s'écrit :

Note :

La formule VI-12 s'obtient sans grande difficulté à partir du développement de $\exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_L, k, t))$ en fonctions adaptées à la symétrie (Pick, Yvinec, 1980) [6].

$$e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_L, k, t)} = 4\pi \sum_{\substack{\ell \\ (\lambda \lambda')}} i^{\ell} j_{\ell}(|Q| d_k) S_{\ell}^{\lambda}(\theta_Q^{\rightarrow}, \phi_Q^{\rightarrow}) M_{\ell}^{\lambda'}(\theta_k, \phi_k) U_{\ell}^{\lambda \lambda'}(\Omega_L)$$

L'invariance de la molécule sous l'effet des opérations du groupe de symétrie moléculaire a pour conséquence de ne prendre en compte dans VI-12, que les termes correspondants à $\lambda' = A_1$ (représentation totalement symétrique).

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dv} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_F}{k_I} \left\{ e^{-2W_T(\vec{Q})} |F_{\text{rot}}(\vec{Q})|^2 S^{\text{TT inél}}(\vec{Q}, \nu) \right\} \quad (\text{VI-14})$$

Si on se limite au processus de diffusion à 1 phonon et en prenant en compte leurs anharmonicités :

$$S^{\text{TT inél}}(\vec{Q}, \nu) = (1 - \exp \frac{h\nu}{kT})^{-1} \sum_{\vec{q}, j} \frac{\nu \Gamma_j(\vec{q}) |\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, j)|^2}{(\nu^2 - \nu_j^2(\vec{q}))^2 + \nu^2 \Gamma_j^2(\vec{q})} \cdot \Delta(\vec{Q} - \vec{q}) \quad (\text{VI-15})$$

la somme sur j porte sur l'ensemble des modes de translation de fréquence $\nu_j(\vec{q})$ et de largeur $\Gamma_j(\vec{q})$ et de vecteur polarisation $\vec{e}(\vec{q}, j)$.

Dans un cristal à désordre orientationnel, le terme $|F_{\text{rot}}(\vec{Q})|^2$ joue le rôle de facteur de structure dynamique pour les modes de translation.

Le deuxième terme du développement est un terme mixte translation - rotation qui se traduit par la convolution entre la fonction inélastique liée aux réorientations et la fonction inélastique relative aux translations des molécules. Si la fréquence de réorientation est très inférieure aux fréquences des phonons (par exemple le mouvement de réorientation de l'axe dipolaire du 1 - Cyanoadamantane) ce terme n'aura pas à être considéré dans le traitement de la fonction de diffusion. Par contre il était indispensable d'en tenir compte dans le cas du Tétrabromure de carbone (C Br_4) pour traiter quantitativement la structure de la fonction diffusion relative à l'auto-corrélation des mouvements de réorientation. Schématiquement on se trouve dans les deux situations suivantes (fig. VI-5) (More 1982) [7].

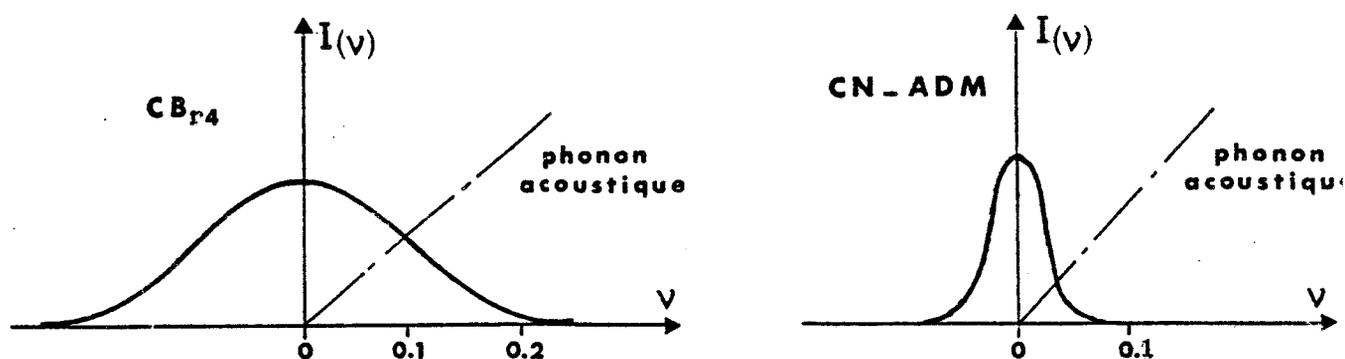


Fig. VI-5.

En conclusion, dans une phase à désordre orientationnel la fonction de diffusion cohérente neutronique (VI-3) se décompose dans l'hypothèse où l'on ne considère pas de couplage direct translation - rotation en quatre termes :

- un terme relatif à la diffraction de Bragg du cristal moyen (VI-11.a)
- un terme relatif à la diffusion inélastique liée aux rotations (VI-11.b)
- un terme relatif à la diffusion inélastique liée aux translations moléculaires (VI-14)
- un terme mixte de convolution translation - rotation.

VI - 4. Courbes de dispersion des phonons acoustiques.

Ces courbes de dispersion ont été obtenues suivant la procédure exposée au paragraphe VI-2 et nous donnons fig. VI-6 quelques groupes de neutrons mesurés dans ces conditions.

Pour avoir accès à toutes les courbes de dispersion des phonons acoustiques du 1 - Cyanoadamantane (groupe spatial $Fm\bar{3}m$) nous avons travaillé dans deux plans de diffusion :

- A partir des mesures réalisées dans le plan $(01\bar{1})$ ont accès à
 - * aux deux branches de dispersion (L,T) pour \vec{q} le long de l'axe 4 : direction Δ
 - * aux deux branches de dispersion (L,T_1) pour \vec{q} le long de l'axe 2 : direction Σ
 - * aux deux branches de dispersion (L,T) pour \vec{q} le long de l'axe 3 : direction Λ

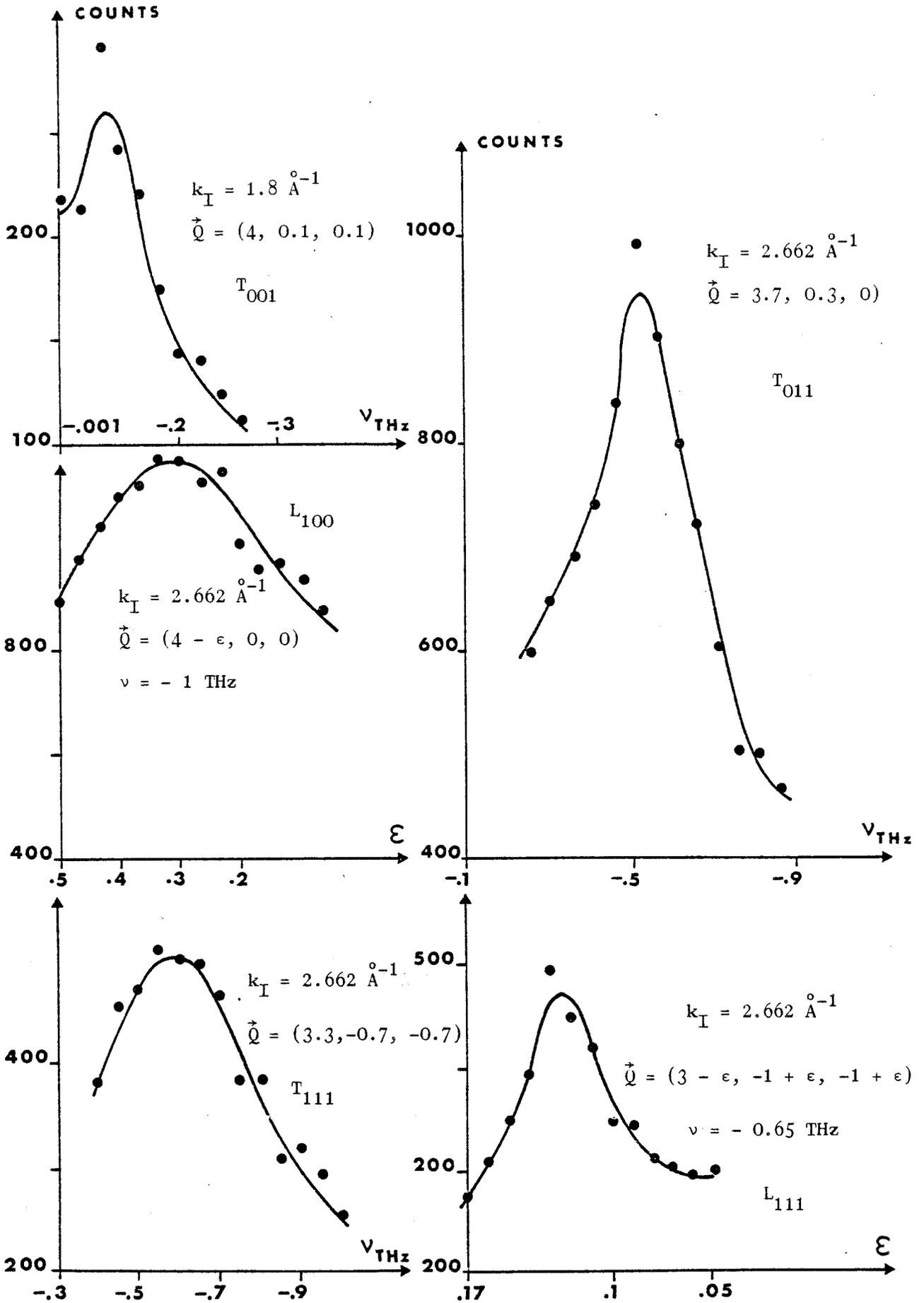
La seconde branche acoustique (T_2) pour \vec{q} le long de l'axe 2 est inactive dans ce plan et elle doit être mesurée dans le plan de diffusion (100) - (tableau VI-A₁ annexe de ce chapitre).

L'expression VI-14 qui décrit la fonction de diffusion relative aux phonons acoustiques fait apparaître en facteur le terme :

$$e^{-2 W_T(\vec{Q})} |F_{rot}(\vec{Q})|^2 |\vec{Q} \cdot \vec{e}|^2$$

Pour chaque mode, la présence du terme $(\vec{Q} \cdot \vec{e})$ permet de sélectionner les phonons de polarisation donnés (fig. VI-7).

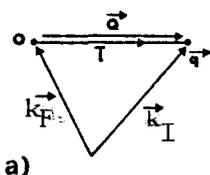
Fig. VI-6. Exemples de groupes de neutrons : modes acoustiques.



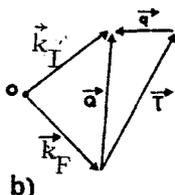
Dans le cas le plus favorable où $\vec{Q} \parallel \vec{e}$, le calcul du terme $Q^2 e^{-2 W_T(\vec{Q})} |F_{\text{rot}}(\vec{Q})|^2$ permet de choisir à l'avance les zones de Brillouin pour lesquelles cette diffusion est maximale.

FIG. VI-7.

a)



b)



- \vec{k}_I et \vec{k}_F sont les vecteurs d'onde des neutrons incidents et diffusés.

- la loi de conservation des moments implique que : $\vec{k}_I - \vec{k}_F = \vec{Q}$

- 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).

Dans l'exemple a), le spectre ne contiendra que les modes longitudinaux $\vec{e}(\vec{q}, j) \parallel \vec{Q}$ et $\parallel \vec{q}$.

Dans l'exemple b), le spectre ne contiendra que les modes transversaux $\vec{e}(\vec{q}, j) \perp \vec{Q}$ et $\perp \vec{q}$.

Dans notre cas ce facteur a été évalué à partir d'un modèle de réorientation de Frenkel, pour \vec{Q} le long des directions (100), (110) et (111) (fig. VI-8), à partir de l'expression :

$$\frac{1}{D} \cdot \left| \sum_{a=1}^D \sum_{k=1}^{27} b_k e^{-W_L(\vec{Q})} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega^a, k)} \right|^2 Q^2 e^{-2 W_T(\vec{Q})} \quad (\text{VI-16})$$

Les D positions d'équilibre du modèle de Frenkel, $\vec{r}(\Omega^a, k)$ et l'expression du Debye Waller de libration ont été données dans le chapitre II.

Ainsi la quasi totalité des branches de dispersion des modes acoustiques a pu être mesurée dans toute l'étendue de la zone de Brillouin et le long des trois directions principales du cube. Seule la branche longitudinale pour \vec{q} le long de l'axe 3 n'a pu être obtenue jusqu'à la limite de zone. (fig. VI-9, symboles \blacktriangle , \blacksquare , \bullet).

Fig. VI-8. Facteurs de structure (mode de translation).

Fig. VI-8.a.

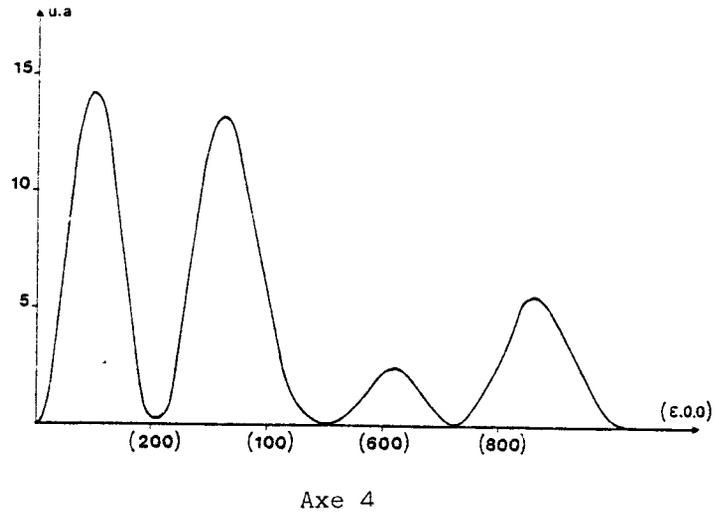


Fig. VI-8.b.

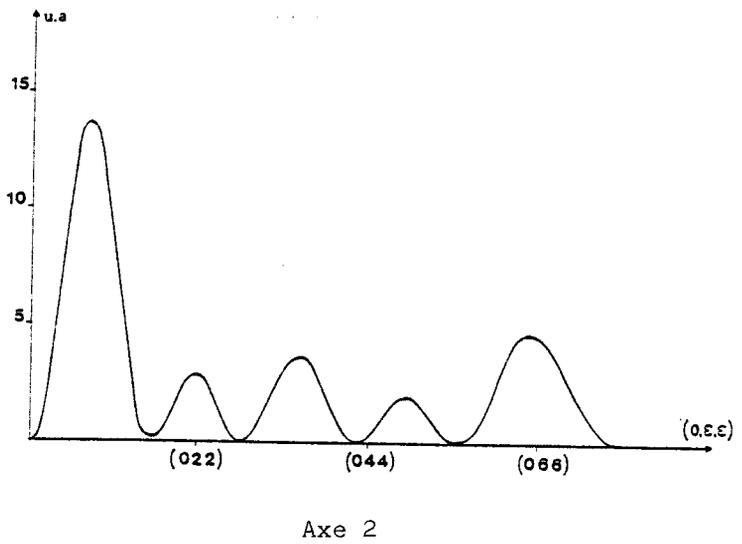
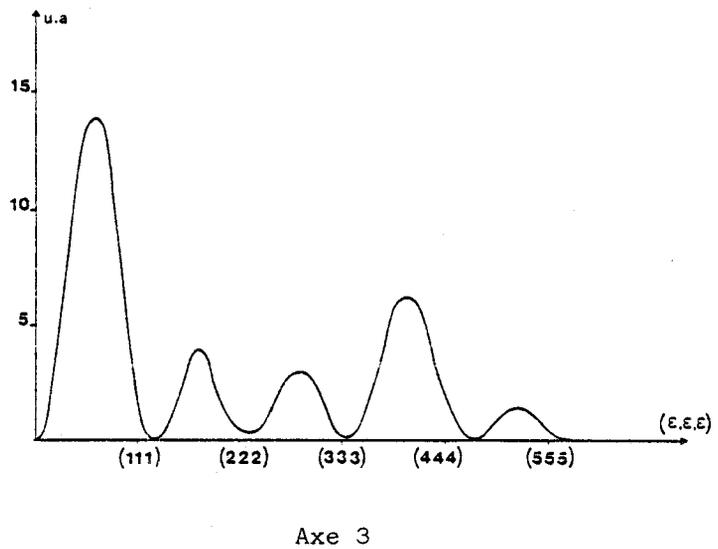
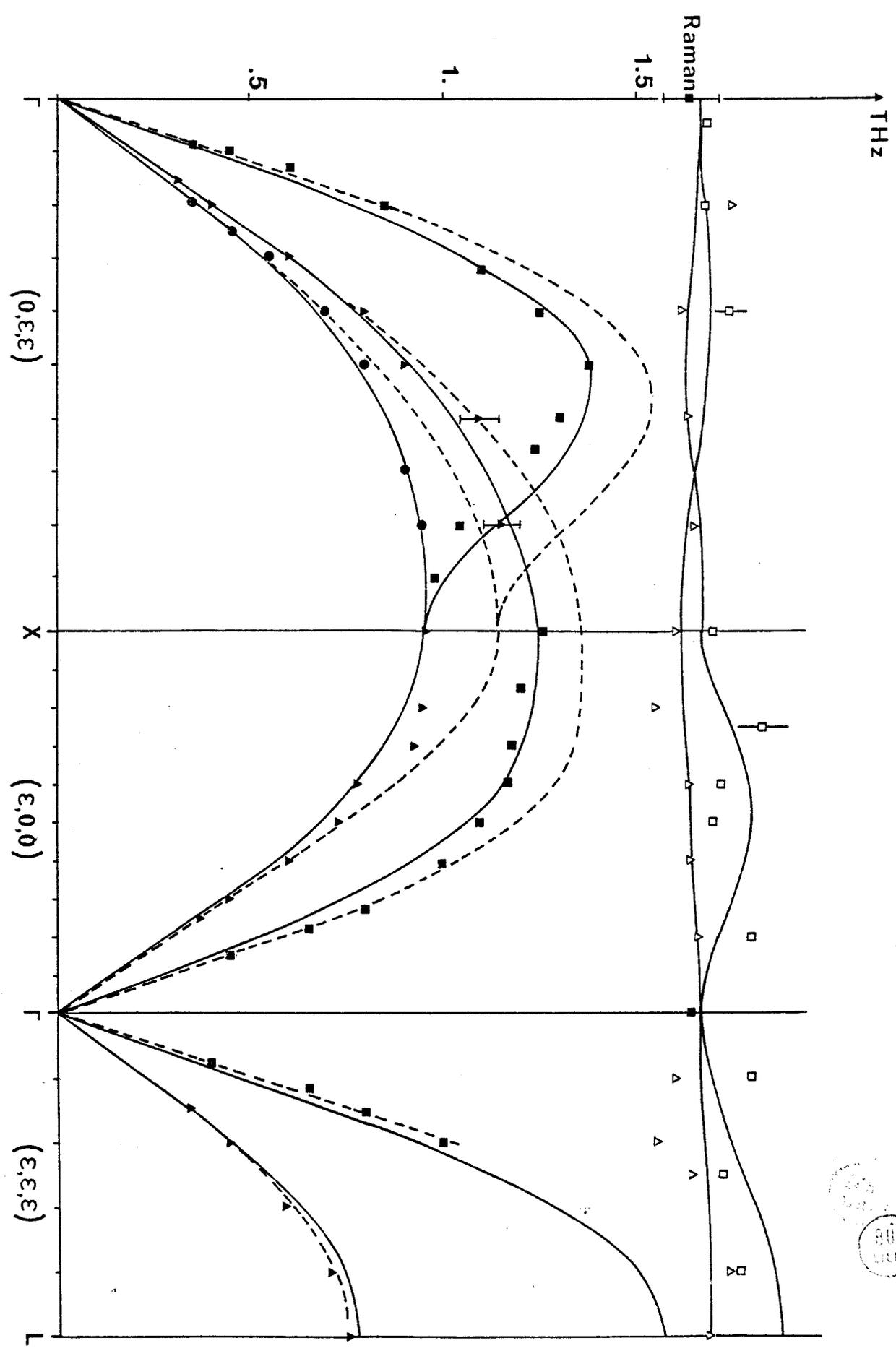


Fig. VI-8.c.



UIS
LILLE

Fig. VI-9. Courbes de dispersion du 1 - Cyanoadamantane ($C_{10}D_{15}$ C \equiv N)



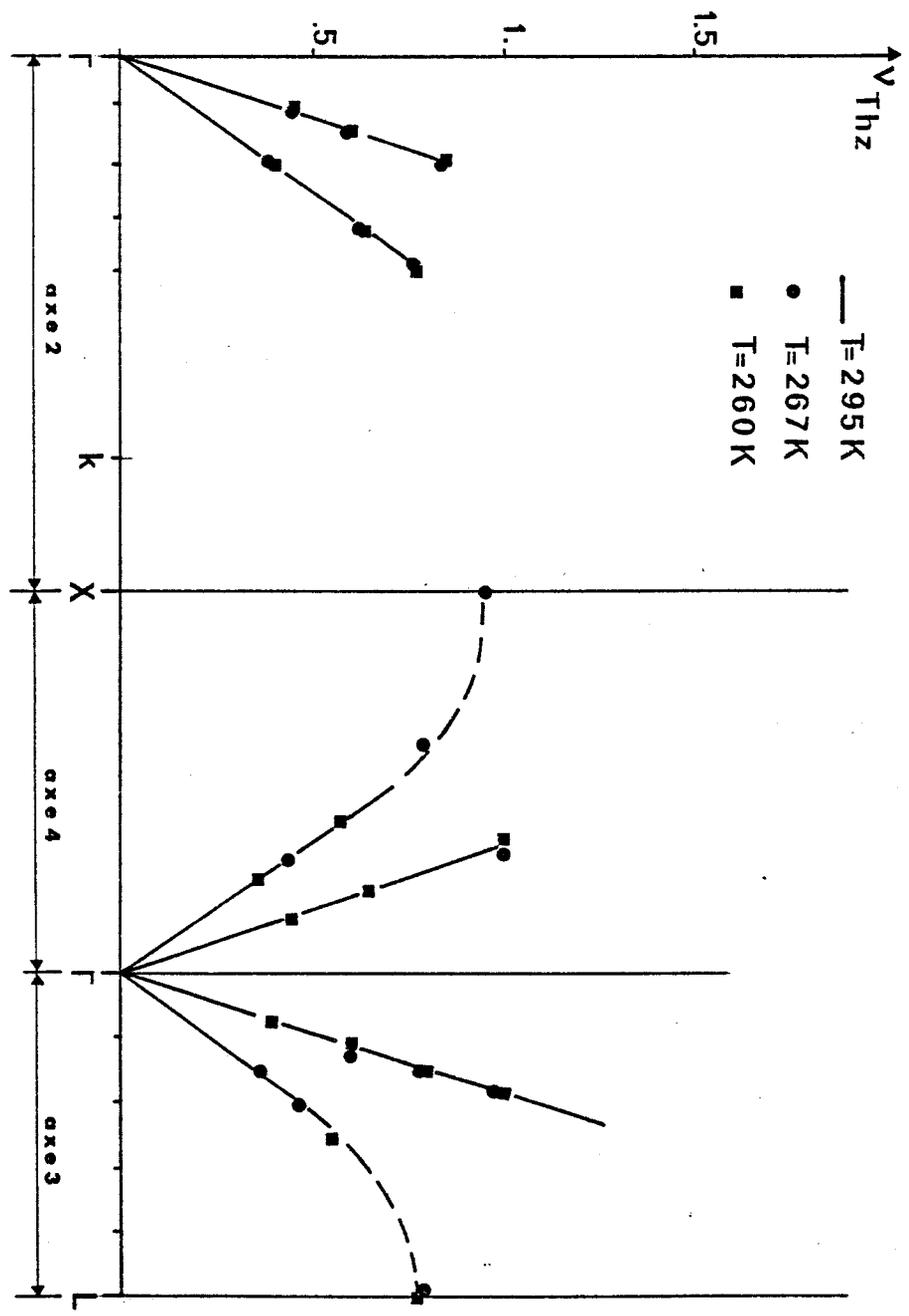
Les valeurs des vitesses des ondes acoustiques à température ambiante ont pu être ainsi déterminées expérimentalement à partir des pentes des courbes de dispersion :

$$v_j(\vec{q}/|\vec{q}|) = v_j(\vec{q}/|\vec{q}|) \cdot |\vec{q}| \quad (\text{VI-17})$$

$v_j(\vec{q}/ \vec{q})$	(100)	(110)	(111)
v_L	2954 m/s	2988 m/s	3057 m/s
v_{T_1}	1477 m/s	1477 m/s	1315 m/s
v_{T_2}	"	1253 m/s	"

A plus basse température mais toujours dans la phase désordonnée (pour les raisons qui ont été expliquées à la fin du chapitre précédent) les mesures des phonons acoustiques ne font pas apparaître des variations sensibles de ces vitesses (fig. VI-10).

Fig. VI-10. Pentes des branches acoustiques à différentes températures



On notera qu'aucune dispersion anormale des courbes de dispersion, semblable à celle observée dans $N_a CN$ et $K CN$ (Rowe et al., 1975) [8] ou dans $C Br_4$ (More 1982) [7], n'a été mise en évidence.

Ainsi :

* Compte tenu de la fréquence de la réorientation uniaxiale de la molécule :

$$\lambda_{\text{uniaxiale}} \simeq 0.1 \text{ THz}$$

L'absence de dispersion anormale suggère qu'il n'existe pas de couplage entre les translations et la réorientation uniaxiale de la molécule.

* que s'il existe un couplage entre la translation et la réorientation du dipole, comme cela semble suggéré par l'encombrement stérique (fig. II-6), il se passe à une fréquence trop basse $\lambda_{C \equiv N} \simeq 10^6 \text{ Hz}$ pour pouvoir être observable par cette technique de mesure.

Note : Par comparaison nous donnons les fréquences de réorientation moléculaire pour lesquelles un couplage translation - rotation a été observé :

$$N_a^+ (C N)^-, K^+ (C N)^- : \lambda \simeq 0.16 \text{ THz}$$

$$C Br_4 : \lambda \simeq 0.02 \text{ THz}$$

VI - 5. Courbes de dispersion des modes de libration.

En diffusion Raman de la lumière nous avons montré l'existence, en particulier dans le spectre de symétrie F_{2g} , d'une bande inélastique bien définie quoique relativement large qu'on a attribuée à la densité d'état des modes de libration de la molécule. Comme nous l'avons vu cette bande qui n'est que l'enveloppe de toutes les fréquences de librations autorisées par les différents environnements locaux d'une molécule reflète la dynamique des mouvements de la phase basse température.

Les figures VI-11 représentent quelques uns des profils de la fonction de diffusion $S(\vec{Q}, \nu)$ mesurés à partir de la procédure expérimentale décrite au paragraphe VI- 2. L'enregistrement de cette fonction a été faite autour de zones de Brillouin pour lesquelles les facteurs de structure dynamique relatifs aux phonons étaient minima, de telle façon que la fonction de diffusion se réfère essentiellement aux modes de rotations moléculaires (réorientations et librations).

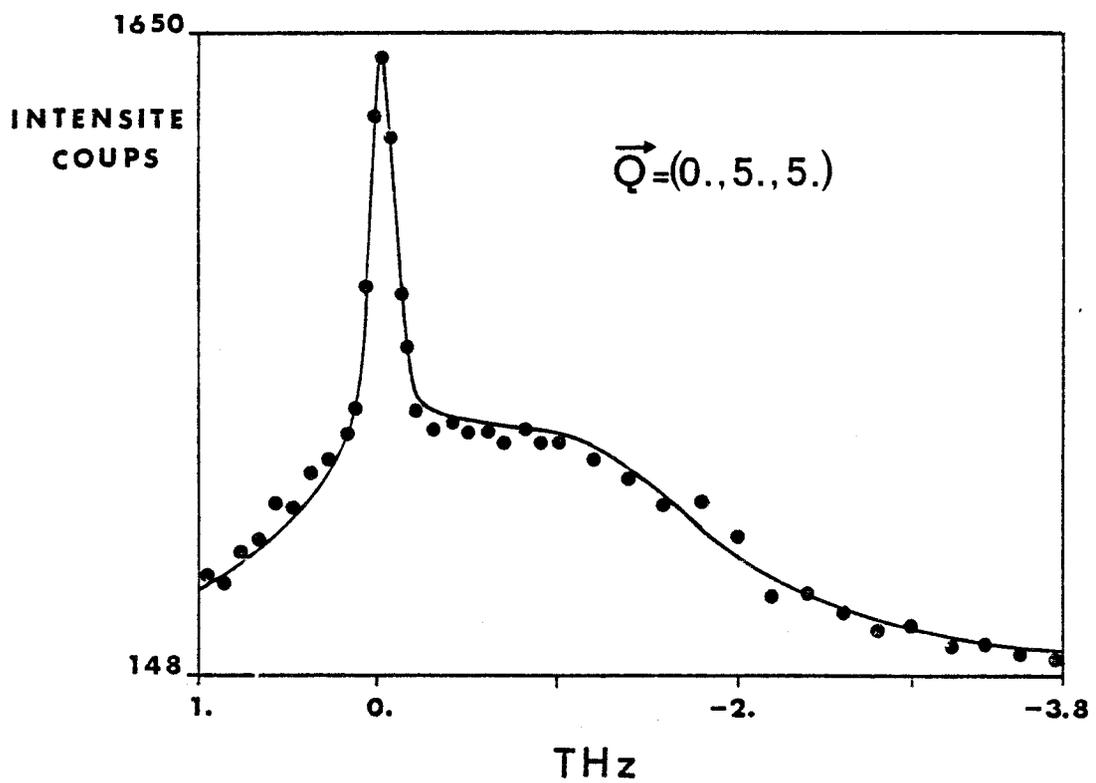
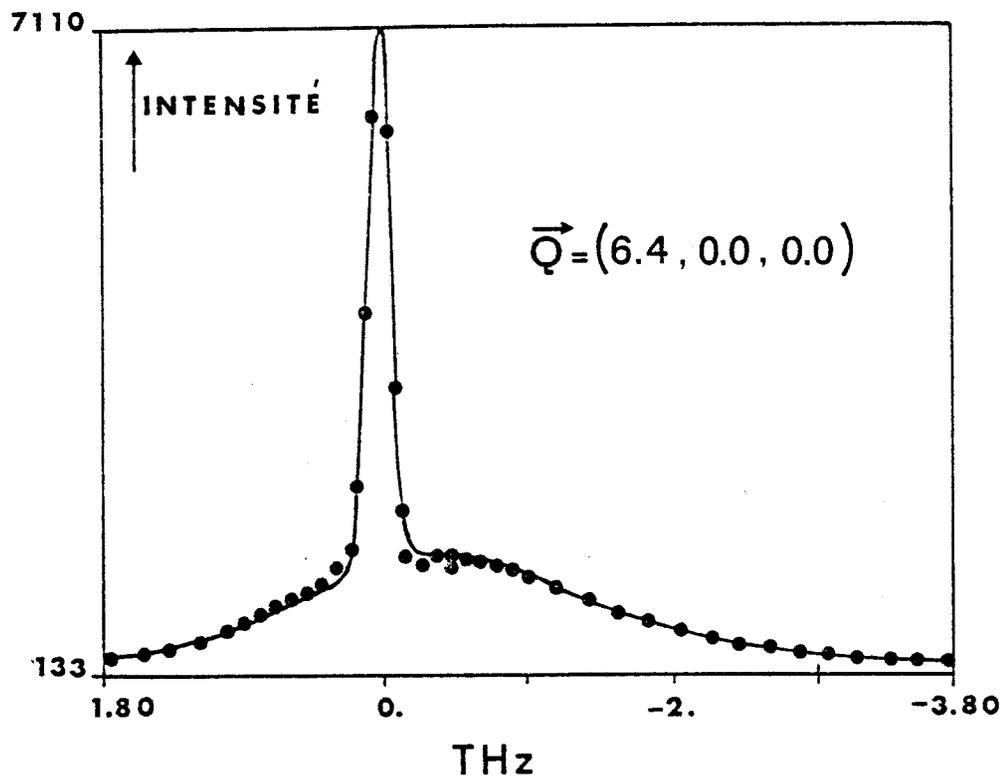
Comme le montrent les figures VI-11, la structure de cette fonction est assez complexe. On observe une bande inélastique intense et large dont le profil rappelle celui mis en évidence dans les spectres de diffusion Raman. On observe également une composante centrale dont la largeur en énergie est égale à celle de la fonction de résolution du spectromètre. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette composante peut être attribuée à la fonction de diffusion diffuse $S(\vec{Q})$ relative aux réorientations de basse fréquence du dipole $C \equiv N$.

Ainsi pour ajuster correctement les spectres expérimentaux, nous introduirons dans le procédure de lissage (programme PK (FIT de l'I.L.L)) plusieurs contributions.

- Une composante Gaussienne qui prend en compte la diffusion "élastique" relative essentiellement à la réorientation de basse fréquence (par rapport à la largeur de la résolution) du dipole $C \equiv N$.

$$G(\vec{Q}, \nu) = \mathcal{H}_G \exp(-\nu^2 / (0.60056 \Gamma_G)^2) \quad (\text{VI-18})$$

ν étant exprimé en THz, Γ_G est la largeur totale à mi-hauteur de la fonction de résolution ; dans notre cas $\Gamma_G = 0.17$ THz.



BUS
LILLE

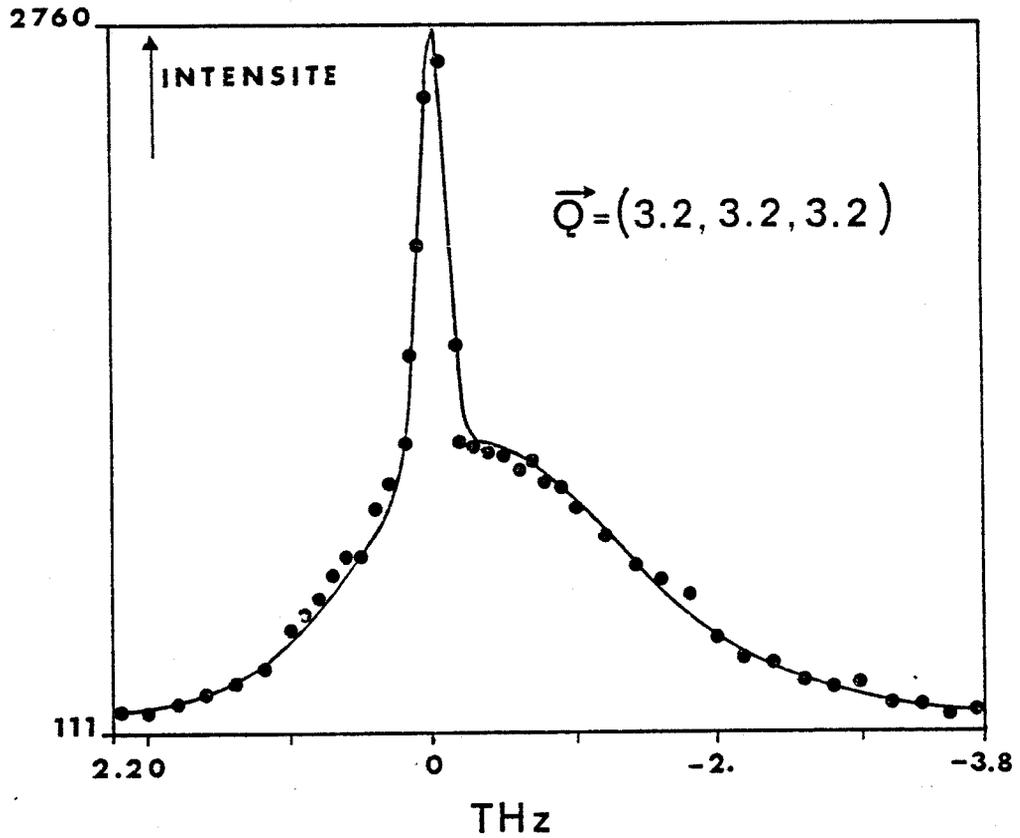


Fig. VI-11. Structures de la fonction de diffusion cohérente $S(\vec{Q}, \nu)$: modes de réorientation et de libration.

● Données expérimentales

— Lissage de $S(\vec{Q}, \nu)$ à partir de l'expression :

$$S(\vec{Q}, \nu) = F(\nu, T) [G(\vec{Q}, \nu) + \mathcal{L}(\vec{Q}, \nu) + o(\vec{Q}, \nu)]$$

$$F(\nu, T) = \nu (1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}))^{-1}$$

$G(\vec{Q}, \nu)$, $\mathcal{L}(\vec{Q}, \nu)$ et $o(\vec{Q}, \nu)$ sont définies dans le texte.



- Un oscillateur unique amorti qui rend compte, comme en diffusion Raman, de la bande inélastique relative aux modes de libration

$$O(\vec{Q}, \nu) = \mathcal{H}_O \frac{\Gamma_O}{(\nu^2 - \nu_O^2)^2 + \nu^2 \Gamma_O^2} \quad (\text{VI-19})$$

- Enfin pour rendre compte de la présence éventuelle d'un spectre de diffusion relatif aux mouvements de réorientation uniaxiale de la molécule nous introduirons dans la procédure de lissage, une composante Lorentzienne :

$$L(\vec{Q}, \nu) = \mathcal{H}_L \frac{\Gamma_L}{\nu^2 + (\Gamma_L)^2} \quad (\text{VI-20})$$

L'ajustement des divers spectres expérimentaux par cette procédure nous a permis d'obtenir les courbes de dispersion $\nu_O(\vec{q})$ des "modes optiques de libration" * (fig. VI-9) - (voir le tableau suivant pour la signification des divers symboles \square , Δ , o).

Symbole	$\vec{q}/ \vec{q} $	zone	polarisation
\square	(100)	autour de 444	$\vec{q} \sim \perp \vec{Q}$, transverse
Δ	(100)	autour de 711	$\vec{q} \sim // \vec{Q}$, longitudinal.
\square	(110)	autour de 444	$\vec{q} \sim \perp \vec{Q}$, transverse
Δ	(110)	autour de 155	$\vec{q} \sim // \vec{Q}$, longitudinal.
\square	(111)	autour de 444	$\vec{q} \perp \vec{Q}$, transverse
Δ	(111)	autour de 444	$\vec{q} // \vec{Q}$, longitudinal

Tableau VI-1. Symboles relatifs aux courbes de dispersion des modes optiques.

Nous obtenons :

* Que la valeur de cette fréquence est en centre de zone ($\vec{q} = 0$) en bon accord avec celle déduite des mesures du spectre Raman du composé hydrogéné.

$$\nu_0(\vec{q} = 0) = \nu_0^{\text{Raman}}(\vec{q} = 0) \cdot \left(\frac{I_I^h}{I_I^d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$I_I^d = 1.0796 \cdot 10^{-24} \text{ kg } \text{Å}^2$; moment d'inertie par rapport à un axe perpendiculaire (produit deutérié) à C_3

$I_I^h = 0.9627 \cdot 10^{-24} \text{ kg } \text{Å}^2$; même définition (produit hydrogéné)

$$\nu_0^{\text{neutron}}(\vec{q} = 0) \simeq 1.66 \text{ THz} ; \quad \nu_0^{\text{Raman}} \left(\frac{I_I^h}{I_I^d} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq 1.60 \text{ THz}$$

De même les largeurs de ces bandes en diffusion Raman et neutronique sont du même ordre de grandeur.

$$\Gamma_0(\vec{q} = 0) \simeq 2 \text{ THz} \quad (\pm 0.4 \text{ THz})$$

Ces résultats méritent d'être notés car c'est à notre connaissance la première fois que dans une phase à désordre orientationnel les "modes de libration" sont observés aussi bien en diffusion Raman qu'en diffusion neutronique.

Dans $K^+(CN)^-$ et $N_a^+(CN)^-$ par exemple, seule la diffusion Raman avait permis d'observer cette structure (Fontaine 1979) [9]. Au contraire, dans l'adamantane un tel mode n'avait pu être mis en évidence qu'en diffusion neutronique (Damien 1978) [10].

* Note :

Nous donnons à l'expression "mode optique de libration", le sens qui lui a été défini dans le chapitre précédent, à savoir celui d'une densité d'état des librations.

Dans ce dernier cas l'absence de terme anisotrope dans le tenseur diélectrique de la molécule (symétrie T_d) explique que ce mode ne soit pas actif en diffusion Raman (chapitre V). Dans K^+ (C N) et N^+ (C N), c'est la valeur relativement élevée de cette fréquence ($\nu_0 \sim 3.6$ THz) jointe à la faible intensité de la diffusion de ce composé qui n'ont pas permis de mettre en évidence cette structure en diffusion neutronique (Rowe et al., 1975) [8].

* On observe en outre une dispersion quasi nulle de cette fréquence $\nu_0(\vec{q})$. Ceci est en partie à relier à l'origine même de cette bande qui est donc en réalité analogue à une densité d'état des librations. Cette faible dispersion justifie "à posteriori" de considérer ces excitations comme celles d'oscillateurs localisés, hypothèse que nous avons utilisée dans le chapitre précédent.

Enfin pour clore ce paragraphe il nous faut faire diverses remarques concernant la composante centrale de profil Lorentzien introduite dans la procédure d'ajustement des spectres expérimentaux. La présence de cette composante est rendue nécessaire dans la réalisation d'un bon affinement de la fonction de diffusion. Toutefois la largeur Γ_L de cette composante est en général mal définie et aucune loi de variation sérieuse de cette largeur en fonction de \vec{Q} (ou \vec{q}) n'a pu être mise en évidence. Or nous montrerons dans le chapitre suivant que la présence de composantes quasi-élastiques dans le spectre, relatives aux mouvements de réorientation uniaxiale, est clairement mise en évidence par l'accord qui existe entre la variation expérimentale de l'intensité élastique $S(\vec{Q}, \nu = 0)$ et celle calculée à partir de différents modèles prenant en compte ce mouvement. Des mesures sur un spectromètre à haute résolution (spectromètre type IN₁₂ de l'I.L.L) que nous n'avons pu réaliser à l'heure actuelle pourraient contribuer à résoudre définitivement le problème relatif à la largeur de cette composante et à son évolution avec le vecteur \vec{Q} :

i) en séparant en énergie les composantes quasi élastiques relatives à la réorientation uniaxiale de la composante purement élastique - (on peut s'attendre à partir des mesures de diffusion incohérente neutronique (chapitre I à des largeurs Γ_L de l'ordre 0.1 THz à 0.4 THz).

ii) et en mettant éventuellement en évidence d'autres composantes quasi élastiques, de largeur plus importante et pouvant être en relation avec le temps pendant lequel les molécules se réorientent, temps qui peut être modulé par les effets de corrélation.

VI - 5. Modèle dynamique.

L'écriture d'un modèle rendant compte de la dynamique d'une phase à désordre orientationnel reste encore une question d'actualité et ce problème n'a pu être à notre connaissance que très partiellement résolu dans des cas relativement simples de désordre (par exemple, désordre du groupement (NH_4) de type Ising dans un potentiel cubique (Loveluck, Sokoloff 1973) [11]. Dans un modèle d'Ising, le potentiel d'interaction entre deux molécules voisines s'écrit sous la forme suivante (on ne considère pas de couplage translation - rotation)

$$\bar{\phi}_{LL'} = \bar{\phi}_{LL'}^0 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^2 \mu_L^i \bar{J}_{LL'}^{ij} \mu_{L'}^j \quad (\text{VI-21})$$

$\bar{\phi}_{LL'}^0$ est la partie isotrope du potentiel qui ne dépend que de la distance entre molécule.

$\mu_L^i = 1$ si la $L^{\text{ième}}$ molécule occupe la $i^{\text{ième}}$ orientation
 $= 0$ dans le cas contraire.

$\bar{J}_{LL'}^{ij}$ est la partie du potentiel qui dépend des orientations moléculaires.

Le développement VI-21 reste vrai dans le cas d'un désordre statique à plus de deux orientations ; $\vec{\mu}_L$ est dans ce cas un vecteur à D composantes correspondant chacune à une orientation moléculaire (Naya 1974) [12]. Dans notre système, d'autre part, toutes les molécules, et non pas un groupement uniquement, présentent un désordre d'orientation. Ceci oblige à considérer des interactions directes de type spin-spin.

Ainsi, d'une part à cause de la mise en jeu de toutes les molécules dans le processus de désordre et d'autre part à cause du nombre important de positions d'équilibre d'une molécule (24 discernables au total, 6 pour les orientations du seul dipole $C \equiv N$ si on considère la rotation uniaxiale comme libre) il est illusoire de vouloir résoudre strictement la dynamique de ce système. Une autre façon plus appropriée dans ce cas d'aborder le problème est une méthode de simulation du désordre à l'ordinateur (dynamique moléculaire)

Dans ce mémoire notre objectif a été en fait beaucoup moins ambitieux. Nous avons simplement développé la dynamique du cristal moyen, c'est à dire celle d'une molécule moyenne dans un potentiel cubique. Ce modèle n'est en réalité valable que dans le domaine de longueurs d'onde λ très grand par rapport à la longueur de corrélation λ_c (ce qui revient à négliger les effets de champ local).

La résolution de ce problème est maintenant bien connue (Venkataraman, Sahn, 1970) [13] aussi nous ne rappellerons que très succinctement les bases du calcul, le but de celui-ci étant :

i) d'une part de nous fournir avec une bonne précision les valeurs des constantes élastiques à partir des branches de dispersion acoustiques.

ii) d'autre part de discuter, par rapport à l'aptitude de ce modèle, à rendre compte de la dynamique du système, de l'importance des effets d'ordre local dans cette phase et en particulier de voir si ceux-ci se manifestent plus nettement le long de certaines directions.

VI-5.a. Rappel de la dynamique d'un cristal moléculaire.

A la molécule de la maille élémentaire du réseau cubique faces centrées, on associe un vecteur de déplacement de translation $\vec{u}^T(L)$ et un pseudo-vecteur rotation $\vec{u}^R(L)$. Nous pouvons alors considérer des paramètres d'interaction phénoménologiques de quatre types :

$$\begin{aligned} \bar{\phi}^{TT}(LL') & - \text{interaction translation - translation} \\ \bar{\phi}^{TR}(LL') & - \text{interaction translation - rotation} \\ \bar{\phi}^{RT}(LL') & - \text{interaction rotation - translation} \\ \bar{\phi}^{RR}(LL') & - \text{interaction rotation - rotation} \end{aligned}$$

Chacun de ces tenseurs peut être réduit en tenant compte de la symétrie du site (pour le tenseur singulier) et de la symétrie de la liaison (pour les autres). La forme de ces différents tenseurs est donnée en annexe. A partir de ces différents tenseurs on pourra calculer la forme de la matrice dynamique $D(\vec{q})$.

$$D_{\alpha\beta}^{\gamma\gamma'}(\vec{q}) = \sum_{(LL')} \frac{1}{(\mu^\gamma \mu^{\gamma'})^{\frac{1}{2}}} \phi_{\alpha\beta}^{\gamma\gamma'}(LL') e^{-i \vec{q} \cdot \vec{R}_{LL'}^0} \quad (\text{VI-22})$$

et résoudre l'équation matricielle de la dynamique du système.

$$(\bar{D}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \bar{M}(\vec{q})) \cdot V(\vec{q}) = 0 \quad (\text{VI-13})$$

$\gamma(\gamma')$ désigne les translations ($\gamma = T$) ou les rotations ($\gamma = R$) moléculaires.

$$\mu^T = m \quad \text{- masse de la molécule}$$

$$\mu^R = I \quad \text{- moment d'inertie de la molécule moyenne}$$

$$\bar{M}(\vec{q}) = \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{\alpha\beta}$$

$$V^\gamma(\vec{q}) = \left(\frac{1}{\mu^\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} u^\gamma(\vec{q})$$

La résolution de l'équation VI-23 nous permet d'ajuster l'allure des courbes de dispersion expérimentales et elle nous fournit en retour le jeu des paramètres des constantes de force.

i) Dans un premier ajustement des courbes nous avons pris en compte toutes les branches de dispersion des modes (optiques et acoustiques). Nous observons que les valeurs des termes de couplage translation - rotation sont nuls (pas de répulsion entre branches acoustique et optique). D'autre part, et comme l'on pouvait en douter, les termes rotation - rotation sont en général mal définis et cela à cause de la mauvaise définition de la fréquence de libration et de l'impossibilité de séparer les diverses branches de dispersion de ce mode. Ainsi ce calcul ne donne de résultats significatifs qu'en ce qui concerne les coefficients de couplage translation - translation et l'allure des branches acoustiques (fig. VI-9 trait plein).

1er voisin	2ème voisin
$A_1 = 110 (0.05) \text{ Nm}^{-1}$	$A_2 = 1.17 (0.15) \text{ Nm}^{-1}$
$B_1 = 0.20 (0.05) \text{ Nm}^{-1}$	$B_2 = 0.00 (0.09) \text{ Nm}^{-1}$
$C_1 = 1.82 (0.12) \text{ Nm}^{-1}$	

Nous observons un accord assez peu satisfaisant entre les branches de dispersion acoustique mesurées et calculées en particulier pour \vec{q} le long de l'axe 4. Ce résultat peut être compris qualitativement d'une manière assez simple. En effet la direction de l'axe 4 est celle le long de laquelle l'encombrement stérique entre les dipôles $C \equiv N$ est le plus important. Compte tenu de la valeur du temps de résidence du dipôle le long de ces directions (10^{-7} s à $T = 300$ K), il est clair que le phonon ne se propage jamais le long de cette direction dans un potentiel cubique et notre modèle perd de ce fait sa signification.

ii) Dans un deuxième temps nous n'avons introduit dans l'ajustement des branches de dispersion que le début des courbes de dispersion des modes acoustiques de façon à obtenir avec une bonne précision les valeurs des vitesses acoustiques et des constantes élastiques du 1 - Cyanoadamantane.

L'accord entre les branches de dispersion mesurées et calculées est dans ce cas médiocre en bord de zone ce qui montre bien la limite de validité du modèle (fig. VI-9, trait pointillé). Dans le tableau suivant nous récapitulons les vitesses des ondes acoustiques le long des trois directions principales calculées à partir des deux procédures d'ajustement décrites au dessus et celles mesurées.

$V_j(\vec{q}/ \vec{q})$	1er ajustement	2ème ajustement	expérimental
$V_L(100)$	2743 m/s	3020 m/s	2954 m/s
$V_T(100)$	1468 m/s	1446 m/s	1477 m/s
$V_L(110)$	2801 m/s	3085 m/s	2988 m/s
$V_T(110)$	1468 m/s	1446 m/s	1477 m/s
$V_{T_2}(110)$	1354 m/s	1300 m/s	1253 m/s
$V_L(111)$	3455 m/s	3107 m/s	3057 m/s
$V_T(111)$	1393 m/s	1350 m/s	1315 m/s

A partir des relations de De Launay (1956) [14] :

$$\rho V_L^2(100) = C_{11}$$

$$\rho V_T^2(100) = C_{44}$$

$$\rho V_L^2(110) = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2 C_{44})$$

$$\rho V_{T1}^2(110) = C_{44}$$

$$\rho V_{T2}^2(110) = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

$$\rho V_L^2(111) = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44})$$

$$\rho V_T^2(111) = \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

* où ρ est la masse volumique du 1 - Cyanoadamantane

$$\rho = 1.225 \text{ g/cm}^3 \text{ à } T = 295 \text{ K}$$

On peut déterminer les constantes élastiques du 1 - Cyanoadamantane

$C_{11} = 11.17 (1.18) 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ $C_{44} = 2.56 (0.77) 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ $C_{12} = 7.03 (0.98) 10^9 \text{ Nm}^{-2}$
--

VI - 6. Conclusion.

Nous avons pu déterminer la quasi totalité des courbes de dispersion des modes optiques et acoustiques du 1-Cyanoadamantane. En ce qui concerne les modes optiques de libration, l'accord qui existe entre la fréquence de cette excitation et sa structure avec celles mesurées en diffusion Raman mérite d'être noté.

Le fait d'avoir obtenu les branches de dispersion sur pratiquement toute l'étendue de la zone de Brillouin fournit un assez grand nombre de données expérimentales permettant à notre sens d'appréhender la dynamique du 1 - Cyanoadamantane à l'aide de modèles théoriques plus élaborés que celui décrit ici. C'est un travail complet qui reste à faire de ce point précis ; et qui s'inscrit logiquement dans une poursuite de la présente étude.

ANNEXE A

Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les douze premières voisines du type (011) numérotées de I à XII.

$$\phi^{0I} = \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & -b_1 \\ C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & \gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0II} = \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & C_1 & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_1 & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0III} = \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & b_1 \\ -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{0IV} = \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -C_1 & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_1 & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0V} = \begin{pmatrix} A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0VI} = \begin{pmatrix} A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & -b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{0VII} = \begin{pmatrix} A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & -b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0VIII} = \begin{pmatrix} A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0IX} = \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & -b_1 \\ -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{0X} = \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -C_1 & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -a_1 & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0XI} = \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & b_1 \\ C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{0XII} = \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & -b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & C_1 & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -a_1 & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

Si l'on tient compte des seuls premiers voisins, on introduit huit coefficients indépendants :

$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$$



Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les six secondes voisines du type (100) numérotées de 1 à 6. Coefficient de couplage singulier.

$$\phi^{01} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{02} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & -a_2 & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{03} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{04} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & a_2 & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{05} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{06} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{00} = \left(\begin{array}{c|c} A_0 & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \hline & \alpha_0 \\ & \alpha_0 \\ & \alpha_0 \end{array} \right)$$

Si l'on tient compte des premiers et des seconds voisins, on introduit treize coefficients indépendants :

$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, A_2, B_2, a_2, \alpha_2, \beta_2$$

Il est entendu que les coefficients A_0 et α_0 peuvent s'exprimer au moyen des autres.



TABLEAU VI-A1

point ou Direction	Vecteur d'onde	Groupe ponctuel	Représ.	Dégén.	Mult.	Vecteurs de polarisation		Comptabilité
						Translation	Libration	
Γ	0,0,0	$m\bar{3}m$ (O_h)	Γ_{15}	3	1	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0,0 \\ 0,1,0 \\ 0,0,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0,0 \\ 0,1,0 \\ 0,0,1 \end{array} \right.$	$\Delta_1 \oplus \Delta_5, \Lambda_1 \oplus \Lambda_3$ $\Sigma_1 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$
			Γ'_{15}	3	1			$\Delta'_1 \oplus \Delta_5, \Lambda_2 \oplus \Lambda_3$ $\Sigma_2 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$
Δ	0,0, ξ	$4mm$ (C_{4v})	Δ_1 Δ'_1 Δ_5	1 1 2	1 1 2	0,0,1 $\left\{ \begin{array}{l} y,y,0 \\ \bar{y},y,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0,1 \\ Y,\bar{Y},0 \\ Y,Y,0 \end{array} \right.$	
X	0,0,1	$4/m\bar{m}$ (D_{4h})	X'_2	1	1	0,0,1	0,0,1 $\left\{ \begin{array}{l} 1,1,0 \\ 1,1,0 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 1,1,0 \\ 1,\bar{1},0 \end{array} \right.$	Δ_1, S_2
			X_2	1	1			Δ_1, S_1
			X_5	2	1			$\Delta_5, S_1 \oplus S_3$
			X_5	2	1			$\Delta_5, S_2 \oplus S_4$
Σ K U	$\xi, \xi, 0$ $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$ $\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{4}$	mm^2 (C_{2v})	Σ_1 Σ_2 Σ_3 Σ_4	1 1 1 1	1 1 2 2	1,1,0 $y, \bar{y}, 0$ 0,0,z 0,0,z	1,1,0 0,0,Z Y, \bar{Y} ,0	
S	$\xi, \xi, 1$	mm^2 (C_{2v})	S_3 S_4 S_1 S_2	1 1 1 1	1 1 2 2	1,1,0 $a, \bar{a}, 0$ 0,0,b	1,1,0 0,0,A B, \bar{B} ,0	
Λ	ξ, ξ, ξ	$3m\bar{1}$ (C_{3v})	Λ_1 Λ_2 Λ_3	1 1 2	1 1 2	1,1,1 $\left\{ \begin{array}{l} (\bar{x}, \bar{x}, 2x) \\ \sqrt{3}(\bar{x}, \bar{x}, 0) \end{array} \right.$	1,1,1 $\sqrt{3}(X, \bar{X}, 0)$ $(\bar{X}, \bar{X}, 2X)$	
L	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{3}1m$ (D_{3d})	L'_1 L'_2 L'_3 L_3	1 1 2 2	1 1 1 1	1,1,1 $\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{3}(\bar{1}, \bar{1}, 0) \\ (\bar{1}, \bar{1}, 2) \end{array} \right.$	1,1,1 $\sqrt{3}(1, 1, 0)$ $(\bar{1}, \bar{1}, 2)$	Λ_1 Λ_2 Λ_3

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- I. - Sauvajol J.L., Lefebvre J., Amoureux J.P. et Bée M., 1982,
J. Phys. C. : Solid State Phys., 15, 6523-6532.
- 1.a - Landa S., Kriebel S. et Knobloch E., 1954, Chem. List., 48, 61-67.
- 1.b - Reinhardt H.F., 1962, J. Org. Chem. 27, 3258.
- 2.a - Kalus J. et Dorner B., 1973, Acta Cryst., A 29, 526-528.
- 2.b - Cooper M.J. et Nathans R., 1967, Acta Cryst., 23, 357-367.
- 3 - Almairac R., 1975, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Montpellier.
- 4 - Dorner B., 1972, Acta Cryst., A 28, 319.
- 5 - Marshall W. et Lovesey S.W., 1971, Théory of thermal neutron scattering, Oxford Clarendon Press.
- 6 - Pick R.M. et Yvinec M., 1980, J. Phys., 41, 1053-65.
- 7 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 8 - Rowe J.M., Rush J.J., Vegelatos N., Price D.L., Hinks D.b. et Susman S.J., 1975, J. Chem. Phys., 62, 4551.
- 9 - Fontaine D. et Pick R.M., 1979, J. Physique, 40, 1105-21.

- 10 - Damien J.C., Lefebvre J., More M., Hennion B., Currat R., et Fouret R., 1978, J. Phys. C : Solid State Physics, 11, 4323-4339.
- 11 - Loveluck J.M. et Sokoloff J.B., 1973, J. Phys. Chem. Solids, 34, 869-884.
- 12 - Naya S., 1974, J. Phys. Soc. Jpn., 37.2, 340-347.
- 13 - Venkataraman G. et Sahni V.C., 1970, Rev. Mod. Phys., 43, 409.
- 14 - De Launay J., 1956, Solid State Phys., 2, 263.

CHAPITRE VII

1 - CYANOADAMANTANE : ÉTUDE DE LA DIFFUSION
COHÉRENTE ÉLASTIQUE DES NEUTRONS THERMIQUES

CHAPITRE VII : 1 - CYANOADAMANTANE : ÉTUDE DE LA DIFFUSION COHÉRENTE
ÉLASTIQUE DES NEUTRONS THERMIQUES.

VII - 1. Position du problème - corrections des intensités élastiques
expérimentales.

Dans la structure de la fonction de diffusion rotationnelle $S_{\text{coh}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu)$ que nous avons développée au paragraphe précédent apparaît des composantes quasi élastiques relatives aux modes de réorientations. Ces modes de réorientations sont de deux types :

a) Une réorientation de l'axe principal moléculaire ; les mesures de relaxation diélectrique ont montré que la fréquence de ce mouvement est faible $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} \sim 10^6$ Hz à $T = 300$ K (Amoureux, 1983) [1].

b) une réorientation uniaxiale de la molécule autour de son axe principal (Bée, 1980) [2] qui se traduit par des composantes quasi élastiques de largeurs de l'ordre de 0.1 THz à 0.3 THz (voir l'étude en diffusion incohérente [2]).

La résolution en énergie du spectromètre IN_3 étant, avec nos conditions expérimentales, de 0.17 Hz, il est clair que la contribution quasi élastique relative au mode de réorientation de l'axe C_3 moléculaire est intégrée par la résolution. Elle apparaît expérimentale comme une composante élastique, son intensité est en rapport avec la fonction de diffusion "statique" $S_{\text{coh.C}\equiv\text{N}}^{\text{RR}}(\vec{Q})$.

$$S_{\text{coh.C}\equiv\text{N}}^{\text{RR}}(\vec{Q}) = \int_{\text{résolution}} S_{\text{coh.C}\equiv\text{N}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu) d\nu \quad (\text{VII-1})$$

D'autre part, compte tenu des largeurs des composantes quasi élastiques liées aux mouvements de rotation uniaxiale, une part plus ou moins importante de ces composantes sera intégrée par la résolution pour donner une contribution en $\nu = 0$.

En plus du signal cohérent que nous voulons étudier, il existe dans le spectre une contribution élastique relative à la diffusion incohérente du composé et que nous devons évaluer pour espérer traduire correctement la variation de l'intensité élastique cohérente.

Pour cela nous avons calculé (voir Bée, 1980) [2] la diffusion incohérente en $\nu = 0$ du 1 - Cyanoadamantane que nous avons écrite sous la forme :

$$S_{\text{incoh}}^{\text{cal}}(\vec{Q}, \nu=0) = S_{\text{incoh}}^1(\vec{Q}, \nu=0) + n_d S_{\text{incoh}}^D(\vec{Q}, \nu=0) + (1 - n_d) S_{\text{incoh}}^H(\vec{Q}, \nu=0) \quad (\text{VII-2})$$

où $S_{\text{incoh}}^1(\vec{Q}, \nu=0)$ est la diffusion incohérente relative à tous les atomes du 1 - Cyanoadamantane sauf les deutériums et les hydrogènes résiduels $S_{\text{incoh}}^i(\vec{Q}, \nu)$ ($i = D$ ou H) est celle relative aux deutériums aux hydrogènes du composé.

n_d est le taux de deutériation du 1 - Cyanoadamantane ; $n_d = 98 \%$ dans nos mesures.

En mesurant, à des vecteurs \vec{Q} les plus petits possibles, ($\vec{Q}_{\text{min}} = (0.2, 0, 0)$) la diffusion élastique du cristal, purement incohérente de ce fait, nous avons pu déterminer un facteur d'échelle A qui renorme la diffusion élastique incohérente mesurée et calculée :

$$(S_{\text{incoh}}^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0))^{\text{exp}} = A(S_{\text{incoh}}^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0))^{\text{cal}} \quad (\text{VII-3})$$

A l'aide de la formule (VII-3), nous avons retranché aux données expérimentales brutes la part de la diffusion incohérente élastique.

$$\text{Soit } S_{\text{coh}}^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0) = (S^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0))^{\text{exp}} - (S_{\text{incoh}}^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0))^{\text{exp}} \quad (\text{VII-4})$$

Sur les figures (VII-1) nous avons reporté, les intensités élastiques expérimentales (symboles \bullet) et les intensités élastiques cohérentes corrigées par (VII-4) (symbole \dashv) le long des trois directions principales du cristal.

On constate :

a) Intensité élastique cohérente pour \vec{Q} le long de (100) -
(fig. VII-1.a).

L'intensité élastique le long de cette direction ($\vec{Q} \parallel (100)$) est fortement supérieure à celles observées le long des deux autres directions principales du cristal. De ce fait la correction donnée par (VII-4) est négligeable et n'a pas été reportée sur la figure VII-1.a. D'une manière plus générale l'analyse des cartes de diffusion élastique mesurée dans les plans (100) et ($1\bar{1}0$) montre un renforcement de l'intensité élastique suivant la direction [100] et plus particulièrement autour des centres de zone à $\vec{Q} = (4, 0, 0)$ et $\vec{Q} = (6, 0, 0)$. Aucune "divergence" de cette intensité élastique n'intervient en un point particulier du réseau réciproque contrairement à ce qui avait été observé dans le Tétrabromure de carbone autour de $\vec{Q} = (2.1, 2.1, 0)$ (More, 1982) [3].

b) Intensité élastique cohérente pour \vec{Q} le long des directions
[110] (fig. VII-1.b) et [111] (fig. VII-1.c).

Ces mesures ont donc dû être corrigées de la diffusion incohérente élastique à l'aide de l'expression (VII-4). Cette diffusion a pour effet de renforcer la diffusion élastique cohérente à faible \vec{Q} essentiellement. On notera que la correction ne fait pas apparaître de structure nouvelle dans la variation de la diffusion élastique cohérente avec \vec{Q} , elle inverse les intensités relatives des composantes à grand \vec{Q} et petit \vec{Q} . Ces intensités sont très inférieures à celles mesurées pour \vec{Q} le long de [100].

c) Cartes d'intensité élastique cohérente - plan (100) et ($1\bar{1}0$)

Ces cartes sont représentées sur les figures VII-2. Elles font apparaître en quelques points isolés du réseau réciproque des crêtes d'intensité élastique. Nous verrons que celles-ci sont relatives à la modulation du facteur de forme moléculaire et non à la mise en évidence des corrélations d'orientation en ces points particuliers.

L'évolution avec la température, dans le même domaine de température que celui abordé dans les chapitre V et VI (phase surgelée) [300 K, 260 K], des cartes de diffusion élastique cohérente sont représentées sur

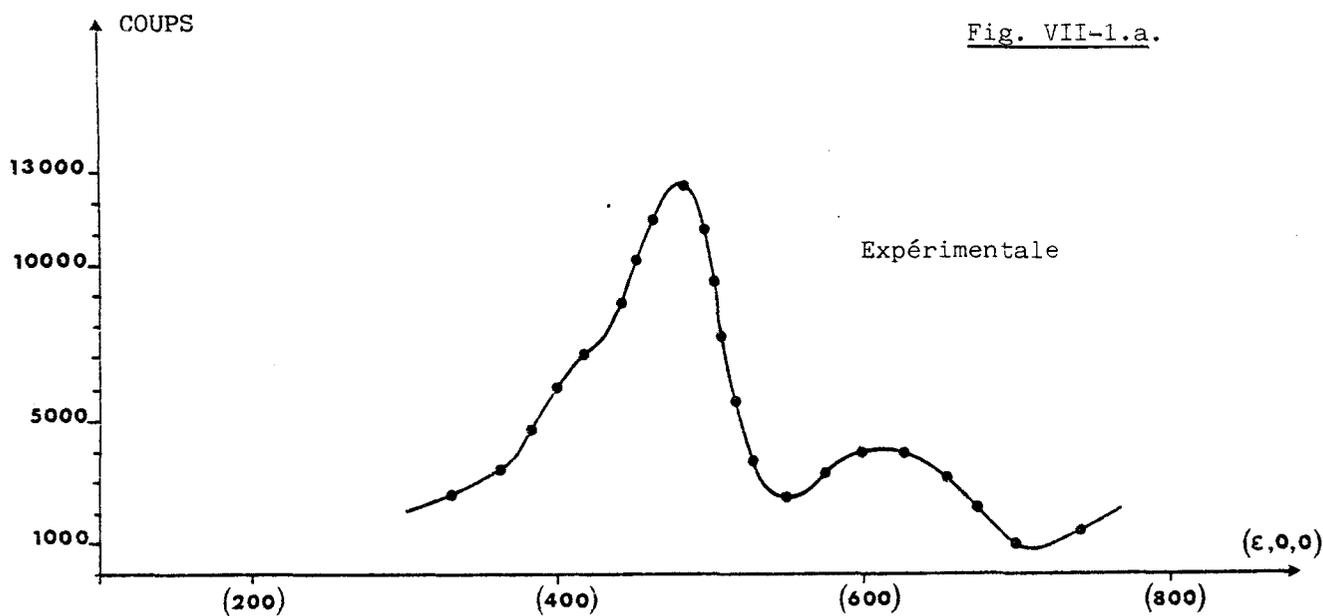
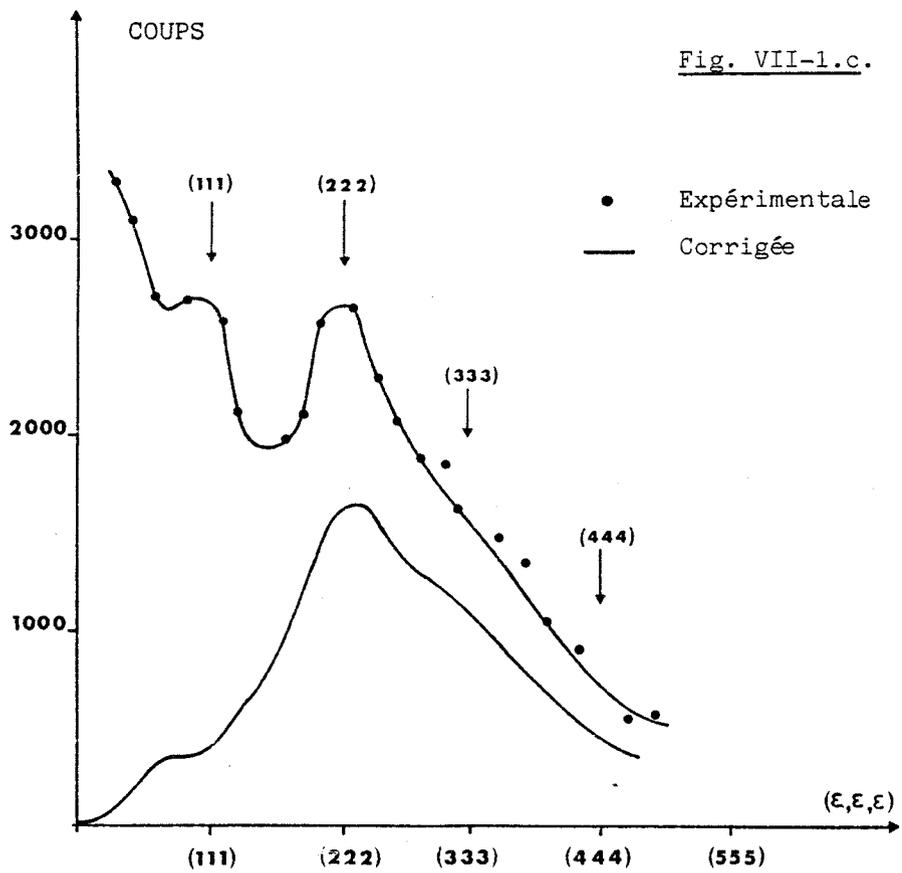
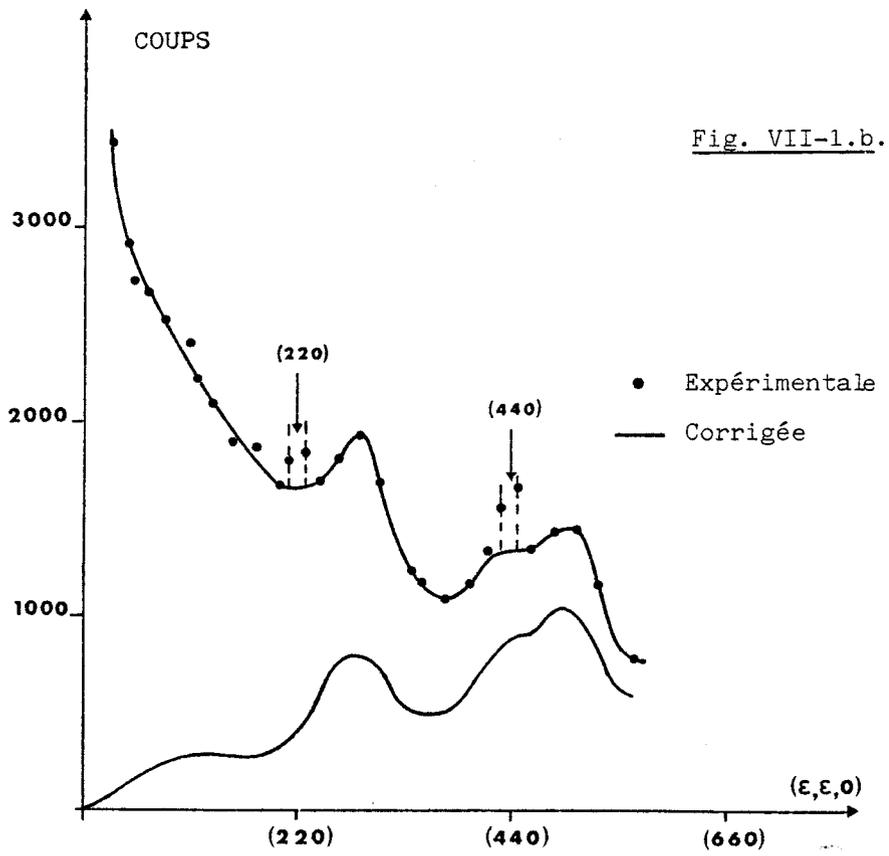
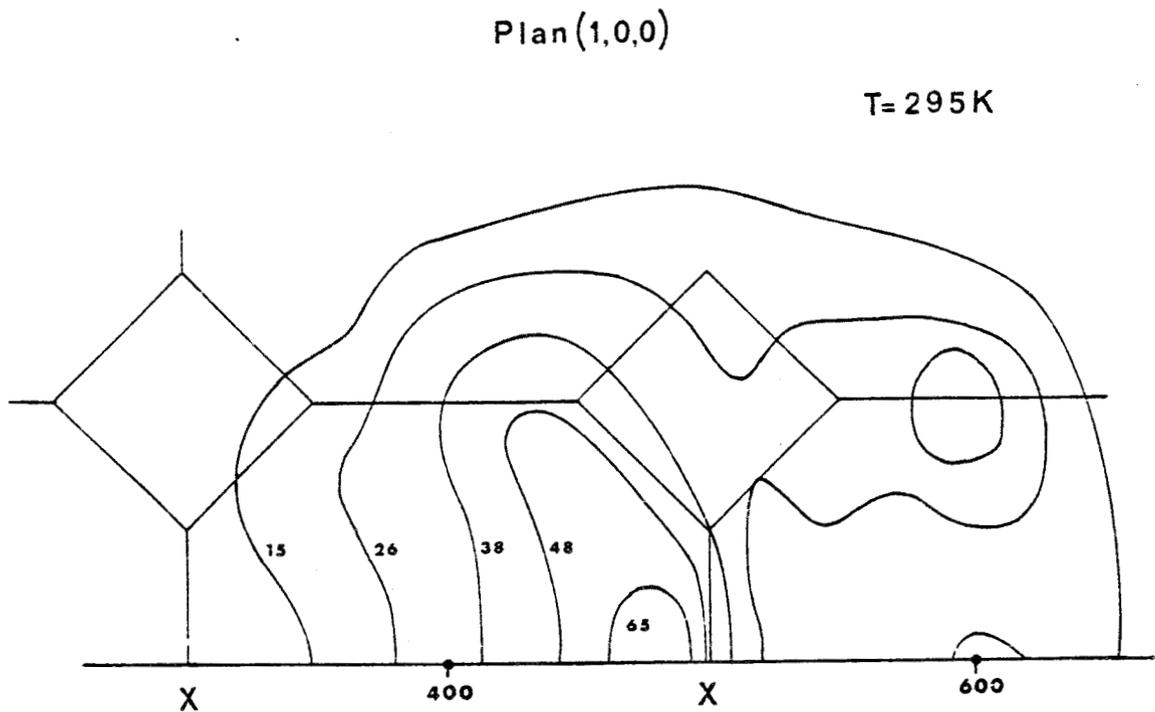
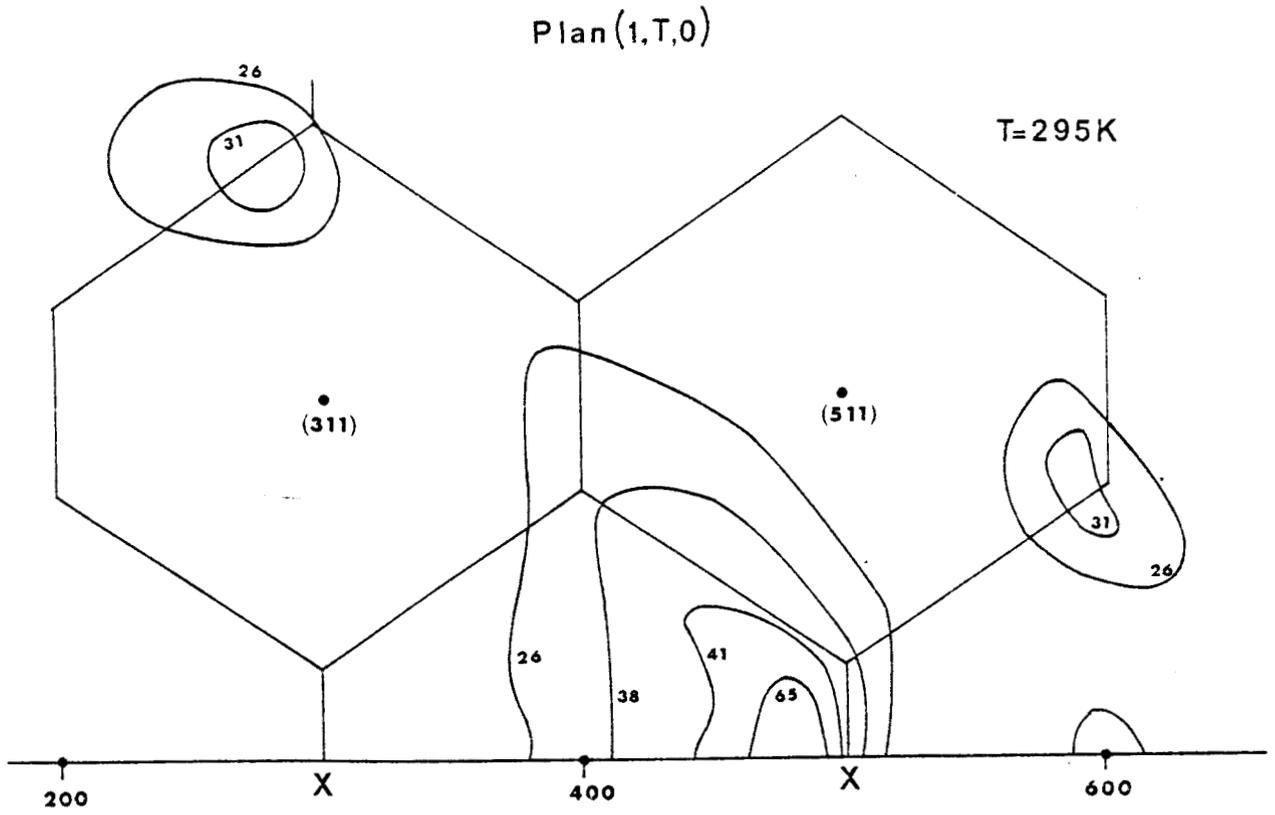


Fig. VII-1. : Intensité élastique cohérente :
valeurs expérimentales et corrigées à l'aide
de VII-4.
Les intensités expérimentales sont normées
à 1000 coups au moniteur.







BUS
LILLE

Fig. VII-2. Cartes d'intensité élastique cohérente : plans $[100]$, $[1\bar{1}0]$
à la température ambiante $T = 295$ K.

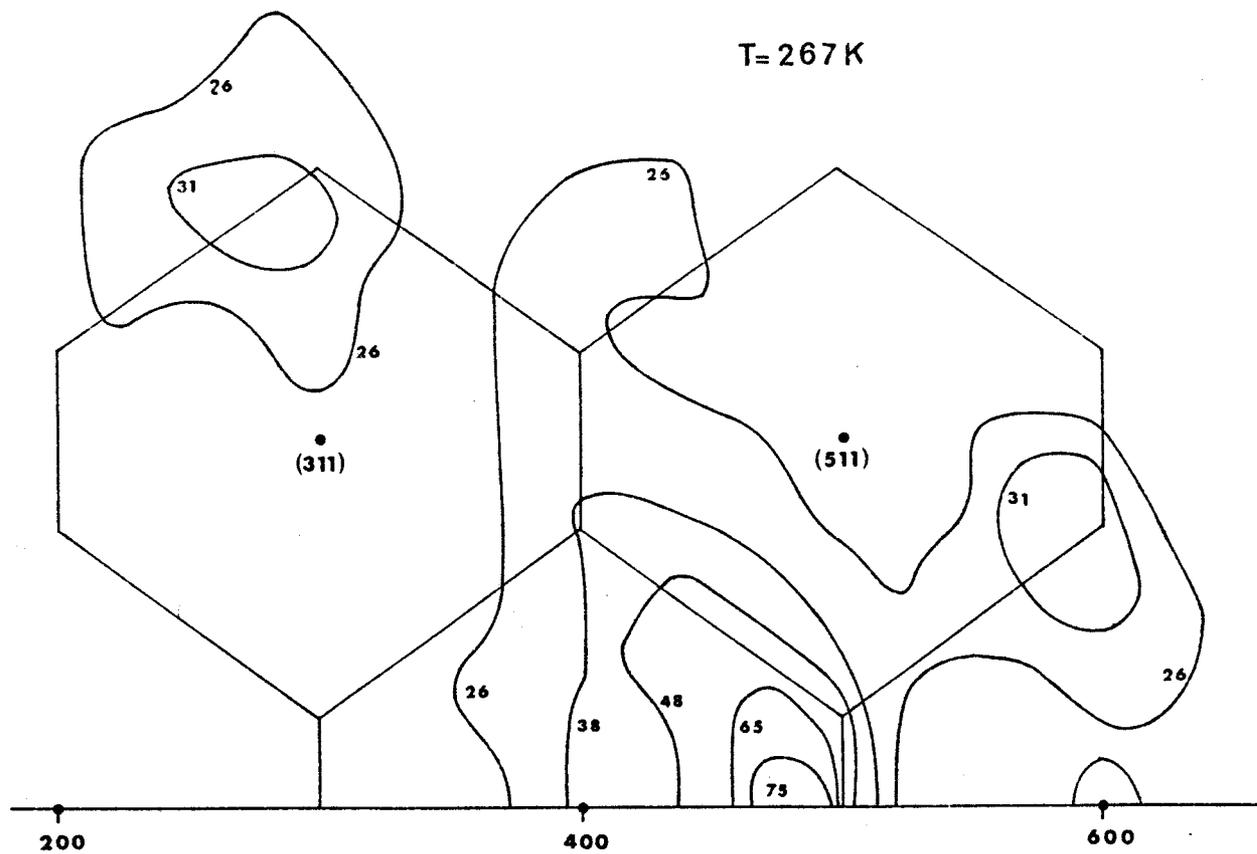
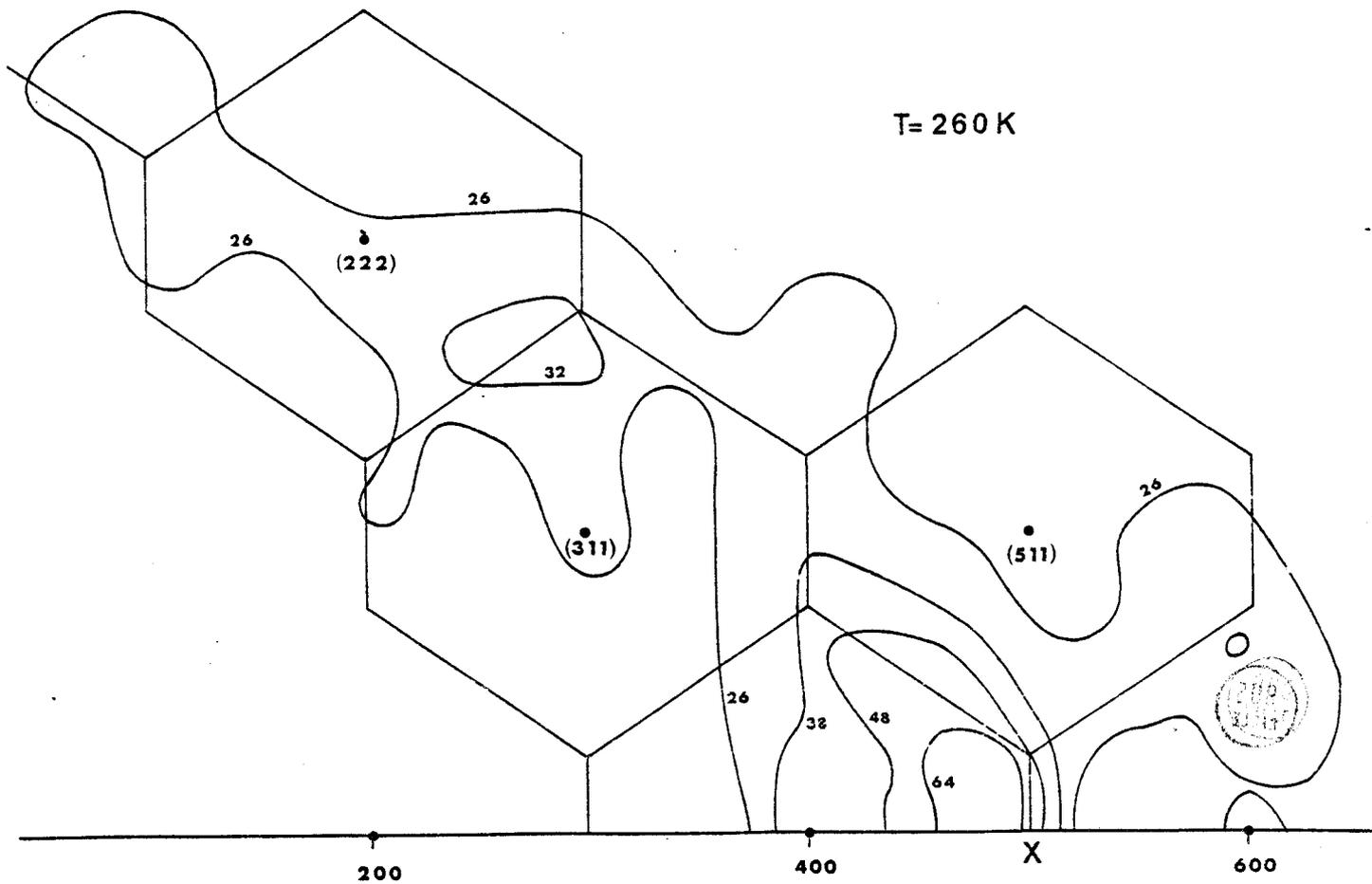


Fig. VII-3. Cartes d'intensité élastique cohérente plan $[1\bar{1}0]$ à différentes températures.



les figures (VII-3). Elles ne font apparaître aucune différence sensible avec celles mesurées à la température ambiante. On note uniquement une augmentation minime de l'ensemble de cette intensité, relative à l'influence du facteur de Debye Waller et de fait plus sensible à grand \vec{Q} .

Ce sont ces différentes variations de l'intensité élastique cohérente que nous allons essayer d'interpréter à l'aide de plusieurs modèles de réorientation.

VII - 2. Interprétation des variations expérimentales de $S_{coh}^{RR, inél.}(\vec{Q}, \nu=0)$ avec \vec{Q} .

Dans un premier temps nous allons rappeler l'expression de la fonction de diffusion $S_{coh}^{RR, inél.}(\vec{Q}, \nu)$ relative aux seuls mouvements de réorientations (on ne prendra en compte ici les librations moléculaires qu'au travers du facteur de Debye-Waller de libration $W_L(\vec{Q})$ (chapitre II)). Avec les notations du chapitre précédent, la section efficace différentielle de diffusion $(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu})_{coh}^{RR}$ se met sous la forme :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu}\right)_{coh}^{RR} = \frac{k_F}{K_I} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i 2\pi \nu t} dt e^{-2 W_T(\vec{Q})} \sum_{LL'} I_{LL'}^{RR, inél.}(\vec{Q}, t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{LL}^0} \quad (VII-5.a)$$

$$I_{LL'}^{RR, inél.}(\vec{Q}, t) = \sum_{\substack{k \in L \\ k' \in L'}} b_k b_{k'}^* \left(\langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_L, k, 0)} \right. \\ \left. - \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_L, k)} \right\rangle_e \left(e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_{L'}, k', t)} \right. \\ \left. - \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(\Omega_{L'}, k')} \right\rangle_e \right) \rangle_R \quad (VII-5.b)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu}\right)_{coh}^{RR} = \frac{k_F}{K_I} S_{coh}^{RR, inél.}(\vec{Q}, \nu) \quad (VII-5.c)$$

le symbole $\langle \rangle_e$ désigne une moyenne prise sur les orientations d'équilibre de la molécule :

$$\langle A(\Omega) \rangle_e = \int_{\Omega} P_o(\Omega) A(\Omega) d\Omega \quad (\text{VII-6})$$

Nous pouvons séparer dans les expressions (VII-5) la diffusion cohérente monomoléculaire ($L' = L$) de la diffusion faisant intervenir les corrélations d'orientations intermoléculaires.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dv} \right)_{\text{RR.inél.}}^{\text{coh,mono.}} = \frac{k_F}{k_T} \frac{\eta}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i 2\pi \nu t} dt I_{LL}^{\text{RR.inél}}(\vec{Q}, t) \cdot^{-2} W_T(\vec{Q}) \quad (\text{VII-7})$$

Le calcul de la section efficace de diffusion donnée par (VII-5) nécessite de pouvoir écrire et résoudre la dynamique des mouvements corrélés des molécules du cristal ; dans un modèle de réorientation par saut et en considérant ces processus comme stochastiques (processus de Markov) cela revient à résoudre une équation "maîtresse" donnant la probabilité d'orientation $P(\Omega_1^i, \Omega_2^j, \dots, \Omega_\eta^k; t)$ que la molécule 1 est l'orientation spécifiée par les angles Ω_1^i quand la molécule 2 à celle spécifiée par Ω_2^j et la molécule η celle donnée par Ω_η^k et cela à un instant t . Ce type de problème n'a pas été résolu jusqu'à ce jour.

Par contre celui qui concerne l'évaluation de la diffusion statique, soit

$$S_{\text{coh}}^{\text{RR}}(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{coh}}^{\text{RR inél}}(\vec{Q}, \nu) d\nu \quad (\text{VII-8})$$

a pu être résolu dans des hypothèses d'interactions intermoléculaires par tout ou rien, modèle adéquat en ce qui concerne les interactions d'origine stérique qui sont primordiales, comme nous l'avons signalé, dans ce type de cristaux. Ce calcul de la diffusion statique $S_{\text{coh}}^{\text{RR}}(\vec{Q})$ du 1 - Cyanoadamantane a été explicité au laboratoire par M. Descamps (1982) [4]. Nous en précisons les hypothèses et nous indiquerons les résultats qu'il a obtenu : (paragraphe VII-2.b). Pour notre part nous nous sommes attachés à calculer par différents modèles de désordre la diffusion cohérente monomoléculaire $S_{\text{inco.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu)$ et à comparer l'évolution de $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$ avec la variation expérimentale de l'intensité élastique cohérente.

Dans toute la suite du calcul nous avons considéré, compte tenu de la fréquence de réorientation de l'axe dipolaire, le désordre de cet axe comme statique ; de sorte que la part de la diffusion relative à cette réorientation est purement élastique.

VII-2.a. Calcul de $S_{coh. mono.}^{PR.inél.}(\vec{Q}, \nu)$ à l'aide d'un modèle de saut.

Dans ce calcul nous avons considéré de plus, que la réorientation uniaxiale de la molécule autour de son axe principal se faisait par saut. Une justification de l'emploi de ce modèle réside dans la convergence qui existe entre les données de diffusion incohérente quasi élastique neutronique expérimentales et celles calculées à partir d'un modèle identique (Bée, 1980) [2].

Le 1 - Cyanoadamantane à douze positions d'équilibre autour de son axe principal dont quatre seulement sont discernables (fig. VII-4). L'occupation de la $n^{i\grave{e}me}$ orientation d'équilibre est réalisé avec la probabilité $P_n(t)$ dont l'expression dans ce type de modèle a été explicitée dans le chapitre III. Cette probabilité peut être aussi comprise comme étant celle d'une rotation d'un angle $n\theta$ de la molécule à partir d'une orientation origine, θ étant l'angle entre deux orientations successives. Nous rappelons que :

$$P_n(t) = \frac{1}{12} + \sum_{j=1}^6 \alpha_{jn} e^{-t/\tau_j} \quad (\text{VIII-9})$$

où
$$\tau_j^{-1} = \frac{2}{\tau} \sin\left(\frac{\pi j}{12}\right)$$

Les coefficients α_{jn} sont déterminés à partir des considérations de symétrie et des conditions aux limites (tableau VII-1).

$$\begin{cases} t = 0 & P_n(t = 0) = P_0 \delta_{on} \\ t = \infty & P_n(t = \infty) = \frac{1}{12} \quad (\forall n) \end{cases}$$

Avec ces définitions et compte tenu du fait que le groupe de symétrie du site est centrée (O_h), la fonction de diffusion intermédiaire se met sous la forme :

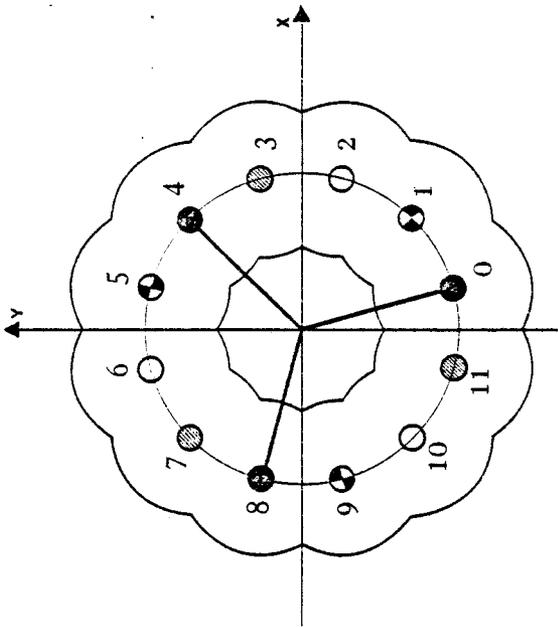


Fig. VII-4. Positions d'équilibre pour la rotation uniaxiale (indice n dans VI-12).

n	α_{0n}	α_{1n}	α_{2n}	α_{3n}	α_{4n}	α_{5n}	α_{6n}
$12 P_0 =$	1	$+2 e^{-t/\tau_1}$	$+2 e^{-t/\tau_2}$	$+2 e^{-t/\tau_3}$	$+2 e^{-t/\tau_4}$	$+2 e^{-t/\tau_5}$	$+1 e^{-t/\tau_6}$
$12 P_1 = 12 P_{11} =$	1	$+\sqrt{3}$	+11		-1	$-\sqrt{3}$	-1
$12 P_2 = 12 P_{10} =$	1	+1	-1	-2	-1	+1	+1
$12 P_3 = 12 P_{19} =$	1		-2	+2	+2		-1
$12 P_4 = 12 P_8 =$	1	-1	-1		-1	-1	+1
$12 P_5 = 12 P_8 =$	1	$-\sqrt{3}$	+1		-1	$+\sqrt{3}$	-1
$12 P_6 =$	1	-2	+2	-2	+2	-2	+1

Tableau VII-1. Expression des probabilités $P_n(t)$ (VII-10) pour un modèle de saut, rotation uniaxiale.



$$I_{LL'}^{RR.inél.}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{12} \sum_{n=0}^{11} \sum_{c=1}^3 \sum_{i=1}^4 \sum_{\substack{k \\ k'=1}}^{27} b_k b_{k'}^* e^{-2W_T(\vec{Q})} e^{-2W_L(\vec{Q})} P_n(t)$$

$$\cos[\vec{Q} \cdot r(\Omega^{c,i}, k) - \vec{Q} \cdot \bar{R}(n\theta) \cdot r(\Omega^{c,i}, k')] - \left| \frac{1}{12} \sum_{c=1}^3 \sum_{i=1}^4 b_k b_k^* e^{-W_T(\vec{Q})} e^{-W_L(\vec{Q})} \cos \vec{Q} \cdot r(\Omega^{c,i}, k) \right|^2 \quad (VII-10)$$

c décrit l'orientation de l'axe principal moléculaire

$$c = 1 \quad c_3 // OX \quad c = 2 \quad c_3 // OY \quad c = 3 \quad c_3 // OZ$$

i décrit les orientations de départ discernables de la molécule.

$\bar{R}(n\theta)$ est la matrice de rotation d'argument $n\theta$, $\theta = \frac{\pi}{6}$.

L'agitation thermique de la molécule autour de chaque orientation d'équilibre, relative à la libration moléculaire, est prise en compte phénoménologiquement au travers du facteur de Debye Waller $W_L(\vec{Q})$.

Tout calcul fait, $S_{coh.mon.}^{RR.inél.}(\vec{Q}, \nu)$ se met sous la forme

$$S_{coh.mon.}^{RR.inél.}(\vec{Q}, \nu) = A_0(\vec{Q}) \delta(\nu) + A_1(\vec{Q}) \mathcal{L}(\nu, \frac{\Gamma_1}{2}) + A_2(\vec{Q}) \mathcal{L}(\nu, \frac{\Gamma_2}{2}) \quad (VII-11)$$

où les facteurs $A_0(\vec{Q})$, $A_1(\vec{Q})$ et $A_2(\vec{Q})$ sont des facteurs de structure des différentes composantes. Ils sont représentés sur les figures (VII-5) pour \vec{Q} le long des trois directions principales du cristal.

$$L'expression de \mathcal{L}(\nu, \frac{\Gamma}{2}) \text{ est : } \frac{1}{\pi} \frac{(\Gamma/2)}{\nu^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (VII-12)$$

Seule deux lorentziennes sont présentes dans l'expression de la fonction de diffusion cohérente monomoléculaire, chacune d'elles ayant respectivement la largeur :

$$\frac{\Gamma_1}{2} = \frac{1}{2\pi \tau_3} \quad \text{et} \quad \frac{\Gamma_2}{2} = \frac{1}{2\pi \tau_6}$$

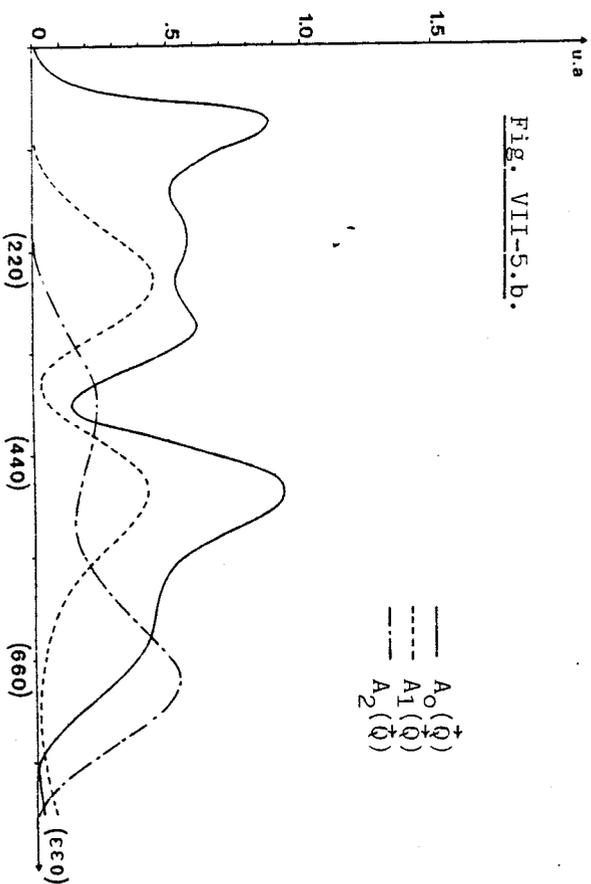
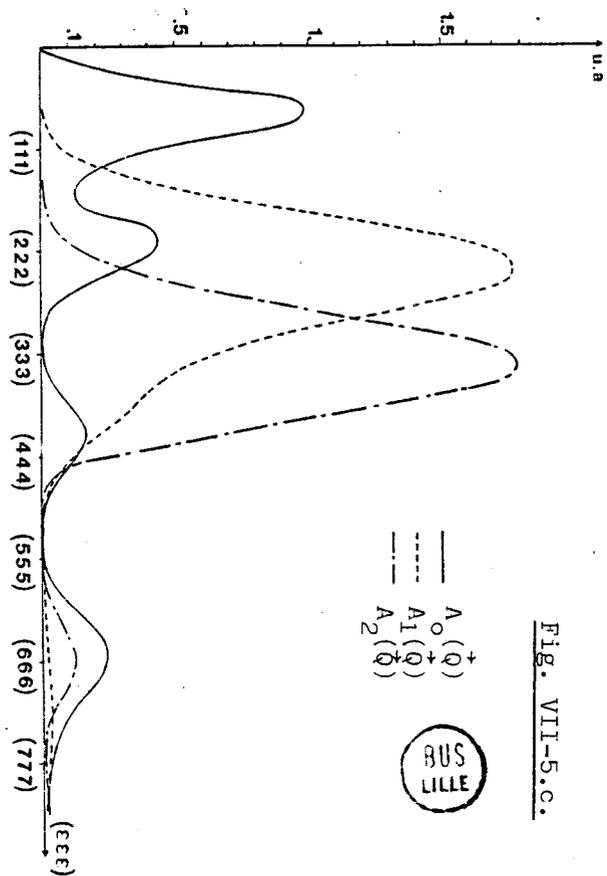
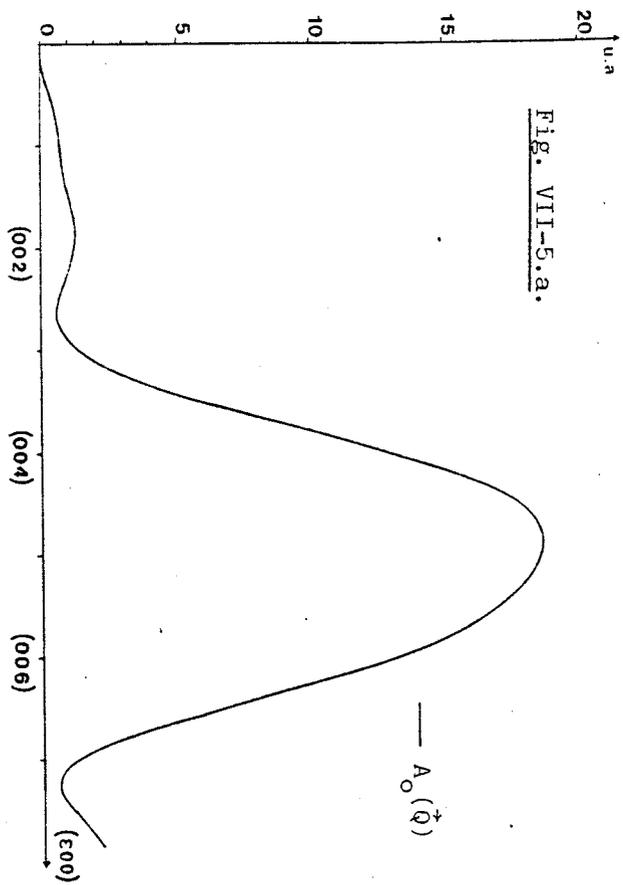


Fig. VII-5. Facteurs de structure $A_0(\vec{Q})$, $A_1(\vec{Q})$, $A_2(\vec{Q})$

Les phénomènes d'interférence entre les ondes diffusés d'une manière cohérente par les atomes de la molécule annulent un certain nombre de composantes quasi élastiques, celles qui correspondent aux temps de relaxation τ_j (pour $j \neq 3$ et 6) et qui apparaissent dans la fonction de diffusion incohérente (Bée, 1980) [2].

A partir des mesures de diffusion incohérente neutronique réalisées sur un composé hydrogéné, on a une estimation des largeurs Γ_1 et Γ_2 :

$$\Gamma_1 \simeq 0.1 \text{ THz} \qquad \Gamma_2 \simeq 0.2 \text{ THz}$$

Enfin nous noterons qu'il n'est pas surprenant de trouver dans l'expression de $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu)$ une composante purement élastique. Cela ne résulte que de l'hypothèse initiale du calcul qui consiste à considérer le désordre de l'axe principal comme un désordre statique.

L'expérience que nous avons menée sur le spectromètre trois axes IN_3 ne nous permet pas de séparer les différentes composantes lorentziennes de la fonction de diffusion cohérente. En particulier nous n'avons pas été capable d'extraire les valeurs expérimentales Γ_1 et Γ_2 de ces composantes. Toutefois nous pouvons calculer la valeur de $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$ et comparer celles-ci aux variations expérimentales de l'intensité élastique.

Compte tenu des largeurs Γ_1 et Γ_2 prévues par les résultats de diffusion incohérente neutronique et au regard de la résolution du spectromètre nous avons considéré que ces deux composantes étaient également intégrées dans l'expérience, soit :

$$S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0) = S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}) = A_0(\vec{Q}) + A_1(\vec{Q}) + A_2(\vec{Q}) \quad (\text{VII-13})$$

Note : L'hypothèse inverse qui consiste à considérer que les pics lorentziens ne sont pas intégrés revient à écrire l'intensité élastique sous la forme :

$$S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR}}(\vec{Q}, \nu=0) = A_0(\vec{Q}) + \frac{2}{\pi} (A_1(Q) / \Gamma_1 + A_2(Q) / \Gamma_2) \quad (\text{VII-14})$$

Cette fonction que nous avons calculée présente la même structure que celle donnée par (VII-13), mais par contre les rapports d'intensité entre les intensités élastiques calculées et mesurées pour différentes directions de \vec{Q} sont sans rapport dans ce cas. Ce résultat indique donc que la majeure partie des composantes quasi élastiques est intégrée dans l'expérience.

Sur les figures VII-6 (symbole - - -) nous avons reporté la variation de $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$ donnée par (VII-13). Sur les mêmes figures et après renormalisation, nous avons tracé la variation expérimentale de l'intensité élastique (symbole —). Nous constatons :

a) \vec{Q} le long de la direction [100] .

Il existe un désaccord important entre les variations de l'intensité élastique cohérente mesurée et calculée (fig. VII.6.a). Comme cela est montré sur la figure (VII-5.a), on constate que le long de cette direction seul le mouvement basse fréquence de réorientation de l'axe principal apporte une contribution à $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$. Ainsi le désaccord entre les intensités élastiques calculée et mesurée peut il être attribué à la présence de corrélation d'orientations entre les axes dipolaires. Ces corrélations modulent la fonction $S_{\text{coh.mono}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$. Nous verrons dans le prochain paragraphe que le calcul de M. Descamps qui prend en compte les corrélations d'origine stérique entre les axes dipolaires rend parfaitement compte de l'évolution de l'intensité élastique pour \vec{Q} le long de la direction [100].

b) \vec{Q} le long des directions [110] et [111].

Dans ces deux cas l'accord entre les variations des intensités cohérentes élastiques mesurées et calculées est plus satisfaisant. Le calcul prévoit correctement la structure de la diffusion élastique et la position de ses extremums. Ces résultats amènent plusieurs remarques :

i) La diffusion élastique cohérente le long de ces deux directions est peu sensible aux mouvements de réorientation de l'axe principal moléculaire. En effet il suffit d'observer que la variation du facteur $A_0(\vec{Q})$ fig. VII-5.b,c) ne prévoit par la variation expérimentale de la diffusion élastique cohérente.

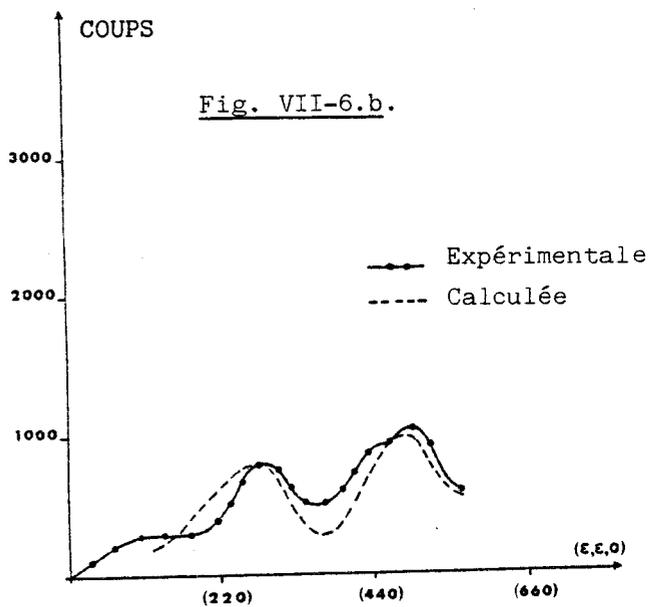
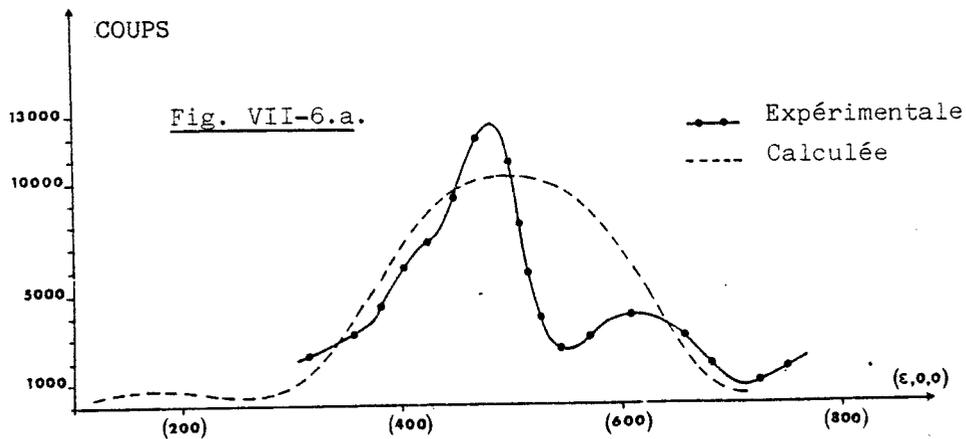
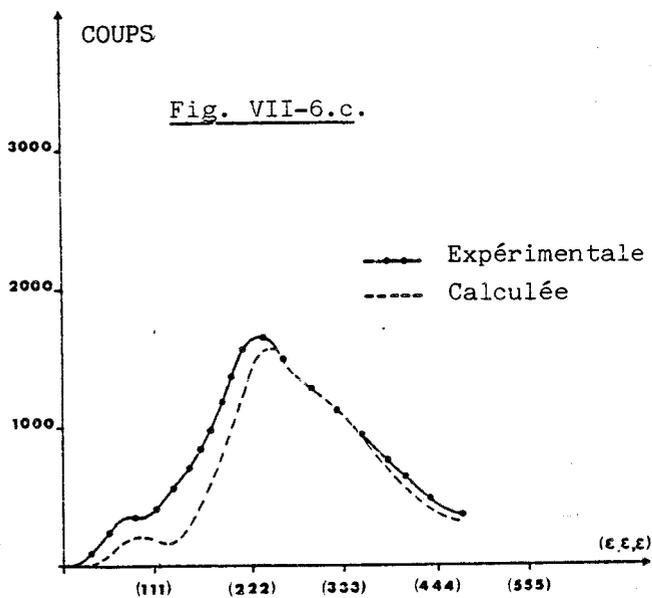


Fig. VII-6. Intensité élastique cohérente expérimentale et calcul par l'expression VII-13.



A fortiori la contribution à la diffusion des corrélations entre les axes principaux moléculaires est peu sensible pour \vec{Q} le long de ces directions.

ii) A l'inverse on peut remarquer que la part principale de la diffusion cohérente élastique peut être attribuée aux mouvements de réorientations uniaxiaux de la molécule (influence prépondérante des termes $A_1(\vec{Q})$ et $A_2(\vec{Q})$). L'accord qui existe entre les intensités élastiques calculées et mesurées signifie que les corrélations entre les orientations uniaxiales de deux molécules voisines sont de moindre importance que celles existant entre les axes dipolaires. A contrario on peut supposer que si ces corrélations existent, l'analyse de la diffusion élastique cohérente le long de ces directions permet de les observer de manière préférentielle. En particulier la modulation de l'intensité élastique cohérente autour de (440) (fig. VII-6.b) peut être relative à l'effet de ces corrélations.

iii) L'accord satisfaisant entre les intensités élastiques cohérentes mesurées et calculées confortent la validité de ce calcul. Il confirme la présence de composantes quasi élastiques dont les largeurs pourraient être mesurées en travaillant sur un trois axes à haute résolution (type IN_{12} de l'I.L.L.). Par ces mesures il serait possible d'obtenir éventuellement l'évolution de ces largeurs avec \vec{Q} et \vec{q} dans les zones de l'espace réciproque où l'effet des corrélations entre orientations uniaxiales seraient importantes.

VII - 2.b. Corrélations intermoléculaires - Calcul de la variation de la diffusion statique $S_{coh}^{RR}(\vec{Q})$ relative aux réorientations de l'axe dipolaire.

Dans un modèle de désordre statique de l'axe principal moléculaire, qui est l'hypothèse que nous avons admise dans tout ce chapitre, M. Descamps (1982) [4] a calculé la variation de la diffusion statique $S_{coh}^{RR}(\vec{Q})$ en prenant en compte les corrélations d'orientations entre les axes dipolaires et en considérant la rotation uniaxiale comme libre. Par l'analyse que nous avons développée dans le paragraphe précédent on peut espérer que ce calcul rendra compte de la variation de la diffusion élastique cohérente et plus particulièrement pour \vec{Q} le long de la direction [100].

Nous rappellerons que dans l'hypothèse de désordre statique de l'axe dipolaire, le facteur $A_0(\vec{Q})$ représente (pour $\vec{Q} // [100]$) la variation de l'écart quadratique soit :

$$A_0(\vec{Q}) = \langle F^2(\Omega, \vec{Q}) \rangle_R - |\langle F(\Omega, \vec{Q}) \rangle_R|^2 \quad (\text{VII-15})$$

l'expression de $F(\Omega, \vec{Q})$ est donnée dans le chapitre II.

Nous allons ici rappeler les éléments du calcul de M. Descamps et confronter les résultats qu'il a obtenus à nos données expérimentales.

Les seules interactions qu'il a envisagées sont celles d'origine stérique existant entre les axes dipolaires. Les énergies d'interactions sont considérées comme nulles au infinies selon que la conformation intermoléculaire envisagée est stériquement possible ou non. Un paramètre essentiel dans son calcul est la fonction de comptabilité entre deux sites voisins $\langle LL' \rangle$ qui est définie par :

$$A(S_L, S_{L'}) = 1 \quad \text{si l'état } S_L \text{ de la molécule } L \text{ est compatible avec l'état } S_{L'} \text{ de la molécule } L', \\ = 0 \quad \text{dans tout autre cas.}$$

$$A(S_L, S_{L'}) = \exp(-E_{(S_L, S_{L'})} / kT) \quad \text{où } E_{(S_L, S_{L'})} = 0 \text{ ou } \infty$$

L'approximation du calcul est du niveau "champ moyen". Elle consiste à remplacer la fonction de compatibilité réelle par sa moyenne évaluée au niveau d'approximation du champ moyen, soit :

$$A_{\langle LL' \rangle}(S_L) = \langle A(S_L, S_{L'}) \rangle_{\langle L' \rangle} = 1 - \langle \mu_{LL'} \rangle \quad (\text{VII-16})$$

la moyenne porte sur toutes les orientations au site L' , $\langle LL' \rangle$ désigne la liaison intermoléculaire LL' .

$\mu_{LL'}$ est le taux moyen d'occupation de la liaison $\langle LL' \rangle$ par la molécule L' .

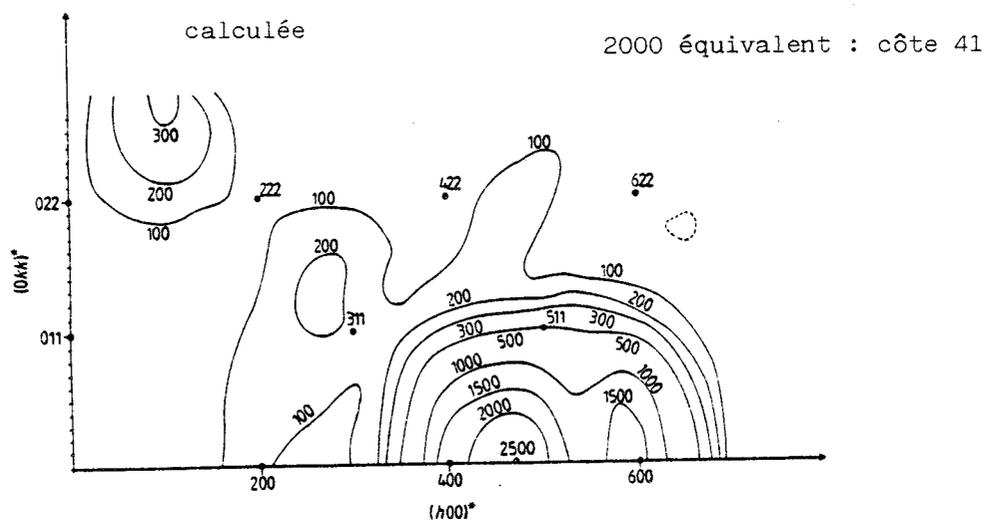
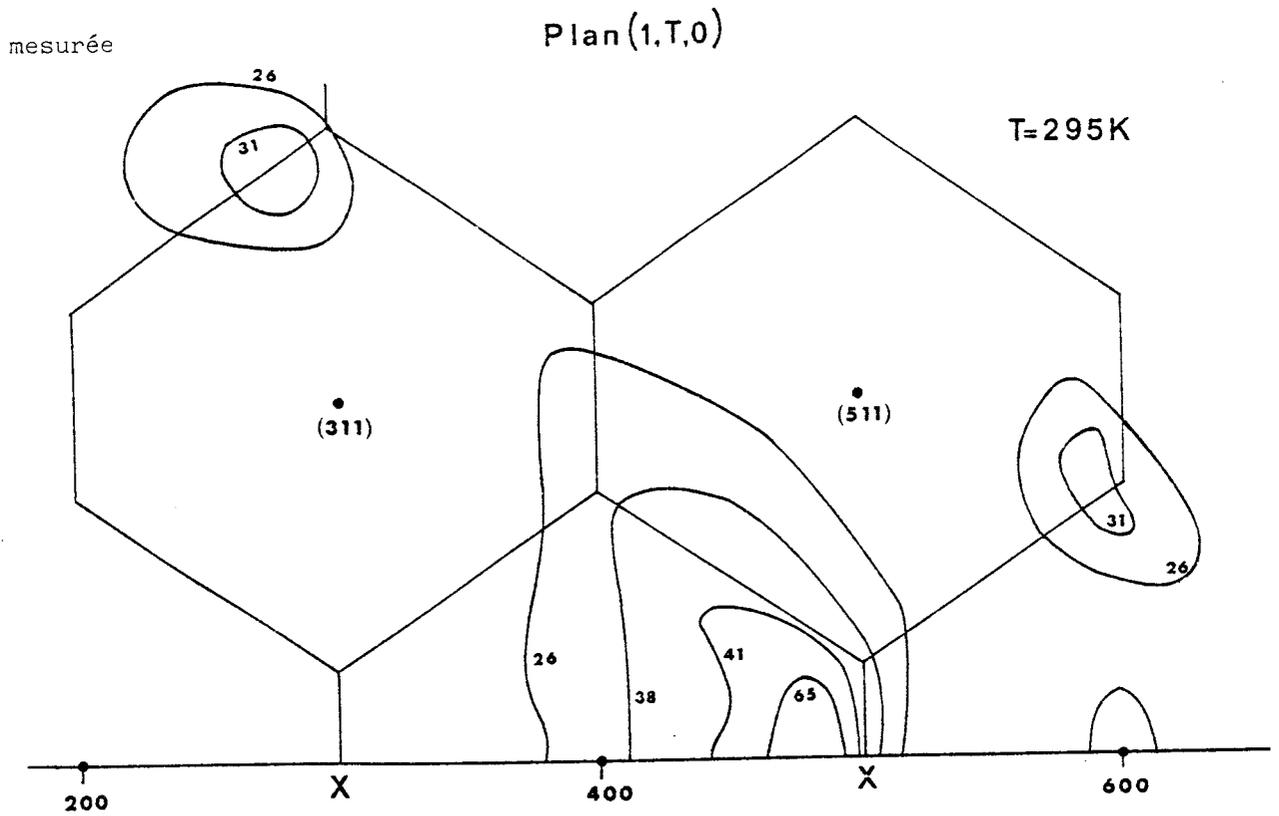
On peut alors définir une fonction de partition $Z^{C.M}$ dans une approximation de champ moyen. La dérivation du logarithme de cette fonction par rapport à une activité b_L^m de l'orientation m au site L conduit à une équation auto cohérente entre les taux d'occupation μ_L^m de l'orientation m au site L .

$$\langle \mu_L^m \rangle = (Z^{C.M})^{-1} \sum_{\{S\}} \mu_L^m \prod_{(L, L')} A(S_L S_{L'}) \prod_{(L)} (b_L)^{\mu_L^m} \quad (\text{VII-17.a})$$

$$\text{où } Z^{C.M} = \sum_{\{S\}} \prod_{LL'} A(S_L S_{L'}) \prod_{(L)} (b_L)^{\mu_L^m} \quad (\text{VII-17.b})$$

Par la suite l'expression des fluctuations du taux d'occupation $\langle \mu_L^m \rangle$ en réponse à une perturbation faible des activités conduit aux valeurs des différents éléments de la susceptibilité statique $\chi_{mn}(\vec{q})$ dans l'approximation du champ moyen.

Par cette méthode M. Descamps a calculé dans le plan $(1\bar{1}0)$ la structure de la fonction de diffusion statique $S_{\text{coh}}^{RR}(\vec{Q})$. Nous donnons sur les figures (VII-7) les variations expérimentales et calculées de cette fonction. Les cartes ont été renormées sur le comptage maximum. On note un accord assez satisfaisant dans tout le plan, les extremums de diffusion sont en général bien positionnés. Au regard des hypothèses du calcul et des remarques précédentes concernant la mise en évidence d'une manière préférentielle des corrélations entre les axes dipolaires pour une direction d'analyse \vec{Q} le long de $[100]$, nous avons tout particulièrement analysé le résultat du calcul le long de cette direction. On observe un accord assez remarquable entre l'intensité élastique cohérente mesurée et calculée ; en particulier quant à la position des deux maximums à $\vec{Q} = (4.85, 0, 0)$ et $\vec{Q} = (6, 0, 0)$ ainsi que la présence d'un épaulement (lié aux corrélations entre deuxième voisins) autour de $\vec{Q} = (4.7, 0, 0)$. (fig. VII-8, symbole ---).



RHS
LILLE

Fig. VII-7. Cartes d'intensité élastique cohérente à température ambiante : mesurées et calculées (paragraphe VII-2.b).

Nous noterons que si la prise en compte de ces corrélations est indispensable pour rendre compte des données expérimentales, celles-ci n'ont pour effet que de moduler faiblement la diffusion $S_{\text{coh. mono.}}^{\text{RR}}(\vec{Q})$ non corrélées (fig. VII-8, symbole ...). Cette modulation ne dépassant pas 40 % en valeur relative.

Le 1 - Cyanoadamantane est donc dans son comportement très différent du cas du CBr_4 (More 1982) [3] où la prise en compte des corrélations intermoléculaires explique la diffusion très intense et fortement localisée observée autour de $(2.1, 2.1, 0)$. Dans ce cas la modulation par rapport à la diffusion non corrélée est de 500 %. Ce résultat est à rapprocher du "nombre effectif" d'orientations permises qui est de (0.352×6) dans CBr_4 (Coulon, 1981) [6] et de (0.61×6) dans le 1 - Cyanoadamantane (Descamps 1982) [2] ce qui indique une plus forte répulsion d'origine stérique donc d'avantage de corrélations de ce type dans le tétra-bromure de carbone.

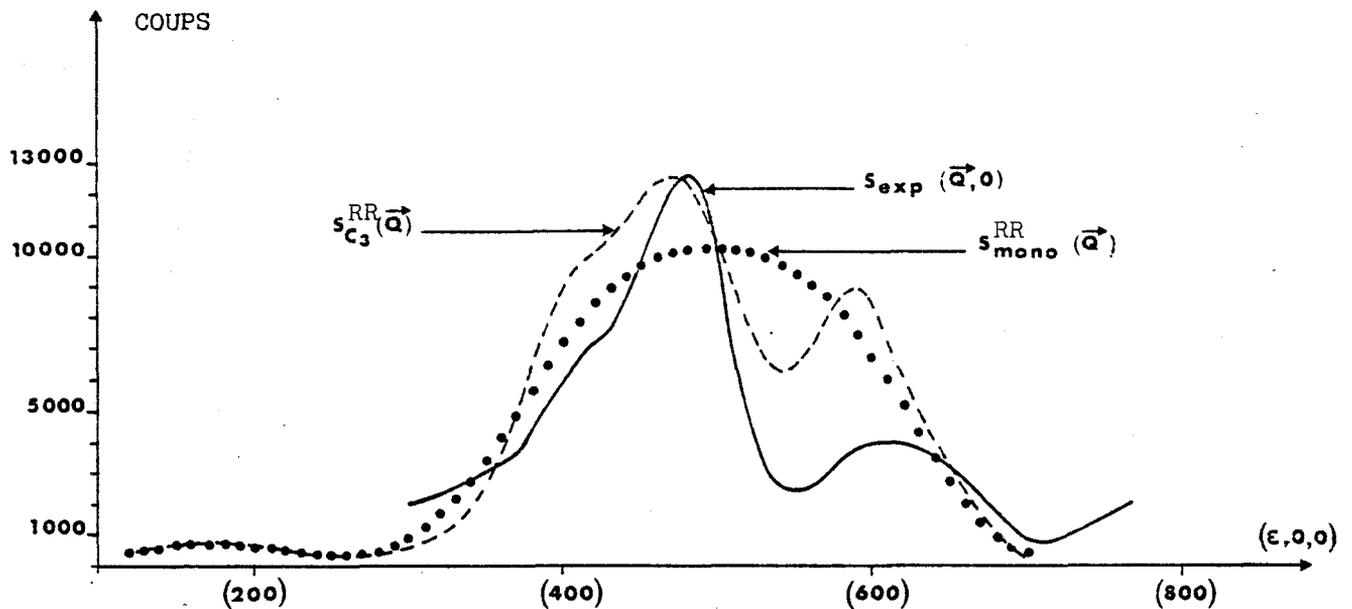


Fig. VII-8. Variation de la diffusion élastique le long de la direction de l'axe 4.

VII - 2.c. Développement en fonctions adaptées à la symétrie de la fonction de diffusion cohérente monomoléculaire
 $S_{\text{coh. mono}}^{\text{RR. inél.}}(\vec{Q}, \nu)$

Dans le chapitre précédent nous avons développé la fonction de diffusion liée aux rotations moléculaires à l'aide des fonctions "rotateurs", fonctions adaptées à la symétrie du site et de la molécule. Cette écriture à plusieurs avantages :

- elle fait apparaître directement les symétries des modes qui interfèrent dans la fonction de diffusion,
- elle permet de traiter par une théorie unifiée les réorientations et les librations des molécules. (on développe $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$ autour des orientations d'équilibre),
- l'expression des susceptibilités dynamiques relatives aux fluctuations de ces fonctions sont connues (Michel et coll. 1978) [6].

Ainsi du développement (VI-12), on peut extraire le terme monomoléculaire :

$$S_{\text{coh. mono}}^{\text{RR. inél.}}(\vec{Q}, \nu) = \frac{\eta}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i 2\pi \nu t} dt \begin{pmatrix} \sum_{\ell_1 \ell_2} \mathcal{F}_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1' \lambda_2'}(\vec{Q}) \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_1' \lambda_2' \end{pmatrix} < (U_{\ell_1}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\Omega(t)) - A_{\ell_1}^{\lambda_1^0 \lambda_1^0}) (U_{\ell_2}^{\lambda_2 \lambda_2'}(\Omega(0)) - A_{\ell_2}^{\lambda_2^0 \lambda_2^0}) > \quad (\text{VII-18})$$

Pour le processus monomoléculaire il existe un certain nombre de règles de sélection supplémentaires, par rapport à celles qui ont été indiquées dans le chapitre précédent (Pick, Yvinec, 1980) [7]. En particulier la fonction de corrélation de deux fonctions rotateurs s'annule si elle met en jeu deux représentations différentes ou deux fonctions de bases différentes d'une même représentation.

Dans la suite de ce paragraphe, la fonction de corrélation de (VII-18) s'écrira :

$$C_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}}(t) = \langle (U_{\ell_1}^{\lambda_1 \lambda_1^{\circ}}(\Omega(t)) - A_{\ell_1}^{\lambda_1 \lambda_1^{\circ}}) (U_{\ell_2}^{\lambda_2 \lambda_2^{\circ}}(\Omega(0)) - A_{\ell_2}^{\lambda_2 \lambda_2^{\circ}}) \rangle \quad (\text{VII-19})$$

avec la restriction suivante sur les indices $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_1^{\circ}, \lambda_2^{\circ}$

$$\lambda_1 = (\Gamma_1 = \Gamma, n_1 = n, \mu_1) \quad \lambda_2 = (\Gamma_2 = \Gamma, n_2 = n, \mu_2)$$

$$\lambda_1^{\circ} = (\Gamma_1 = A_1, n_1 = 1, \mu_1^{\circ}) \quad \lambda_2^{\circ} = (\Gamma_2 = A_1, n_2 = 1, \mu_2^{\circ})$$

Conformément à VI-13, le facteur $F_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}}(\vec{Q})$ peut se décomposer en un produit de deux termes :

le premier de ces termes est le facteur de structure moléculaire qui ne dépend que du module de $|\vec{Q}|$.

$$F_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}}(|\vec{Q}|) = 4 \pi^2 \sum_{(k, k')} (+i)^{\ell_1} (+i)^{\ell_2} b_k b_{k'}^* j_{\ell_1}(Q d_k) j_{\ell_2}(Q d_{k'}) M_{\ell_1}^{\lambda_1^{\circ}}(\theta_k, \phi_k) M_{\ell_2}^{\lambda_2^{\circ}}(\theta_{k'}, \phi_{k'}) \quad (\text{VII-20})$$

La dépendance en $|\vec{Q}|$ intervient essentiellement au travers des fonctions de Bessel sphériques - Les formes de quelques uns de ces facteurs pour le 1 - Cyanoadamantane sont représentées sur les figures (VII-9).

Le deuxième de ces termes ne dépend que de la symétrie du réseau et de la direction \vec{Q} d'analyse de la diffusion.

$$G_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2}(\vec{Q}/|\vec{Q}|) = \sum_n S_{\ell_1}^{\lambda_1(n)}(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) S_{\ell_2}^{\lambda_2(n)*}(\theta_{\vec{Q}}, \phi_{\vec{Q}}) \quad (\text{VII-21})$$

Nous donnons quelques valeurs particulières de ce coefficient dans le tableau suivant.

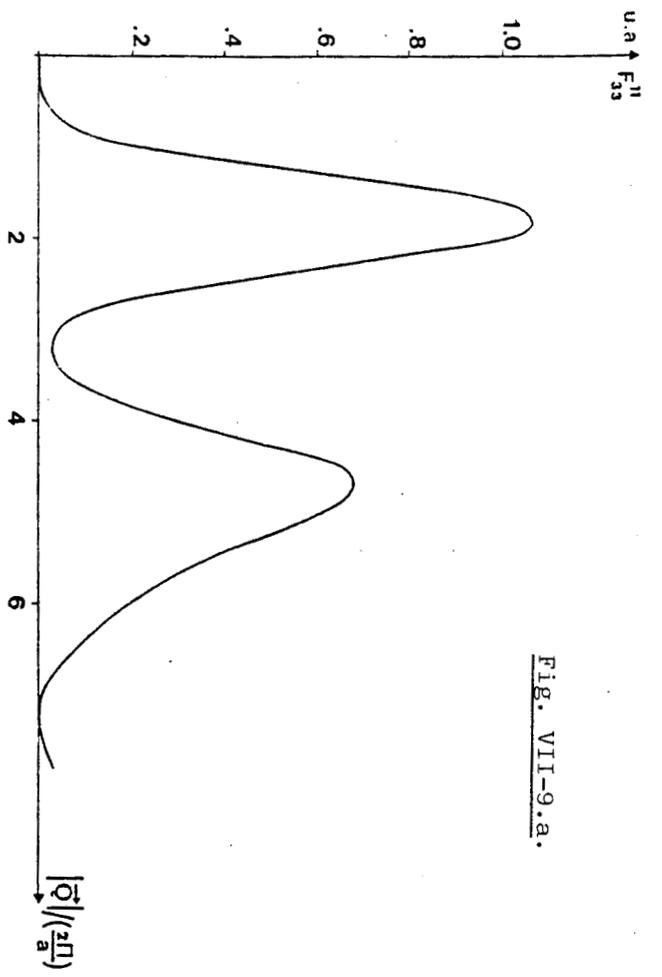


Fig. VII-9.a.

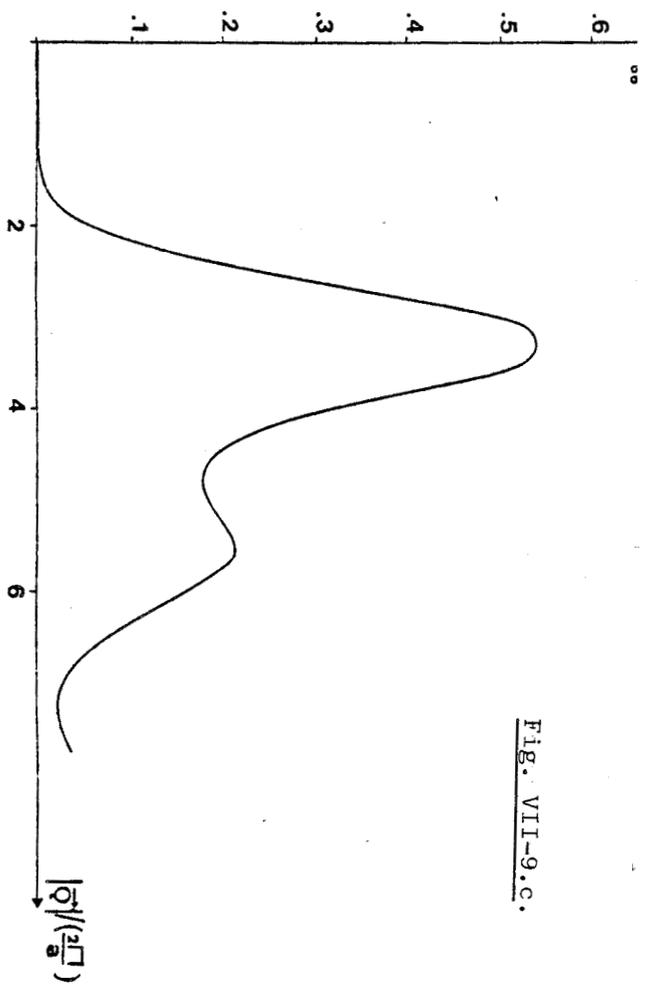


Fig. VII-9.c.

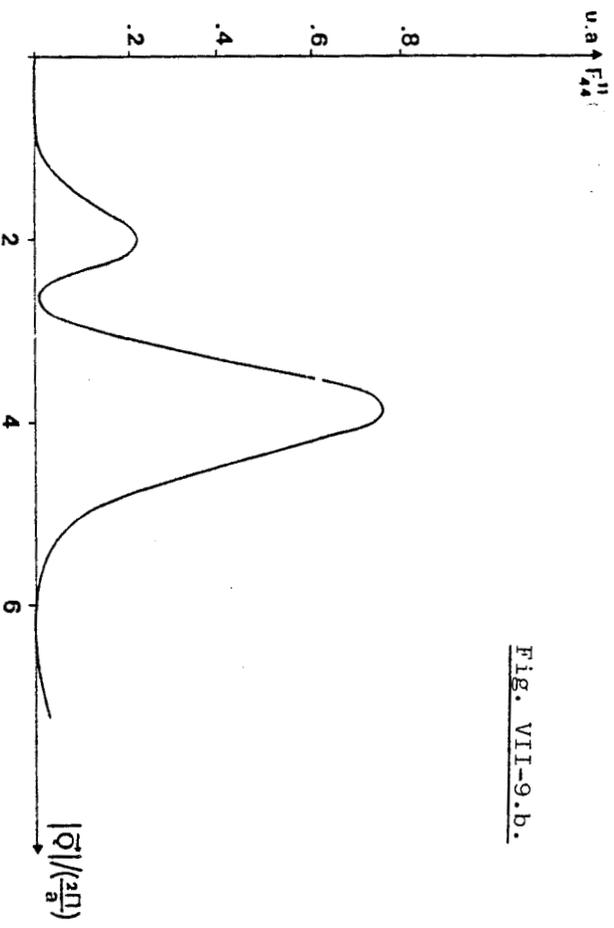


Fig. VII-9.b.

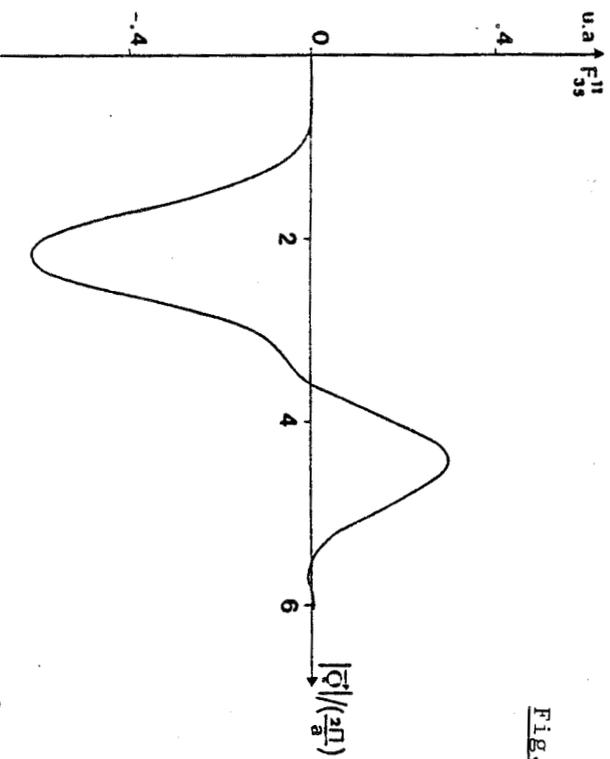


Fig. VII-9.d.

	$\vec{Q} // \underline{\text{axe 3}}$ du cristal			
$l_1 = 4$	$A_{1g} \rightarrow 2.3333$	$E_g \rightarrow 0$	$F_{2g} \rightarrow 6.6666$	$F_{1g} \rightarrow 0 ; \Gamma$
$l_2 = 4$				
	$\vec{Q} // \underline{\text{axe 4}}$ du cristal			
$l_1 = 4$	$A_{1g} \rightarrow 5.25$	$E_g \rightarrow 3.75$	$F_{2g} \rightarrow 0$	$F_{1g} \rightarrow 0 ; \Gamma$
$l_2 = 4$				
	$\vec{Q} // \underline{\text{axe 2}}$ du cristal			
$l_1 = 4$	$A_{1g} \rightarrow .3281$	$E_g \rightarrow 5.8593$	$F_{2g} \rightarrow 2.8125$	$F_{1g} \rightarrow 0 ; \Gamma$
$l_2 = 4$				

L'avantage de la formulation précédente est de mettre en évidence le fait qu'en jouant au cours des expériences sur le choix du vecteur de diffusion \vec{Q} , en module et direction, on peut privilégier certaines fonctions de corrélations, celles-ci pouvant être de part les symétries des fonctions rotateurs qu'elles mettent un jeu plus sensible à tel type de rotation plutôt qu'à tel autre.

En particulier nous savons que du fait de la symétrie ternaire de la molécule de 1 - Cyanoadamantane (C_{3v}), il existe suivant la valeur l ($l \geq 4$) deux types de fonction "rotateur".

a) un "rotateur" $U_l^{\lambda 1}(\Omega)$ qui ne rend compte que des réorientations de l'axe principal moléculaire.

b) un rotateur $U_l^{\lambda \lambda} \neq 1(\Omega)$ faisant intervenir la réorientation uniaxiale.

Ainsi l'anisotropie moléculaire du 1 - Cyanoadamantane constitue un avantage supplémentaire de cette étude puisqu'elle permet d'analyser

suivant les symétries mises en jeu la rotation de l'axe dipolaire ou la réorientation uniaxiale et cela en balayant l'espace \vec{Q} .

Malheureusement, comme cela a déjà été indiqué dans le chapitre II, la forte localisation de l'axe dipolaire le long des direction [100] oblige à développer la fonction de diffusion à des ordres élevés en ℓ . Ainsi pour tout vecteur de diffusion \vec{Q} , il existe un grand nombre de fonctions de corrélation dans l'expression de la diffusion.

Aussi pour simplifier notre problème nous nous sommes restreints aux fonctions de corrélation qui ne font intervenir que les rotateurs $U_{\ell}^{\lambda_1}(\Omega)$. De ce fait nous avons limité notre analyse à la direction [100]. Dans ce cas

$$C_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, 11}(\nu) = C_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, 11} \cdot \delta(\nu) \quad (\text{VII-22})$$

$$\text{où } C_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, 11} = \int_{\Omega} P_0(\Omega) (U_{\ell_1}^{\lambda_1 1}(\Omega) - A_{\ell_1}^{\lambda_1 1}) (U_{\ell_2}^{\lambda_2 1}(\Omega) - A_{\ell_2}^{\lambda_2 1})^* d\Omega \quad (\text{VII-23})$$

Soit à partir du développement de la probabilité d'orientation (chapitre II,

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \left(1 + \sum_{\ell_3} A_{\ell_3}^{\lambda_3 1} U_{\ell_3}^{\lambda_3 1}(\Omega) (2\ell_3 + 1) \right) \quad (\text{VII-24})$$

On montre que :

$$C_{\ell_1 \ell_2}^{\lambda_1 \lambda_2, 11} = \sum_{\ell_3} C_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \quad (\text{VII-25-a})$$

avec

$$C_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} = \frac{(2\ell_3 + 1)}{8\pi^2} A_{\ell_3}^{\lambda_3 1} \int_{\Omega} U_{\ell_1}^{\lambda_1 1}(\Omega) U_{\ell_2}^{\lambda_2 1}(\Omega) U_{\ell_3}^{\lambda_3 1}(\Omega)^* d\Omega \quad (\text{VII-25.b})$$

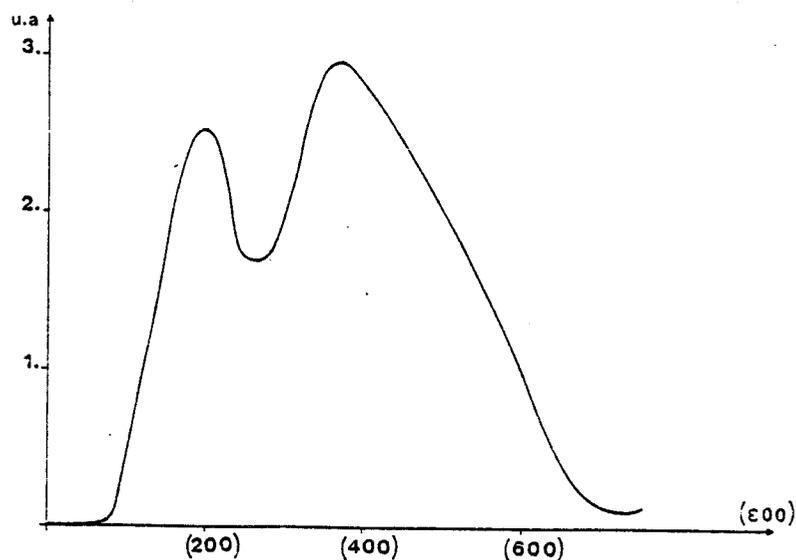
Le calcul de ces coefficients est fastidieux mais relativement aisé ; on est aidé par les règles de sélection données par Rose (1957) [8] en ce qui concerne l'intégrale du produit de trois matrices de Wigner et qu'on peut transposer ici à l'intégrale du produit de trois fonctions rotateurs. Ces coefficients ont été tabulés pour les valeurs de l_1 et l_2 telles que $|l_1 + l_2| \leq 12$ ($l_3^{\max} = 12$).

Il nous est alors possible d'évaluer la fonction de diffusion $S_{\text{coh.mono.}}^{\text{RR.inél.}}(\vec{Q}, \nu=0)$ relative à la réorientation du dipole $C \equiv N$.

Un des résultats de ce calcul est reporté sur la figure (VII-10) et il illustre clairement la difficulté de l'application de la formulation VII-18 au 1 - Cyanoadamantane. En effet en ne considérant que trois contributions

$$l_1, l_2 = 3 \qquad l_1, l_2 = 4 \qquad l_1, l_2 = 6$$

On observe un désaccord important entre les variations expérimentales et calculées. En effet si les positions des maximums sont correctement précisées, les valeurs relatives des deux composantes sont sans rapport avec l'expérience. L'intensité de la composante centrée autour $\vec{Q} = (2, 0, 0)$ est fortement atténuée si l'on introduit les contributions (négatives) relatives aux termes mixtes du type $l_1, l_2 = 1,3$, $l_1, l_2 = 3,5$ etc (fig. VII-9.d).



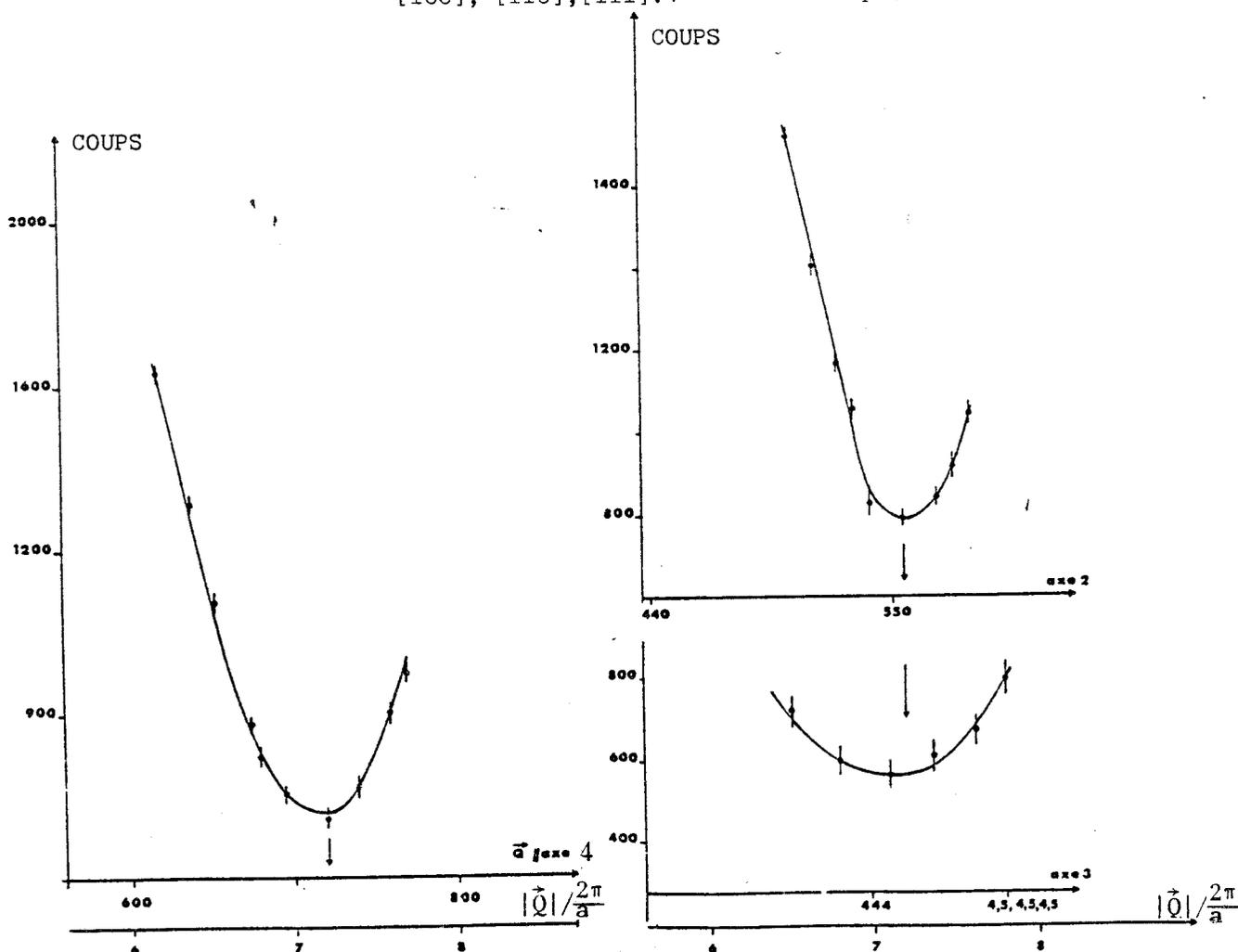
En prenant en compte toutes ces contributions on retrouve la structure de la diffusion donnée par $A_0(\vec{Q})$ (fig. VII-8, symbole - - -) par le modèle de saut, ce qui est normal puisqu'on s'est placé dans ce cas au même niveau d'approximation.

Le développement indique en outre les symétries des modes mis en jeu pour \vec{Q} le long de la direction $[100]$.

a) les contributions pour lesquelles l_1 et l_2 sont pairs correspondent aux symétries A_{1g} et E_g .

b) celles pour lesquelles l_1 et l_2 sont impairs correspondent à la symétrie F_{1u} .

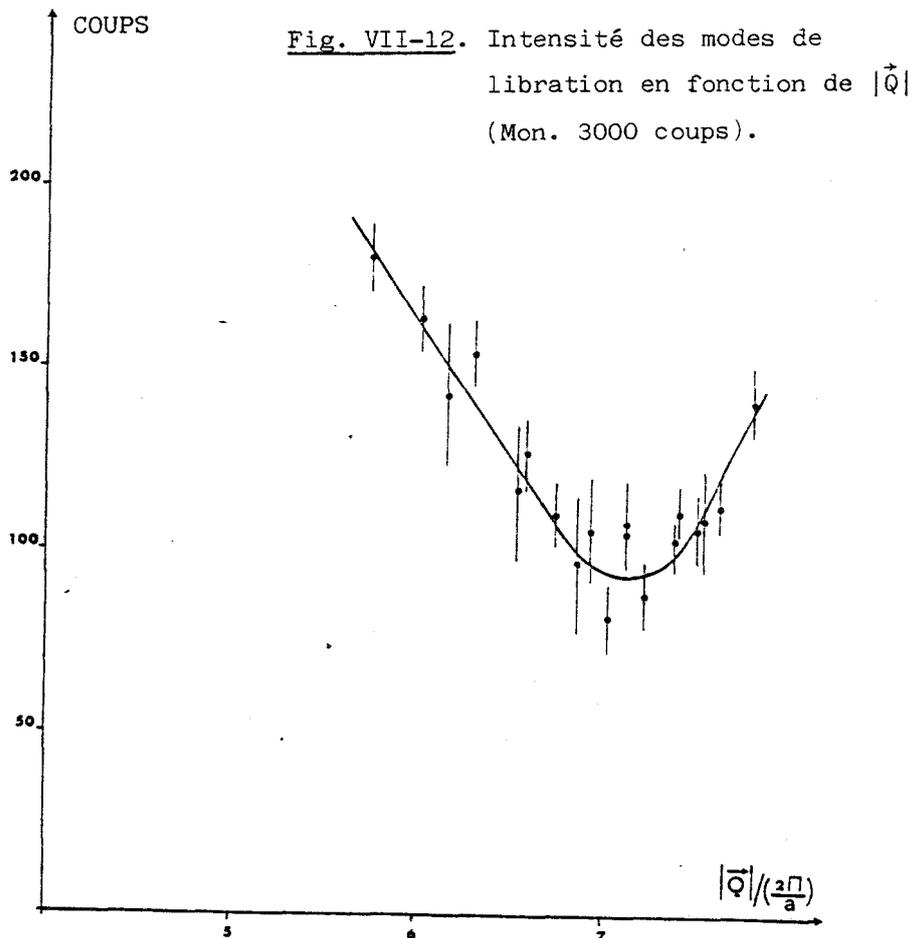
Fig. VII-11. Intensité élastique cohérente le long des directions $[100]$, $[110]$, $[111]$. (Mon. 3000 coups)



La variation des différents facteurs de structure moléculaire $F_{\lambda_1^0 \lambda_2^0}(\vec{Q})$ (fig. VII-9) indique quelque soit ces facteurs, y compris ceux faisant intervenir la réorientation uniaxiale, un minimum au voisinage de $|\vec{Q}| = \frac{2\pi}{a}$ 7.2.

Ce résultat est vérifié expérimentalement comme cela est montré sur les figures VII-11 où nous avons reporté pour \vec{Q} le long des trois directions principales, la variation expérimentale de l'intensité élastique cohérente.

Note : La diffusion relative aux modes de libration pouvant être écrite à partir des mêmes fonctions de corrélations "rotateur-rotateur" que celles prises en compte pour traduire la réorientation de l'axe dipolaire, il n'est pas étonnant d'observer sur la figure VII-12, sur laquelle nous avons reporté l'intensité du mode de libration observée pour différentes directions de \vec{Q} , que cette intensité présentent également un minimum au voisinage de $|\vec{Q}| \sim \frac{2\pi}{a}$ 7.2.



VII - 3. Conclusion

Les différents modèles que nous avons analysés permettent de rendre compte de la variation expérimentale de la diffusion cohérente élastique dans l'espace \vec{Q} . Nous avons confirmé la présence de composantes quasi élastiques relatives aux réorientations uniaxiales dans la fonction de diffusion. D'autre part, nous avons mis en évidence la présence de corrélations d'orientation entre les axes C_3 moléculaires qui expliquent la structure de la diffusion élastique pour \vec{Q} le long de la direction [100]. Même si sa mise en oeuvre est délicate dans le cas du Cyanoadamantane compte tenu de la forte localisation de l'axe C_3 , il nous a semblé intéressant d'introduire dans le calcul de la fonction $S^{RR}(\vec{Q}, \nu)$ le développement en fonctions adaptées à la symétrie. Celui-ci met clairement en évidence les symétries des modes mis en jeu et autorise grâce à l'effet du facteur de structure la discrimination de certains de ces modes en balayant l'espace \vec{Q} . Un point positif de ce développement a été de prévoir pour un module de \vec{Q} de l'ordre de $(7.a^*)$ un minimum à la fois du pic élastique et de la bande de libration. Cette méthode doit s'avérer plus performante dans des phases plastiques dans lesquelles le désordre moléculaire est plus prononcé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- 1 - Amoureux J.P., Castelain M., Benada M.D., Bée M., Sauvajol J.L., 1983, J. Physique (accepté pour publication)
- 2 - Bée M., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 3 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 4 - Descamps M., 1982, J. of Physics C2: Solid State Phys. 15, 7265-7282.
- 5 - Coulon G., 1981, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 6 - Michel K.K. et Naudts J., 1978, J. Chem. Phys. 68, 216.
- 7 - Pick R.M. et Yvinec M., 1980, J. Phys. 41, 1053-1065.
- 8 - Rose M.E., 1957, Elementary theory of angular momentum, John Wiley, N.Y.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

CHAPITRE VIII : CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des phases "plastiques" de composés moléculaires. Par rapport aux différents exemples déjà examinés au laboratoire tel l'adamantane (Damien, 1978) [1] et le Tétrabromure de carbone (More, 1982) [2], l'intérêt de ce travail a été d'introduire une anisotropie dans la symétrie moléculaire (symétrie ternaire), son objectif étant d'examiner l'influence de cette anisotropie sur les réorientations des molécules. Dans cette optique nous avons obtenu un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les phases "plastiques" de deux composés de symétrie ternaire : le 1 - Cyanoadamantane et le Bicyclo (222) octane.

Certains de ces résultats ont pu être interprétés quantitativement dans ce travail, ce qui a permis de définir dans chaque cas les "bons modèles" de désordre. D'autres ne l'ont été que qualitativement et leurs compréhensions quantitatives constituent un prolongement souhaitable du présent travail.

Au titre des premiers nous indiquerons les affinements des structures cristallographiques. Les orientations de probabilité maximale ont été déterminées, de même que la forme de cette probabilité $P_0(\Omega)$ dans l'espace direct. Ces résultats suggèrent d'assimiler le désordre d'orientation de l'axe C_3 moléculaire du 1 - Cyanoadamantane à un désordre de Frenkel ; celui du Bicyclo (222) octane est mieux traduit par un développement de $P_0(\Omega)$ en fonctions "rotateurs" adaptées à la symétrie. La "délocalisation" du Bicyclo (222) octane est confirmée par la convergence qui existe à haute température entre les profils des spectres de diffusion incohérente neutronique mesurés et calculés par un modèle de diffusion rotationnelle isotrope.

A plus basse température, un modèle de saut à deux temps caractéristiques τ_{C_4} et τ_{M_6} rend mieux compte des largeurs observées. Les variations de ces deux temps en fonction de la température suivent une loi d'Arrhénius.



Les spectres de diffusion Raman relatifs aux vibrations intramoléculaires s'interprètent d'une manière cohérente à partir des données précédentes.

D'une part les rapports des intensités intégrées de certains modes de symétrie fournissent une détermination du coefficient A_4^{11} de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ en accord avec les données cristallographiques. D'autre part nous avons développé un calcul original qui permet, par une analyse des profils des raies Raman, d'obtenir les différents temps de relaxation traduisant les réorientations moléculaires dans un modèle de saut.

Les mesures de diffusion Raman de basse fréquence (mouvement des molécules rigides) fournissent dans les deux cas étudiés, d'intéressantes données permettant l'étude de la dynamique des rotations moléculaires (réorientations et librations). Le développement de l'intensité Raman en fonctions de corrélation "rotateur - rotateur" permet suivant les cas de séparer les contributions relatives aux réorientations de celles liées aux librations (1 - Cyanoadamantane) ou de traiter globalement la dynamique des rotations moléculaires. Le spectre Raman de basse fréquence du 1 - Cyanoadamantane présente, en accord avec des arguments de symétrie relatifs aux orientations d'équilibre des molécules, une bande inélastique que l'on a attribuée à la densité d'état des modes de libration. Cette bande qui représente l'enveloppe des fréquences mises en jeu par les différents environnements locaux d'une molécule reflète de fait cette symétrie locale qui se révèle voisine de la structure de la phase basse température du 1 - Cyanoadamantane. Le profil de cette bande (fréquence et largeur) a été confirmé à partir des mesures de diffusion cohérente neutronique. Celles-ci ont en outre affirmées le caractère localisé de ces librations.

Enfin la contribution principale de la diffusion "élastique" cohérente neutronique est à relier aux réorientations de basse fréquence de l'axe C_3 moléculaire du 1 - Cyanoadamantane. Sa variation en \vec{Q} a été interprétée à l'aide de différents modèles. L'influence des corrélations d'orientation entre les axes C_3 moléculaires a été évaluée (intensité de la diffusion élastique pour \vec{Q} le long de $\langle 100 \rangle$).

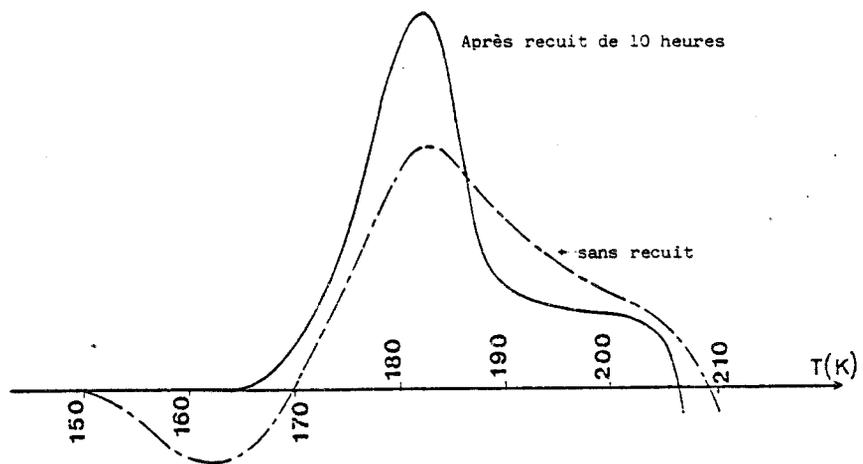
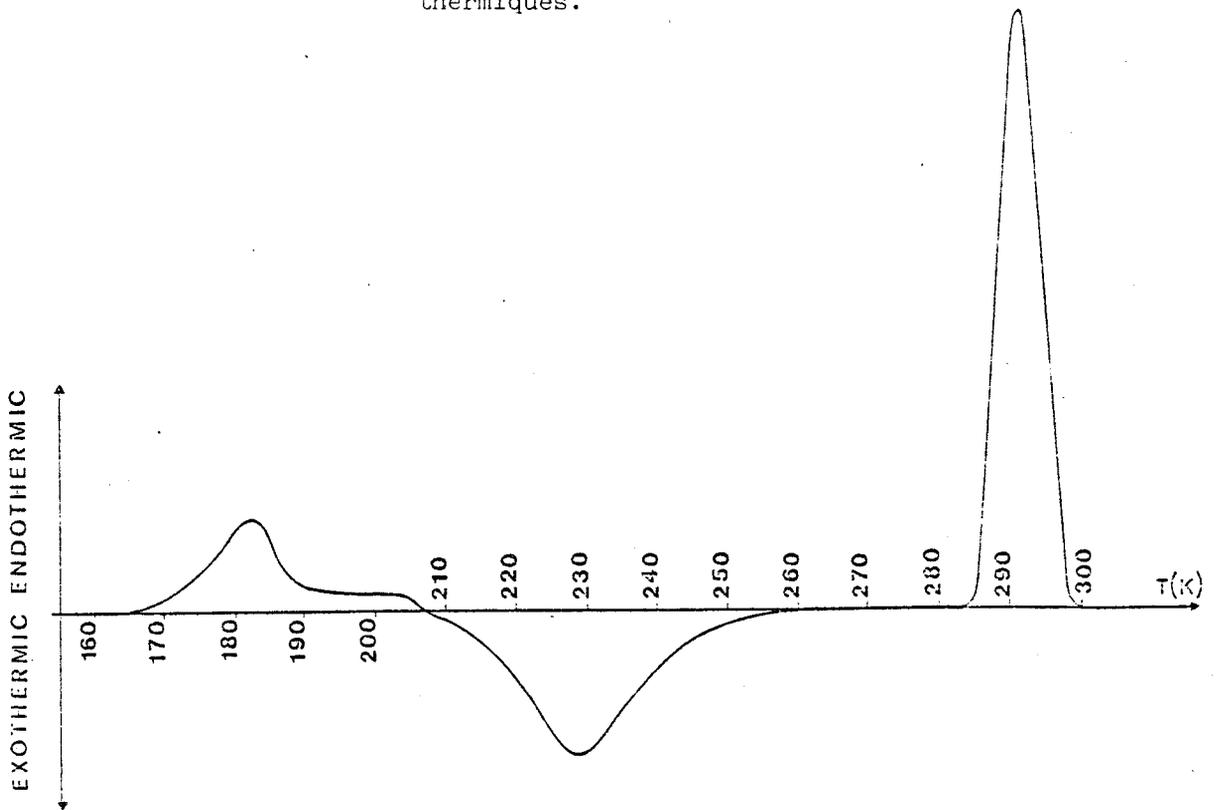
Par contre la dynamique des mouvements de translation et de libration aussi bien du 1 - Cyanoadamantane que du Bicyclo (222) octane n'a pu être décrite que qualitativement. L'ajustement des courbes de dispersion des modes acoustiques par rapport à la dynamique du cristal moyen a montré ses limites et il n'a permis que d'extraire la valeur des constantes élastiques du 1 - Cyanoadamantane. De même le profil de la bande de libration n'a pu être décrit que qualitativement. Ainsi une extension du présent travail doit s'orienter dans deux directions :

- Expérimentalement par l'étude des phases basses températures de ces deux composés. La structure de la phase basse température du 1 - Cyanoadamantane est connue dès à présent, (Foulon, Sauvajol, Muller ; 1983) [3]. C'est une structure monoclinique ordonnée, groupe spatial (2 c/m, avec quatre molécules par maille élémentaire. Le caractère ordonné de cette phase, y compris en ce qui concerne les orientations uniaxiales, a été confirmé récemment par des mesures de diffusion incohérente neutronique (Amoureux ; 1982) [4]. Des mesures de diffusion Raman sur des monocristaux fabriqués en basse température sont en cours au laboratoire. Elles doivent permettre d'observer l'évolution avec la température des fréquences et des largeurs des modes de réseau et donc par continuité de reconstruire à l'approche de la transition la bande relative à l'enveloppe de ces modes. Une étude semblable est plus délicate expérimentalement sur le cas du Bicyclo (222) octane ($T_t \simeq 164$ K). Toutefois, en accord avec des remarques données en introduction de ce mémoire, il semble qu'un bon moyen d'obtenir des données sur la phase basse température consiste à étudier un composé de la même famille, la Triéthylendiamine, dont la deutériation est en cours d'achèvement au laboratoire.

- Théoriquement par la mise en oeuvre de modèles dynamiques plus adéquats que ceux décrits ici. Ils pourront s'appuyer sur le grand nombre de données expérimentales qui ont été présentées dans cet exposé. Une simulation du désordre à l'ordinateur paraît une démarche possible ; de même le caractère localisé des librations amène à considérer l'adaptation à ce type de problème des techniques de calcul propres aux modes d'impuretés.

Enfin pour clore cet exposé, il nous faut dire un mot de l'aspect original que constitue l'étude de la "phase vitreuse" mise en évidence dans le 1 - Cyanoadamantane (Sauvajol et coll. ; 1982, Foulon et coll. 1983) [5].

Fig. VIII-1. Courbes d'analyse enthalpique différentielle du 1 - Cyanoadamantane pour différents traitements thermiques.



SNS
LILLE

Cette phase correspond en fonction de différents traitements thermiques, (fig. VIII-1), au gel des orientations moléculaires en dessous de $T_g \simeq 170$ K. A l'opposé des verres classiques on se trouve dans un système dans lequel la notion de réseau cristallin garde tout son sens, d'où le nom paradoxal donné par Seki et ses collaborateurs (1968) [6] à ce type de phase : "cristal vitreux" (Glassy crystal phase). Ils ont observé ce même type de phase sur un autre composé plastique : le Cyclohexanol pour lequel et pour de multiples raisons (plusieurs conformations moléculaires, deux phases basse température, aucunes connaissances affinées des structures de ces différentes phases), ce type d'étude se révèle délicat. Dans le cas du 1 - Cyanoadamantane, compte tenu de la connaissance précise des structures des différentes phases et de la dynamique des mouvements moléculaires, il est permis d'envisager une description microscopique de cette nouvelle phase en se concentrant sélectivement sur les degrés d'orientation moléculaires. L'ensemble de cette étude constitue un prolongement original et attractif du présent travail.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

- 1 - Damien J.C., 1978, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 2 - More M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- 3 - Foulon M., Sauvajol J.L., Muller M., (doit être publiée).
- 4 - Amoureux J.P., (communication privée).
- 5a - Sauvajol J.L., Foulon M., Amoureux J.P., Lefebvre J et Descamps M.,
1982, Congrès International sur les solides non cristallins (Montpellier
Juin 1982), publié dans le complément C du Journal de Physique.
- 5b - Foulon M., Amoureux J.P., Sauvajol J.L., Lefebvre J. et Descamps M.,
1982, J. Phys. C (accepté).
- 6 - Adachi K., Suga S. et Seki S., 1968, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1073-1087.



TITRE : CYANOADAMANTANE - BICYCLO OCTANE : DEUX EXEMPLES DE PHASE PLASTIQUE
DE MOLECULES A SYMETRIE TERNAIRE.

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des phases plastiques des composés moléculaires ; son originalité résulte dans l'introduction d'une anisotropie moléculaire (symétrie ternaire) par rapport à la symétrie tétraédrique habituelle.

Le désordre de ces phases plastiques a été étudié à partir d'expériences de diffusion incohérente des neutrons froids de diffusion Raman et de diffusion cohérente des neutrons thermiques. Le traitement de ces données à partir de plusieurs modèles de désordre (essentiellement modèle de saut à deux mouvements distincts, développement des probabilités d'orientation en fonctions adaptées à la symétrie) a permis d'interpréter ces résultats avec l'utilisation d'un formalisme identique qui a permis de les comparer sans ambiguïté entre eux.

Dans ce sens les mesures du coefficient A_{11}^{II} de la probabilité d'orientation du cyanoadamantane et du temps de relaxation τ_{C_1} du Bicyclo octane s'interprètent d'une manière cohérente à partir des résultats de diffraction λ et de diffusion incohérente neutronique. Le spectre basse fréquence Raman du Cyanoadamantane se caractérise par la présence d'une bande de libration pour une symétrie F_{2g} . On montre que la structure de cette bande est relative aux différents environnements locaux d'une molécule. Ce résultat est confirmé par les mesures de diffusion cohérente neutronique, qui indique en outre une dispersion quasi nulle de la fréquence moyenne de cette libration, ce qui confère à celle-ci un caractère localisé. La composante centrale qui est observée dans ces dernières expériences est connectée à la diffusion statique $S(Q)$ relative aux réorientations du dipole et autour du dipole. L'étude de cette fonction dans différents plans de diffusion met en lumière la présence de corrélation d'origine stérique entre les axes dipolaires qui se manifeste pour $Q_{\parallel}(100)$. Ce travail ouvre enfin une perspective sur l'étude d'une phase d'un type nouveau : phase "cristal vitreux" correspondant probablement à basse température au gel des orientations moléculaires sur un réseau qui en moyenne reste $Fm\bar{3}m$.

MOTS CLES : Phase plastique - symétrie ternaire - diffusion Raman -
diffusions cohérente et incohérente neutroniques -
cristal vitreux.
