

N° d'ordre : 1206

50376
1984
197

50376.
1984.
197.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

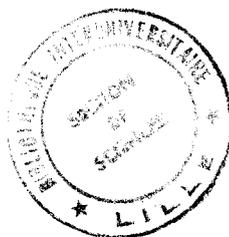
DOCTEUR DE 3ème CYCLE

Mention : Sciences des Matériaux

par

Patrick DEROLLEZ

LE SUCCINONITRILE : UN CAS DE MOLECULE DEFORMABLE DANS L'ETUDE D'UN CRISTAL A DESORDRE ORIENTATIONNEL



Soutenu le 13 novembre 1984 devant la Commission d'Examen

R. FOURET Professeur à l'Université de Lille I
J. LEFEBVRE Maître-Assistant à l'Université de Lille I
M. DESCAMPS Maître-Assistant à l'Université de Lille I
H. FONTAINE Professeur à l'Université de Lille I
H. GRIMM Senior Scientist, K.F.A., Jülich
W. PRESS Senior Scientist, I.L.L., Grenoble

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

A mes parents,

A ma femme.

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. (U.A.801), que dirige Monsieur le Professeur FOURET.

Je remercie Monsieur FOURET de m'avoir accepté dans son laboratoire. Il a porté un intérêt constant à ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jacques LEFEBVRE qui m'a transmis une partie de ses connaissances avec disponibilité. Il m'a fait profiter de sa grande compétence et son aide efficace a été indispensable dans la conduite de ce travail.

Je suis très honoré de compter parmi les membres du jury Monsieur PRESS, Senior-Scientist à l'I.L.L. de Grenoble et Monsieur GRIMM, Senior-Scientist au K.F.A. de Jülich. Ils ont activement participé aux expériences de diffusion neutronique. Je les remercie vivement pour leur aimable collaboration à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur FONTAINE de me faire l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir bien voulu examiner ce mémoire. Son travail important effectué sur le succinonitrile a été primordial pour poursuivre l'étude de ce composé.

Monsieur Marc DESCAMPS m'a initié aux méthodes statistiques et m'a toujours utilement conseillé. Je le remercie sincèrement pour les éclaircissements intéressants et fructueux dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens aussi à remercier tous les collègues du laboratoire qui d'une manière ou d'une autre, ont contribué à ce travail. Messieurs MORE et ODOU, après avoir mis au point le diffractomètre automatique du laboratoire ont participé activement aux expériences de diffraction X. Monsieur MULLER s'est acquitté avec beaucoup de savoir-faire de la fabrication des cristaux que nous avons utilisés. Je leur en suis très reconnaissant.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du secrétariat et à Madame FOULON en particulier pour le travail de dactylographie. J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique, notamment à Monsieur RAFFAUD qui a fait les dessins de ce mémoire, et à Monsieur FAUQUEMBERGUE et son équipe qui se sont chargés de sa reproduction.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : STRUCTURE DU SUCCINONITRILE</u>	4
1. Rappels de quelques caractéristiques du succinonitrile	5
2. Collection de données dans la phase plastique	9
3. Affinement de $F(\bar{Q})$ par les fonctions adaptées à la symétrie	12
4. Modèle d'orientations discrètes	18
5. Calcul de l'excentrement à partir de considérations stériques	24
6. Le succinonitrile dans sa phase basse température	27
<u>CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET RESULTATS DE DIFFUSION NEUTRONIQUE</u>	33
1. Dispositifs expérimentaux pour la diffusion cohérente des neutrons	34
2. Diffusion quasiélastique et inélastique des neutrons par le succinonitrile deutérié	44
<u>CHAPITRE III - ANALYSE DES RESULTATS</u>	
1. Interprétation de la diffusion quasiélastique	67
2. Constantes élastiques du succinonitrile	93
CONCLUSION	98
ANNEXE	100
BIBLIOGRAPHIE	112

I N T R O D U C T I O N

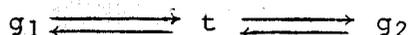
Les phases cristallines dont les molécules, bien que situées aux noeuds d'un réseau cristallin, présentent un désordre d'orientation, constituent les phases à désordre orientationnel. La déformation facile de la plupart de ces cristaux désordonnés a conduit à les appeler cristaux plastiques, cependant on préfère maintenant la dénomination de cristaux à désordre orientationnel.

Ces cristaux moléculaires présentent généralement une transition de phase solide ordonné-solide plastique du 1er ordre (souvent destructive) à une température T_t ; ce changement de phase s'accompagne d'une variation d'entropie supérieure ou du même ordre de grandeur que celle observée à la fusion qui a lieu à une température T_f généralement plus élevée que celle des composés moléculaires habituels.

Parmi les composés présentant une phase plastique, nous nous sommes intéressés au succinonitrile de formule $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$ dont les propriétés thermodynamiques ont été caractérisées par C.A. WULF et E.F. WESTRUM [1963]. Le succinonitrile subit une transition de phase à $T_t = 233$ K. Cette transition est du 1er ordre avec une variation d'entropie $\Delta S_t = 6.35$ cal/deg.mole. La fusion se produit à $T_f = 331$ K avec une faible variation d'entropie $\Delta S_f = 2.68$ cal/deg.mole. A la transition de phase solide-solide, la variation d'entropie ΔS_t correspond à l'apparition des réorientations des molécules dans la maille cristalline tandis qu'à la fusion, la variation d'entropie correspond à l'apparition de la libre translation des molécules qui engendre la fluidité.

Une des particularités du succinonitrile est que deux types de réorientations caractérisent le désordre de la phase plastique :

- d'une part, la molécule dans son ensemble peut se réorienter suivant des directions privilégiées de la maille.
- d'autre part, la molécule est déformable et dans la phase plastique lui correspond trois isomères : 2 configurations gauches g_1 et g_2 et 1 configuration trans t . [H. FONTAINE *et al.* 1971]. La réaction d'isomérisation est réversible



Les isomères gauches ont la symétrie C_2 et l'isomère trans a la symétrie C_{2h} . Pour obtenir un cristal de symétrie cubique, il est nécessaire que ces molécules puissent prendre un grand nombre d'orientations obtenues soit par rotation, soit par la réaction d'isomérisation précédente.

Ces deux processus de désordre sont des processus dynamiques. Les orientations moléculaires sont fonction du temps et, à chaque instant la symétrie locale du cristal peut se modifier.

Pour notre part, nous avons repris l'étude de la structure de façon à préciser plus nettement l'ordre à longue portée. L'étude de la diffusion quasi élastique a permis d'analyser l'ordre local essentiellement déterminé à partir des incompatibilités stériques. Nous avons été capables de mesurer les phonons acoustiques mais la recherche des modes de librations s'est avérée infructueuse.

Le premier chapitre est essentiellement consacré à la détermination de la structure cristallographique de la phase plastique du succinonitrile. C'est à partir de données de diffraction X que les déterminations de la structure ont été conduites.

Le chapitre suivant expose les résultats expérimentaux concernant la diffusion quasi élastique et la diffusion inélastique cohérente des neutrons sur le composé deutérié.

Enfin, l'analyse de ces données fait l'objet du dernier chapitre. L'influence de l'encombrement stérique sur le phénomène de diffusion observée dans la phase plastique du succinonitrile est interprétée à l'aide du modèle d'approximation de champ moyen.

CHAPITRE I

STRUCTURE DU SUCCINONITRILE

STRUCTURE DU SUCCINONITRILE

- I. RAPPELS DE QUELQUES CARACTERISTIQUES DU SUCCINONITRILE.
- II. COLLECTION DE DONNEES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE.
 - 1°) Conditions expérimentales
 - 2°) Corrections des données et obtention des facteurs de structure.
- III. AFFINEMENT DE $F(\vec{Q})$ PAR LES FONCTIONS ADAPTEES A LA SYMETRIE
- IV. MODELE D'ORIENTATIONS DISCRETES
- V. CALCUL DE L'EXCENTREMENT A PARTIR DE CONSIDERATIONS STERIQUES.
- VI. LE SUCCINONITRILE DANS SA PHASE BASSE TEMPERATURE.
 - 1°) Conditions expérimentales
 - 2°) Résultats
 - 3°) Interprétations.

STRUCTURE DU SUCCINONITRILE

I. RAPPELS DE QUELQUES CARACTERISTIQUES DU SUCCINONITRILE.

A la température ambiante, le succinonitrile cristallise dans un réseau cubique à corps centré de paramètre $a = 6.37 \text{ \AA}$ avec 2 molécules par maille [FINBAK et VIERVOLL, 1942]. Le groupe spatial trouvé est $Im3m$. La décroissance rapide de l'intensité des réflexions avec l'angle de Bragg et l'existence d'une diffusion importante ne permettent d'obtenir qu'un nombre restreint de raies de diffraction X.

Des expériences de résonance magnétique nucléaire [J.G. POWLES *et al*, 1969], de relaxation diélectrique [W. LONGUEVILLE *et al*, 1971], de diffusion Rayleigh [L. BOYER *et al*, 1971] et de diffusion neutronique incohérente [R.E. LECHNER *et al*, 1977 ; M. BEE *et al*, 1980] ont mis en évidence la réorientation des molécules entre plusieurs positions d'équilibre, phénomène caractéristique de la phase plastique.

Par diffraction X et diffusion Raman, H. FONTAINE a précisé les divers aspects structuraux du succinonitrile. Une étude de la polarisation des raies Raman et la comparaison des facteurs de structure observés en diffraction X avec les facteurs de structure calculés lui ont permis de déterminer la nature du désordre :

- il existe, en phase plastique, un équilibre thermodynamique entre 3 configurations moléculaires

* l'isomère trans t , (figure I.1), de forme pratiquement linéaire, ayant la symétrie C_{2h} (les groupements $C \equiv N$ sont dans le plan de symétrie).

* les isomères gauches g_1 et g_2 , (figure I.2), de symétrie C_2 . (g_1 et g_2 se déduisent de l'isomère trans par rotation de $\pm 2\pi/3$ de l'un des groupements $C \equiv N$ par rapport à l'autre autour de la liaison centrale C-C).

Obtenue par diffusion Raman, la proportion d'isomère trans est de 23 % à la température ambiante ; celle de chacun des isomères gauches étant de 38.5 %. Ces proportions varient lentement avec la température, le taux d'isomère trans diminue légèrement lorsque la température diminue [H. FONTAINE *et al*, 1971].

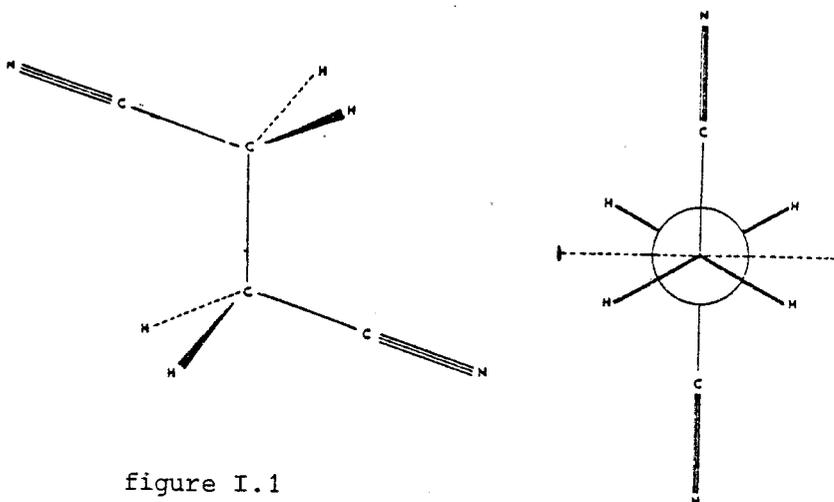


figure I.1

Isomère trans

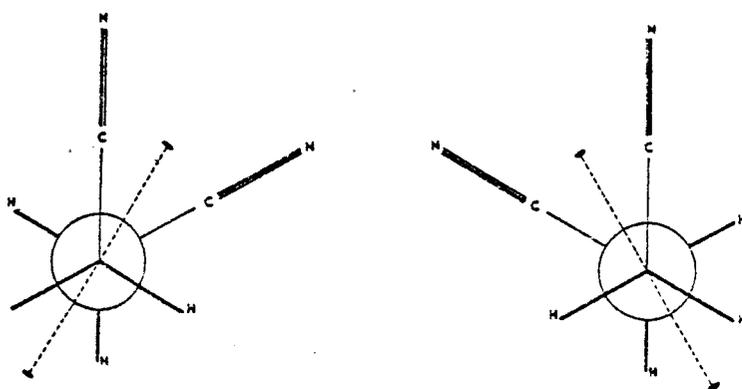
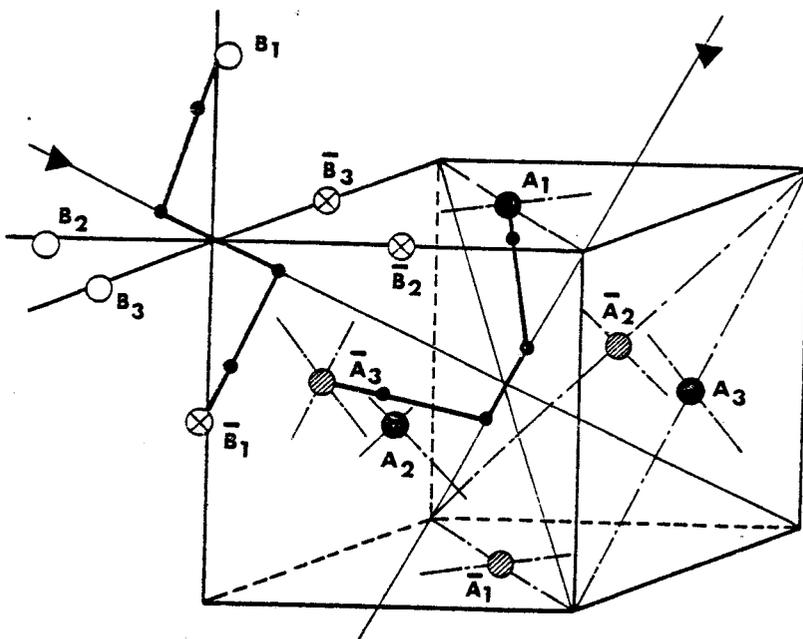


figure I.2

Isomères gauches

figure I.3

Arrangements possibles de
deux molécules premières
voisines.



- Le désordre de la molécule dans la maille est de 2 types,
- la molécule peut orienter sa liaison centrale C - C suivant les 4 axes d'ordre 3 de la maille,
 - chaque groupement C \equiv N peut occuper 3 positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe d'ordre 3.

Ainsi, les mouvements de réorientation de la molécule s'effectuent :

* soit par rotation de la molécule autour d'un axe d'ordre 4, de sorte que les sauts de 90° ont pour effet de placer la liaison centrale C - C sur un autre axe d'ordre 3 de la maille.

* soit par rotation des groupements CH₂ - C \equiv N autour d'un axe d'ordre 3, ce qui a pour effet de passer d'un isomère à un autre. Les atomes du groupement C - C \equiv N sont alors répartis dans les plans du type (110).

Sur son site, chaque isomère peut donc s'orienter suivant 12 positions d'équilibre. Etant donné la présence possible des différents isomères, le nombre de configurations que peut prendre une molécule sur son site est 36. La figure I-3 montre un arrangement possible d'une maille de succinonitrile. On peut remarquer que l'axe d'ordre 2 moléculaire s'oriente suivant les six axes d'ordre 2 de la maille cubique.

Dans ces conditions, le tableau I donne les positions d'équilibre des différents atomes.

TABLEAU I. Différentes positions d'équilibre des atomes de la molécule de succinonitrile (N \equiv C - CH₂ - CH₂ - C \equiv N)

- Carbones de la liaison centrale C - C

x x x	\bar{x} x x	x \bar{x} x	x x \bar{x}
\bar{x} \bar{x} \bar{x}	x \bar{x} \bar{x}	\bar{x} x \bar{x}	\bar{x} \bar{x} x

- Autres atomes

x x z	z x x	x z x
x \bar{x} \bar{z}	z \bar{x} \bar{x}	x \bar{z} \bar{x}
\bar{x} x \bar{z}	\bar{z} x \bar{x}	\bar{x} z \bar{x}
\bar{x} \bar{x} z	\bar{z} \bar{x} x	\bar{x} \bar{z} x
\bar{x} \bar{x} \bar{z}	\bar{z} \bar{x} \bar{x}	\bar{x} \bar{z} \bar{x}
\bar{x} x z	\bar{z} x x	\bar{x} z x
x \bar{x} z	z \bar{x} x	x \bar{z} x
x x \bar{z}	z x \bar{x}	x z \bar{x}

On attribue aux positions d'équilibre :

- des atomes de carbone de la liaison centrale, un taux d'occupation $\frac{1}{4}$ et les coordonnées $x = 0,445 \text{ \AA}$.
- des atomes de carbone des groupements $C \equiv N$, un taux d'occupation $\frac{1}{2}$ et les coordonnées $x = 0.17 \text{ \AA}$ et $z = 1.83 \text{ \AA}$
- des atomes d'azote, un taux d'occupation $\frac{1}{12}$ et les coordonnées $x = -0.055 \text{ \AA}$ et $z = 2.945 \text{ \AA}$.
- des atomes d'hydrogène, un taux d'occupation $\frac{1}{6}$ et les coordonnées $x = 0.23 \text{ \AA}$ et $z = 1.52 \text{ \AA}$

H. FONTAINE a mené l'affinement de la structure, déterminée par diffraction X, en introduisant un facteur de Debye-Waller isotrope correspondant à une translation du centre de gravité des molécules et un facteur de Debye-Waller correspondant à la rotation autour des axes d'ordre 3 des groupements $CH_2 - C \equiv N$. Cet affinement a conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= 0.089 \text{ \AA}^2 & \langle \omega^2 \rangle &= 0.37 \text{ rd}^2 \quad \text{à } T = 237 \text{ K} \\ \langle u^2 \rangle &= 0.107 \text{ \AA}^2 & \langle \omega^2 \rangle &= 0.45 \text{ rd}^2 \quad \text{à } T = 293 \text{ K} \end{aligned}$$

L'amplitude de la rotation autour des axes d'ordre 3, de l'ordre de 35° , caractérise l'importante anharmonicité du cristal.

Concernant la phase basse température, seule une étude sur poudre de PETERS et NORDMAN fournit les paramètres : la maille est monoclinique avec 4 molécules par maille ; $a = 9.11 \text{ \AA}$, $b = 8.60 \text{ \AA}$, $c = 5.78 \text{ \AA}$, $\beta = 100.60^\circ$, $v = 445 \text{ \AA}^3$; le groupe d'espace étant $P2_1/a$.

Bien que la structure du succinonitrile dans sa phase plastique ait été résolue à 2 températures différentes par H. FONTAINE par diffraction des rayons X, il nous a paru nécessaire de reprendre une étude analogue essentiellement pour deux raisons :

- la collection de données de FONTAINE a été faite sur un spectromètre à 2 cercles et avec un faisceau de rayons X de faible puissance réduisant ainsi le nombre de réflexions ayant une intensité significative.
- en ce qui concerne l'interprétation, nous avons acquis depuis, une meilleure maîtrise de la détermination des structures des cristaux présentant un désordre orientationnel.

Ces deux points laissent entrevoir la possibilité d'une meilleure détermination de la structure du succinonitrile dans sa phase plastique.

II. COLLECTION DE DONNEES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE.

1) Conditions expérimentales.

Les expériences de diffraction X ont été réalisées à la température ambiante ($T = 293 \text{ K}$) sur le diffractomètre HUBER à 4 cercles du laboratoire. L'échantillon utilisé, préparé dans un capillaire, était de dimension $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$. Un monochromateur en graphite pyrolytique sélectionnait la radiation $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). L'intensité de chaque raie a été enregistrée sur une largeur de 1.5° à la vitesse de 0.012° par seconde. 61 réflexions correspondant à 20 réflexions indépendantes ont été mesurées en utilisant la technique du step scan (ω scan) dans l'intervalle $2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$. Comme la plupart des réflexions ont une intensité très faible, leur intensité a été mesurée par accumulation, jusqu'à 50 passages, ce qui correspond à un temps de mesure de l'ordre de 2 heures par réflexion. Sur la figure 1-4 est reporté l'enregistrement des raies (222) et (411) qui sont des réflexions type du succinonitrile à la température ambiante. Une correction de temps mort de la chaîne de comptage est automatiquement appliquée. Au cours de l'expérience, aucun changement significatif de l'intensité de 3 réflexions testées régulièrement n'a été observé. La puissance utilisée était 1500 W (50 kV et 30 mA).

Les paramètres de la maille, calculés à partir de 17 réflexions sont les suivants : la maille est cubique avec $a = 6.335(10) \text{ \AA}$ à $T = 293 \text{ K}$.

Les extinctions systématiques confirment le groupe spatial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$.

2) Corrections des données et obtention des facteurs de structure.

L'intensité mesurée, appelée intensité intégrée, a pour expression [A. GUINIER, 1956] :

$$\frac{E\omega}{I_0} = a_e^2 \cdot A \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \int |G(\vec{x})|^2 dv \quad (\text{I-1})$$

où l'intégrale est étendue au domaine de réflexion,

E est l'énergie reçue par le détecteur,

ω la vitesse de rotation du cristal,

I_0 l'intensité du rayonnement incident,

a_e la longueur de diffusion d'un électron

$F(\vec{x})$ le facteur de structure.

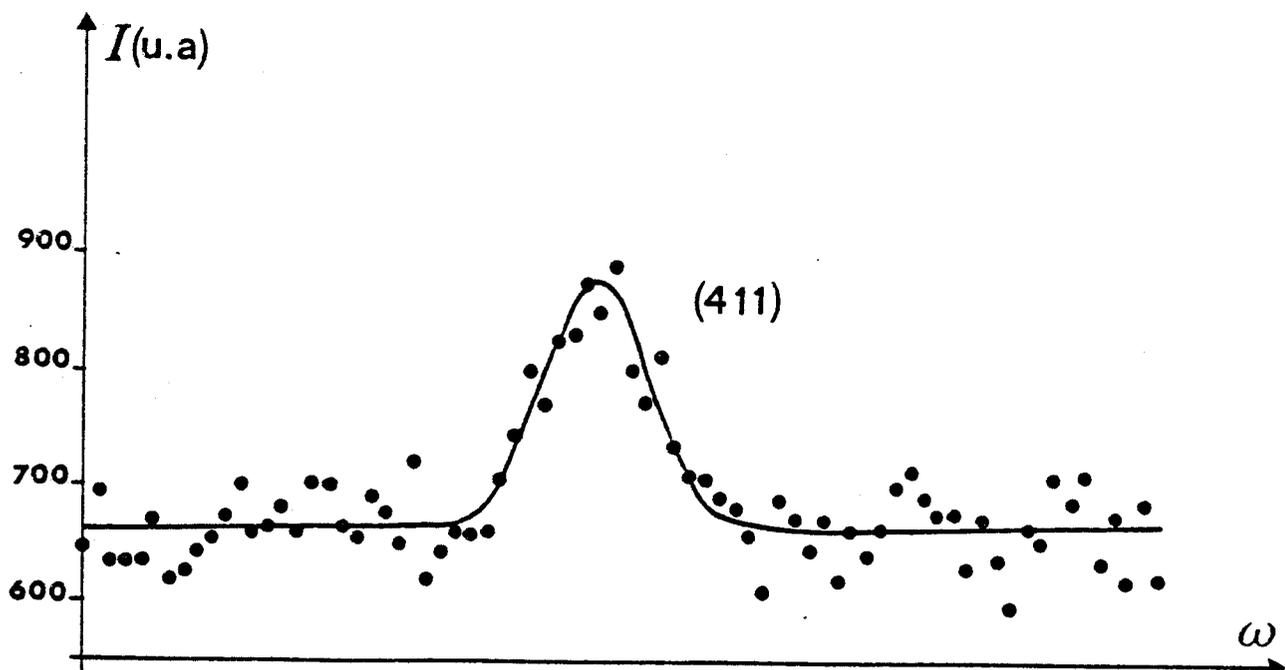
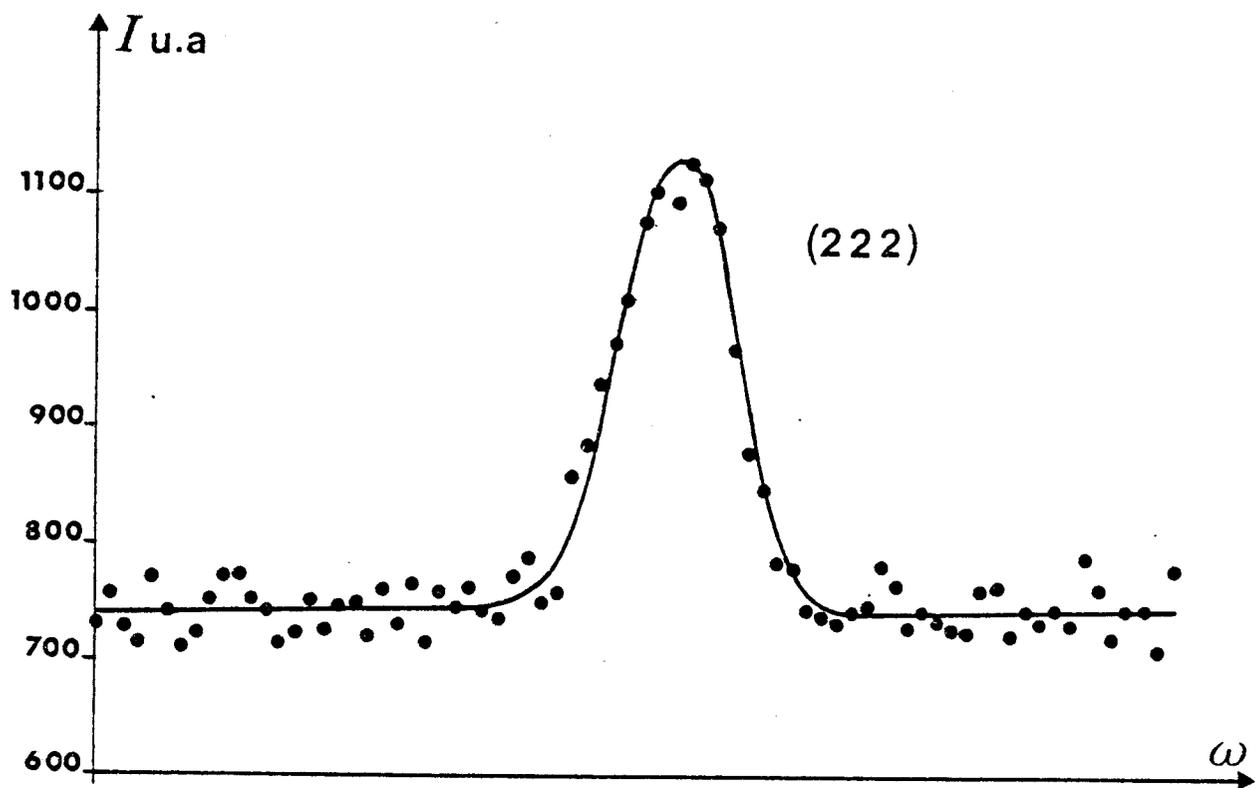


figure I.4

Raies de Bragg (411) et (222) à la température ambiante

Les termes A et LP représentent respectivement la correction d'absorption et le facteur de Lorentz-polarisation.

$G(\vec{x})$ est la fonction d'interférences qui n'a de valeurs différentes de zéro qu'à l'intérieur d'un volume centré sur un noeud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{Q}$ (\vec{Q} est appelé le vecteur de diffusion). On peut montrer que :

$$\int |G(\vec{Q})|^2 dv = \frac{V}{v_m^2} \quad (\text{I-2})$$

où V est le volume du cristal et v_m le volume de la maille du réseau cristallin.

L'intensité intégrée s'écrit donc de façon générale :

$$\frac{E\omega}{I_0} = \frac{a_e^2}{v_m^2} \cdot V \cdot A \cdot LP \cdot |F(\vec{Q})|^2 \quad (\text{I-3})$$

Après avoir corrigé les intensités mesurées des facteurs d'absorption et de Lorentz-polarisation, l'expression (I-3) donne à un facteur de proportionnalité près, le module au carré du facteur de structure.

- Le terme de Lorentz tient compte du fait que pendant l'intervalle de temps dt, le cristal tourne de $d\theta = \omega dt$. La mesure de l'intensité d'une raie est en fait effectuée en tournant le cristal autour de l'angle de Bragg θ_0 . Le facteur correctif est pour la géométrie utilisée avec le diffractomètre automatique :

$$L(hkl) = 1/\sin 2\theta$$

- Le terme de polarisation exprime le fait que lors d'une réflexion, le facteur de réflexion de la composante de l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est différent de celui de la composante parallèle. Avec ce diffractomètre, le facteur de polarisation s'écrit :

$$P(hkl) = \frac{1 + Q \cos^2 2\theta}{1 + Q}$$

avec $Q = \cos^2 2\theta_M$, θ_M étant l'angle d'incidence sur le monochromateur.

Le facteur de Lorentz-polarisation appliqué à l'intensité mesurée est alors :

$$(LP)^{-1} = \frac{(1+Q) \sin 2\theta}{1 + Q \cos^2 2\theta} \quad (\text{I-4})$$

- La correction d'absorption provient de l'affaiblissement de l'intensité des rayons X pendant la traversée de la matière. Le coefficient d'absorption linéaire μ peut être calculé par :

$$\mu = \frac{n}{V} \sum_i (\mu_a)_i \quad (\text{I-5})$$

où n est le nombre de molécules par maille

V le volume d'une maille

$(\mu_a)_i$ sont des coefficients d'absorption relatifs à chaque type d'atome. Les Tables Internationales de Cristallographie (Vol. III) donnent pour la raie K_α du molybdène :

$$(\mu_a)_N = 2.13 \quad (\times 10^{23} \text{cm}^2)$$

$$(\mu_a)_C = 1.25$$

$$(\mu_a)_H = 0.064$$

la somme sur i porte sur les atomes d'une seule molécule.

On déduit $\mu = 0.75 \text{ cm}^{-1}$. Etant donné le faible coefficient d'absorption linéaire du succinonitrile et la petite taille du cristal, des corrections d'absorption s'avèrent inutiles.

Les facteurs de structure expérimentaux ont été obtenus au moyen du programme PROFILE [BLESSING, COPPENS et BECKER, 1974]. Ce programme est basé sur l'algorithme de Lehman et Larsen correspondant au principe du minimum de $\sigma(I)/I$ pour déterminer les limites du pic de Bragg. Sur les 20 réflexions mesurées, 5 ont un $F(I) < \sigma(I)$ et n'ont pas été prises en compte dans les affinements.

III. AFFINEMENT DE $F(\vec{Q})$ PAR LES FONCTIONS ADAPTEES A LA SYMETRIE.

La densité de probabilité relative à l'atome k peut se développer sur l'ensemble des fonctions adaptées à la symétrie cristalline. Dans le cas du succinonitrile, il s'agit des harmoniques cubiques $K_{\ell m}(\Omega)$. [PRESS et HÜLLER, 1973]

$$a^{(k)}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^{(k)} K_{\ell m}(\Omega) \quad (\text{I-6})$$

$\Omega = (\theta, \varphi)$ représente les angles polaires et les $a_{\ell m}^{(k)}$ sont des coefficients.

En fait, la molécule formant un ensemble rigide, les coefficients $a_{\ell m}^{(k)}$ des différents atomes ne sont pas indépendants entre eux. Pour celà, on passe par l'intermédiaire du système moléculaire. Dans ce cas, les coefficients $a_{\ell m}^{(k)}$ s'expriment par :

$$a_{\ell m}^{(k)} = \sum_{m'} A_{mm'}^{\ell} M_{\ell m'}(\vec{r}'_k) \quad (\text{I-7})$$

où $M_{\ell m'}(\vec{r}'_k)$ sont les fonctions adaptées à la symétrie moléculaire. \vec{r}'_k est le vecteur joignant le centre de gravité à l'atome k pris dans le système moléculaire. $A_{mm'}^{\ell}$ sont alors des coefficients qui rendent compte de la probabilité d'orientation du système d'axes moléculaires par rapport au système d'axes du cristal.

Dans notre cas, puisque la molécule de succinonitrile peut prendre la forme trans ou la forme gauche, il serait nécessaire de faire un tel développement pour chacun des isomères. D'autre part, pour l'isomère gauche où la position du centre de gravité n'est pas définie par symétrie, on doit tenir compte du couplage translation-rotation [PRESS, GRIMM et HÜLLER, 1979]

L'isomère trans de la molécule de succinonitrile a la symétrie C_{2h} et les isomères gauches de la symétrie C_2 . Les molécules étant de faible symétrie, pour chaque ordre ℓ , le développement contient de nombreux termes m' non nuls.

Comme la molécule du succinonitrile dans la maille est déformable, un moyen pour pouvoir déterminer les coefficients $A_{mm'}^{\ell}$, serait de considérer l'ensemble rigide formé par la 1/2 molécule $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$. La symétrie de cette demi-molécule est un plan miroir m . Pour $\ell = 4$, parmi les 9 fonctions $M_{4m'}(\vec{r}'_k)$, 5 prennent des valeurs non nulles ce qui impose l'affinement des $A_{1m'}^4$, correspondants. Pour les raisons que nous exposerons ultérieurement, 2 coefficients $a_{41}^{(k)}$ ($k = 2, 3$) ont pu être déterminés. Ainsi pour $\ell = 4$, le système (I-7) se ramène à un système de 2 équations à 5 inconnues qu'il n'est pas possible de résoudre. De la même manière, on peut montrer que les 7 coefficients $A_{1m'}^6$, non nuls ne peuvent pas être déterminés.

Pour ces raisons, on ne peut pas tenir compte des positions relatives des atomes dans le système moléculaire. Lors de l'affinement, nous n'avons pas différencié la configuration moléculaire trans des configurations gauches. Aucune contrainte n'est alors assurée entre

les différents atomes de la molécule qui seront supposés être répartis sur des coquilles indépendantes entre elles. Ainsi pour un atome k distant de ρ_k du centre de gravité de la molécule, les coefficients de la densité de probabilité $a_{\ell m}^{(k)}(\vec{r})$ s'exprimeront par

$$a_{\ell m}^{(k)}(\vec{r}) = c_{\ell m}^{(k)} \delta(r - \rho_k) / r^2$$

Les coefficients $c_{\ell m}^{(k)}$ seront donc les paramètres à affiner.

Compte tenu du développement :

$$\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k) = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(Q \rho_k) K_{\ell m}(\Omega_Q) K_{\ell m}(\Omega_k)$$

où les $j_\ell(Q \rho_k)$ sont les fonctions de Bessel sphériques, le facteur de structure dans lequel interviennent les différentes positions des atomes générées par les rotations moléculaires s'écrit, en ne tenant pas compte du couplage entre les translations et les rotations de la molécule [PRESS et HÜLLER, 1973]

$$F(\vec{Q}) = \exp -W(\vec{Q}) \sum_{k \ell m} i^\ell f_k(\vec{Q}) n_k c_{\ell m}^{(k)} j_\ell(Q \rho_k) K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad (I-8)$$

où la somme sur k porte sur les coquilles qui sont occupées par n_k atomes équivalents et dont le rayon est ρ_k .

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

Ω_Q représente les coordonnées angulaires du vecteur de diffusion \vec{Q} .

Le facteur de Debye-Waller $W(\vec{Q})$ traduit le fait qu'à toute température, les atomes effectuent des translations d'ensemble autour de leur position d'équilibre, ce qui a pour effet de réduire l'intensité diffusée.

Dans un réseau de symétrie cubique $m 3m$, seuls sont présents les termes d'ordre $\ell = 0, 4, 6, 8 \dots$ et $m = 1$. De plus, la condition d'orthonormalisation impose la relation $c_{01}^{(k)} = 1$. Le facteur de structure devient :

$$F(\vec{Q}) = a \exp -\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle \sum_{k=1}^4 f_k(\vec{Q}) n_k \left[j_0(Q \rho_k) + c_{41}^{(k)} j_4(Q \rho_k) K_{41}(\Omega_Q) - c_{61}^{(k)} j_6(Q \rho_k) K_{61}(\Omega_Q) \right] \quad (I-9)$$

dans lequel on limite le développement à l'ordre 6 afin de minimiser le nombre de paramètres à affiner.

n_k vaut 4 pour les atomes d'hydrogène et 2 pour les autres atomes.

Concernant les atomes d'hydrogène qui ont un poids très faible dans ce développement, on ne prend en compte généralement que l'ordre 0 des fonctions de Bessel.

a est un facteur d'échelle introduit pour l'affinement.

$\langle u^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de translation.

Les différents rayons sont calculés à partir des valeurs données par H. FONTAINE (Tableau I).

$\rho_1 = 0.771 \text{ \AA}$ pour les atomes de carbone de la liaison centrale

$\rho_2 = 1.846 \text{ \AA}$ pour les autres atomes de carbone

$\rho_3 = 2.946 \text{ \AA}$ concernant les atomes d'azote

$\rho_4 = 1.554 \text{ \AA}$ les atomes d'hydrogène.

D'autre part, dans nos mesures de diffraction X, le vecteur de diffusion reste petit, de sorte que la quantité $(Q \rho_1)$ est faible. Dans ces conditions, les coefficients $C_{41}^{(1)}$ et $C_{61}^{(1)}$ des carbones centraux ne peuvent être déterminés : les fonctions de Bessel $j_4(Q \rho_1)$ et $j_6(Q \rho_1)$ ont des valeurs sensiblement égales à zéro pour toutes les réflexions de Bragg mesurées.

La méthode d'affinement par moindres carrés consiste à minimiser la quantité

$$\sum_{i=1}^N W_i (|F_{\text{Obs}}^i| - |F_{\text{cal}}^i|)^2$$

La somme sur i porte sur les N facteurs de structure observés.

W_i est un poids affecté à chacune des mesures ; $W_i = 1 / \sqrt{|F_{\text{Obs}}^i|}$.

Le choix de ce poids permet de ne pas donner trop d'importance dans l'affinement aux quelques raies les plus intenses.

Cette méthode conduit à définir un facteur d'accord

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N |F_{\text{Obs}}^i - F_{\text{cal}}^i|}{\sum_{i=1}^N |F_{\text{Obs}}^i|}$$

et un facteur d'accord pondéré

$$R_W = \frac{\sum_{i=1}^N W_i (|F_{\text{Obs}}^i| - |F_{\text{cal}}^i|)^2}{\sum_{i=1}^N W_i |F_{\text{Obs}}^i|^2}$$

Les résultats de l'affinement sont donnés au tableau II. Les coefficients $C_{41}^{(1)}$ et $C_{61}^{(1)}$ relatifs aux atomes de carbone centraux de la molécule n'ont pas pu être affinés pour les raisons expliquées ci-dessus.

TABLEAU II.

h k l	F _{obs}	$\sigma(F_{obs})$	F _{cal.}
1 1 0	6.236	0.005	6.302
2 0 0	7.171	0.006	7.141
2 1 1	0.773	0.003	0.702
2 2 0	0.677	0.002	0.628
3 1 0	0.620	0.003	0.585
2 2 2	0.129	0.003	0.118
3 2 1	0.064	0.007	-0.018
4 0 0	0.469	0.002	0.395
4 1 1	0.103	0.005	0.195
3 3 0	0.101	0.005	-0.124
4 2 0	0.032	0.029	0.047
3 3 2	0.038	0.022	0.052
4 2 2*	0.002	0.026	0.019
5 1 0	0.038	0.027	-0.070
4 3 1*	0.002	0.026	-0.018
5 2 1	0.059	0.018	-0.076
4 4 0*	0.002	0.050	-0.035
5 3 0*	0.002	0.051	-0.046
4 3 3*	0.002	0.051	-0.023
6 0 0	0.082	0.008	-0.067

Les réflexions marquées d'un astérisque n'ont pas été prises en compte lors de l'affinement.

		Ecart-type
Facteur d'échelle	42.688	0.919
$\langle u^2 \rangle$ (Å ²)	0.199	0.012
$C_{41}^{(2)}$	1.057	0.060
$C_{61}^{(2)}$	-0.417	0.087
$C_{41}^{(3)}$	1.070	0.039
$C_{61}^{(3)}$	0.204	0.053

Le facteur d'accord R est de 3.5 % et le facteur pondéré R_w de 4.2 %

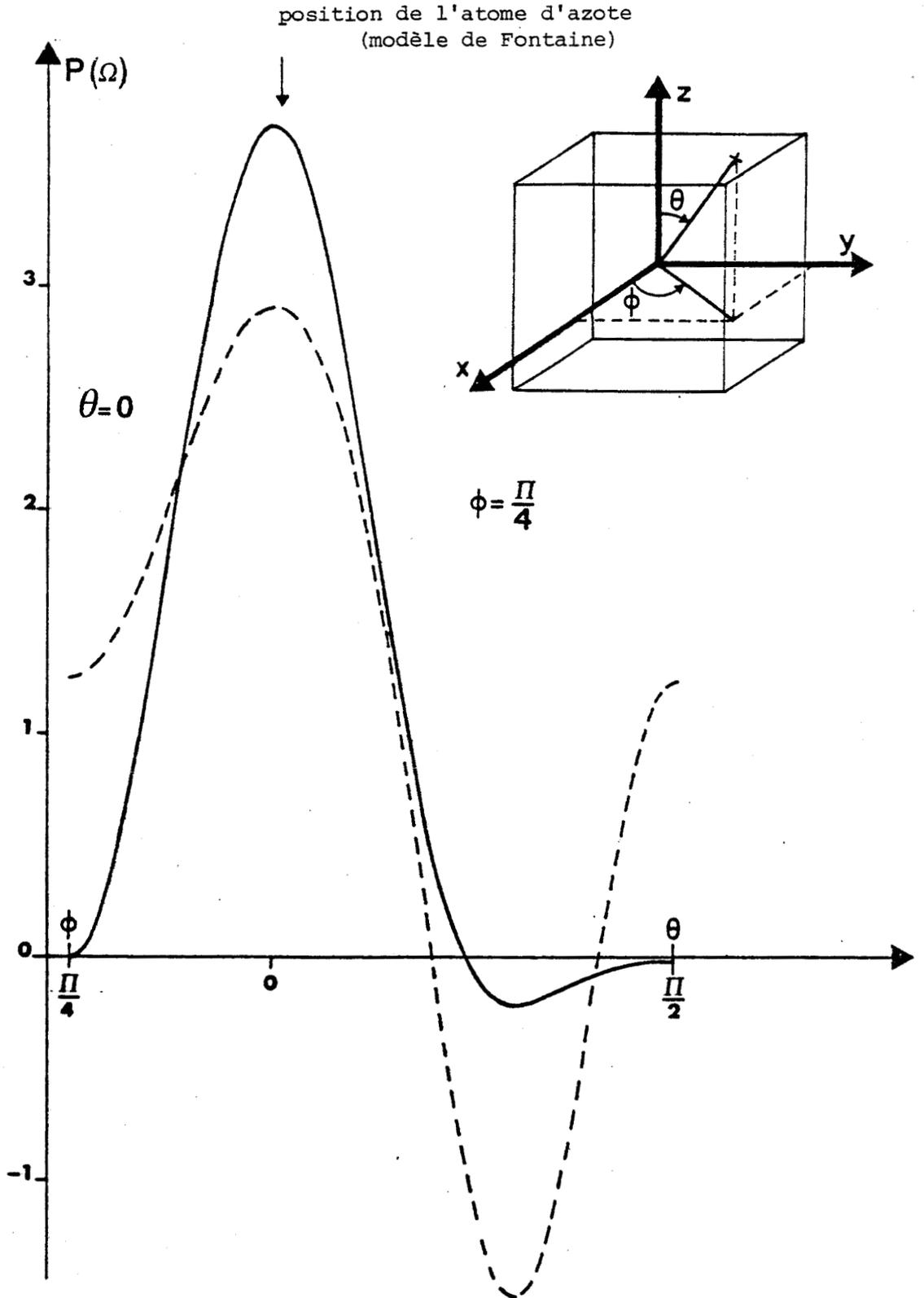


figure I.5

Probabilité d'orientation d'un atome d'azote (trait continu) et d'un atome de carbone 2 (pointillé).

Le facteur de température très élevé, $\langle u^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$ est du même ordre que ceux trouvés dans certains cristaux plastiques, pour le tétrabromure de carbone par exemple [M. MORE *et al.*, 1977]. Sur la figure I-5, on donne la probabilité d'orientation des atomes d'azote et de carbone des groupements $\text{CH}_2 \equiv \text{N}$ dans les principales directions de symétrie du système cubique. Il ressort que les atomes d'azote sont localisés suivant les axes d'ordre 4 du cube. La probabilité d'orientation du carbone C_2 présente une partie négative importante qui montre que le développement en harmoniques cubiques jusqu'à l'ordre 6 est insuffisant. Néanmoins, il est clair que l'hypothèse des atomes d'azote le long de l'axe d'ordre 4 est vérifiée.

IV. MODELE D'ORIENTATIONS DISCRETES.

Le modèle de Frenkel revient à considérer la molécule de succinonitrile comme répartie entre 36 orientations d'équilibre (12 trans et 24 gauches) pondérées par les différents taux d'isomères.

Le facteur de structure apparaît comme une moyenne sur les orientations Ω_i :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{\Omega_i} P(\Omega_i) F(\vec{Q}, \Omega_i) \quad (\text{I-10})$$

où on a introduit le facteur de structure moléculaire $F(\vec{Q}, \Omega_i)$ correspondant à la molécule d'orientation Ω_i . Il fait intervenir les différentes positions des atomes repérées par rapport au site de la molécule.

Une configuration trans est affectée du poids $P(\Omega_t) = 0.23/12$ et une configuration gauche est affectée du poids $P(\Omega_g) = 0.77/24$.

Compte tenu du petit nombre de réflexions ayant une intensité significative, nous avons été conduits à faire des hypothèses sur les distances interatomiques et sur la forme de la molécule. Pour les distances interatomiques, nous avons adopté les valeurs des Tables Internationales de Cristallographie [Vol. III]

C - C centrale	: 1.541 Å
C - C du groupement	: 1.44 Å
$\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$	
$\text{C} \equiv \text{N}$: 1.158 Å
C - H	: 1.115 Å

En ce qui concerne les angles de liaison, nous avons admis que le groupement $C-C \equiv N$ était linéaire et que le groupement $C-C-C$ formait un tétraèdre régulier autour du carbone central (angle du tétraèdre 109.47°). Ceci revient à mettre les atomes d'hydrogène dans une position particulière ($x \ x \ z$) qui n'est pas imposée par la symétrie. D'autre part, étant donné la présence d'atomes d'hydrogène et de carbone comme atomes périphériques du tétraèdre, il est certain qu'en réalité, les angles de ce tétraèdre ne sont pas tous égaux et que, par exemple, l'angle $C-C-C$ doit être plus grand que l'angle $H-C-H$. Malgré tout, ceci reste une bonne approximation qui est généralement employée dans ce genre de calcul.

Dans le modèle de FONTAINE, il a été considéré que quelle que soit la configuration de la molécule, le centre de la liaison $C-C$ centrale restait toujours sur le site $(0,0,0)$. En réalité, le fait de passer d'un isomère trans à un isomère gauche revient à déplacer le centre de gravité de $(0,0,0)$ à une position du type $(z_c, z_c, 0)$ avec $z_c = 0.758$, soit un déplacement de 1.072 \AA le long de l'axe d'ordre 2 de l'isomère gauche. Puisque l'axe d'ordre 2 moléculaire coïncide avec l'un des axes d'ordre 2 de la maille cubique, nous avons admis dans l'affinement de la structure avec le modèle de Frenkel, que les molécules gauches étaient amenées à se déplacer suivant les directions $\langle 110 \rangle$ de la maille ; les molécules trans restant fixées sur le site $(0,0,0)$. La position du centre de gravité des isomères gauches par rapport au site est donc rendue par un paramètre d'excentrement \vec{e} du type $(-e, -e, 0)$ qui correspond à une translation de la liaison $C-C$ centrale par rapport à $(0,0,0)$. Nous avons choisi le signe -, car il est logique de penser que le centre de gravité va se rapprocher de l'origine du site.

Dans ce cas, une molécule trans a pour coordonnées :

C_1	x_1, x_1, x_1	C'_1	$\bar{x}_1, \bar{x}_1, \bar{x}_1$
C_2	x_2, x_2, z_2	C'_2	$\bar{x}_2, \bar{x}_2, \bar{z}_2$
N	x_3, x_3, z_3	N'	$\bar{x}_3, \bar{x}_3, \bar{z}_3$
H_1	x_4, z_4, x_4	H'_1	$\bar{x}_4, \bar{z}_4, \bar{x}_4$
H_2	z_4, x_4, x_4	H'_2	$\bar{z}_4, \bar{x}_4, \bar{x}_4$

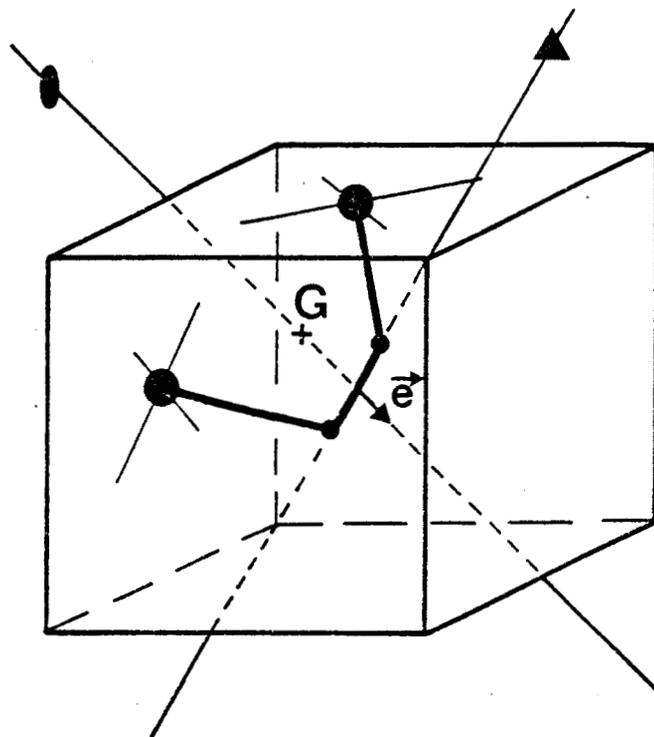


figure I.6

Configuration moléculaire gauche et vecteur excentrement correspondant \vec{e} dirigé suivant un axe d'ordre 2 de la maille cubique. (G : centre de masse)

et une molécule gauche :

C ₁	$\bar{x}_1 - e, x_1 - e, \bar{x}_1$	C' ₁	$x_1 - e, \bar{x}_1 - e, x_1$
C ₂	$\bar{x}_2 - e, z_2 - e, \bar{x}_2$	C' ₂	$z_2 - e, \bar{x}_2 - e, x_2$
N	$\bar{x}_3 - e, z_3 - e, \bar{x}_3$	N'	$z_3 - e, \bar{x}_3 - e, x_3$
H ₁	$\bar{x}_4 - e, x_4 - e, \bar{z}_4$	H' ₁	$x_4 - e, \bar{x}_4 - e, z_4$
H ₂	$\bar{z}_4 - e, x_4 - e, \bar{x}_4$	H' ₂	$x_4 - e, \bar{z}_4 - e, x_4$

Les opérations de symétrie du groupe $m\bar{3}m$ génèrent les positions d'équilibre équivalentes. La figure I-6 représente une orientation possible d'un isomère gauche dans la maille cristalline.

On tient compte de l'agitation thermique des atomes en considérant une translation isotrope du centre de gravité de la molécule indépendamment de sa forme et une libration isotrope de la molécule autour de son centre de gravité. Comme les librations sont de grande amplitude, on prend en compte le raccourcissement apparent des projections, dans la direction du vecteur \vec{Q} , des distances interatomiques, en ajoutant un terme de la forme [WILLIS et PAWLEY, 1970].

$$\exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_G(k, \Omega_i) (1 - \langle \omega^2 \rangle)$$

ou $\vec{r}_G(k, \Omega_i)$ représente la position de l'atome k par rapport au centre de gravité de la molécule d'orientation Ω_i .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(\vec{Q}) = a \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle\right) \sum_{\Omega_i} \sum_k P(\Omega_i) f_k(\vec{Q}) \exp i \vec{Q} \cdot \left[\vec{r}_G(k, \Omega_i) (1 - \langle \omega^2 \rangle) + \vec{e}(\Omega_i) \right] \\ \times \exp -\frac{1}{2} \left| \vec{Q} \wedge \vec{r}_G(k, \Omega_i) \right|^2 \langle \omega^2 \rangle \quad (\text{I-11})$$

Dans la résolution de la structure, il apparaît donc 4 paramètres qui sont le facteur d'échelle, $\langle u^2 \rangle$, $\langle \omega^2 \rangle$ et l'excentrement. Pour un excentrement donné, nous avons affiné le facteur d'échelle, $\langle u^2 \rangle$ et $\langle \omega^2 \rangle$. Les valeurs des facteurs et des paramètres, issues de ces affinements sont détaillées au Tableau III. A la figure I-7 sont tracés R_W , $\langle u^2 \rangle$ et $\langle \omega^2 \rangle$ en fonction de l'excentrement.

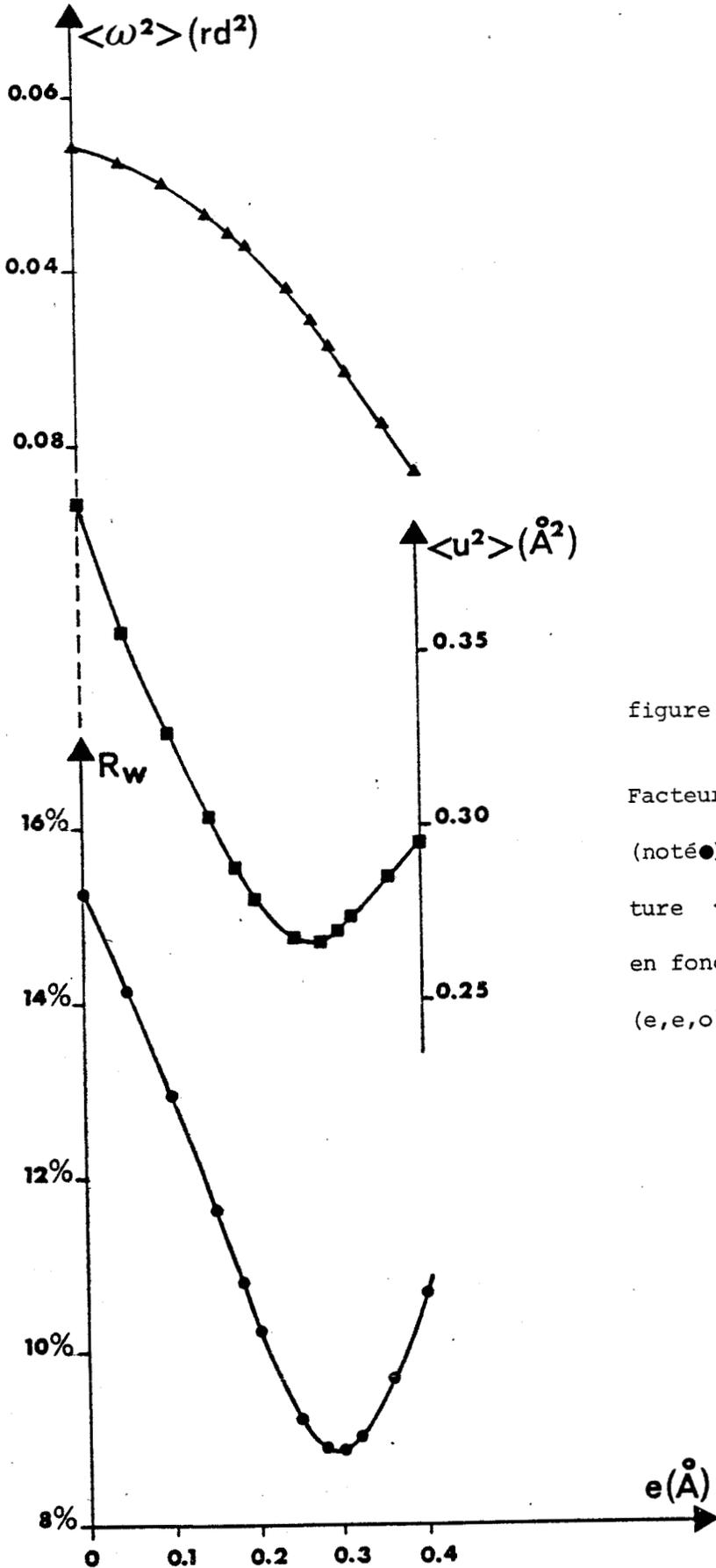


figure I.7

Facteur d'accord pondéré R_w (noté ●), facteurs de température $\langle u^2 \rangle$ (■) et $\langle \omega^2 \rangle$ (▲) en fonction de l'excentrement (e, e, o)

$e(\text{Å})$	$\langle u^2 \rangle (\text{Å}^2)$	$\langle \omega^2 \rangle (\text{rd}^2)$	$R (\%)$	$R_W (\%)$
0	0.392(88)	0.054(14)	14.94	15.24
0.05	0,356(74)	0.052(12)	13.73	14.12
0.10	0.327(64)	0.050(10)	12.38	12.94
0.15	0.303(54)	0.046(9)	11.30	11.59
0.18	0.287(48)	0.044(8)	10.64	10.75
0.20	0.279(45)	0.043(7)	10.20	10.22
0.25	0.268(39)	0.038(6)	9.04	9.18
0.28	0.267(38)	0.034(6)	8.30	8.88
0.30	0.270(38)	0.031(6)	7.77	8.85
0.32	0.274(39)	0.028(6)	7.32	8.98
0.36	0.286(43)	0.022(6)	7.70	9.63
0.40	0.294(49)	0.017(7)	8.67	10.64

TABLEAU III.

La composante de l'excentrement $(e, e, 0)$ qui a donné le meilleur facteur d'accord $R_W = 8.85 \%$ est $e = 0.30 \text{ Å}$ qui correspond à une amplitude de 0.42 Å .

Pour cette valeur de l'excentrement, on déduit :

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0.52 \text{ Å} \qquad \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = 10.1^\circ$$

ce qui correspond à des déplacements importants en translation et en rotation.

En ce qui concerne l'amplitude quadratique moyenne de translation $\langle u^2 \rangle$, nous obtenons également une valeur minimale en fonction de l'excentrement : cette valeur $\langle u^2 \rangle = 0.267 \text{ Å}^2$ est obtenue pour $e = 0.28 \text{ Å}$, ce qui est proche de la valeur de e donnant le meilleur facteur d'accord ($e = 0.30 \text{ Å}$).

Les facteurs de structure observés et calculés pour un excentrement $e = 0.30 \text{ Å}$ sont donnés au Tableau IV.

TABLEAU IV

h k l	F_{obs}	$\sigma(F_{obs})$	F_{cal}
1 1 0	6.530	0.005	6.429
2 0 0	7.510	0.006	7.592
2 1 1	0.809	0.003	-0.756
2 2 0	0.709	0.002	0.874
3 1 0	0.649	0.003	0.464
2 2 2	0.135	0.003	-0.237
3 2 1	0.067	0.007	-0.151
4 0 0	0.491	0.002	0.203
4 1 1	0.108	0.005	-0.082
3 3 0	0.105	0.005	0.039
4 2 0	0.034	0.030	0.010
3 3 2	0.040	0.023	-0.018
4 2 2*	0.002	0.027	-0.014
5 1 0	0.040	0.029	-0.007
4 3 1*	0.002	0.027	-0.011
5 2 1	0.062	0.019	-0.007
4 4 0*	0.002	0.052	-0.002
5 3 0*	0.002	0.053	-0.002
4 3 3*	0.002	0.053	0.000
6 0 0	0.085	0.008	-0.022

Aux grands angles de Bragg, ce modèle donne des facteurs de structure calculés inférieurs aux facteurs de structure observés ; l'amplitude quadratique moyenne de translation semble donc quelque peu sur-estimée. En fait, vu le nombre de réflexions observées, il n'est pas possible d'introduire d'autres paramètres. Une tentative a été faite, en vain, pour affiner les taux d'isomères. D'autres affinements ont été menés en considérant une libration de la molécule autour des axes d'ordre 3 sans donner de meilleurs résultats.

V. CALCUL DE L'EXCENTREMENT A PARTIR DE CONSIDERATIONS STERIEQUES.

En plus du calcul du facteur de structure, des considérations d'empêchement stérique permettent de calculer une valeur de l'excentrement. Si la distance entre deux atomes appartenant à deux molécules

est inférieure à la somme des 2 rayons de Van der Waals, l'énergie d'interaction entre ces 2 atomes devient très importante, ce qui entraîne une impossibilité pour une telle configuration. Nous admettrons que l'excentrement correspond à une position des molécules gauches dans la maille pour laquelle il y a le moins d'encombrement stérique possible. Plus précisément, pour une molécule origine pouvant occuper 36 positions d'équilibre, l'excentrement calculé par ce moyen correspondra à la valeur qui donnera le moins de configurations interdites avec ses premières et secondes voisines, celles-ci prenant également les 36 positions d'équilibre possibles. En fait, la maille de succinonitrile étant très compacte, un encombrement stérique important induit des corrélations entre molécules voisines pour certaines de leurs configurations. Nous avons tenu compte des hypothèses faites au paragraphe précédent. Concernant la forme de la molécule, le groupement $C-C \equiv N$ est considéré comme étant linéaire et le tétraèdre C_3H_2 comme étant régulier. L'excentrement des molécules gauches est dirigé suivant les axes d'ordre 2 de la maille.

A partir des différentes positions d'équilibre de la molécule dans la maille cristalline et des rayons de Van der Waals des atomes [BONDI, 1968]

$$R_{(N \equiv)} = 1.60 \text{ \AA}, \quad R_{(C \equiv)} = 1.78 \text{ \AA}, \quad R_{(C)} = 1.70 \text{ \AA}, \quad R_{(H)} = 1.20 \text{ \AA}$$

L'analyse de l'encombrement stérique montre que :

a) entre 2 molécules secondes voisines, 144 configurations sur 1296 sont interdites du fait du chevauchement des sphères de Van der Waals des atomes d'azote quand ceux-ci sont dirigés l'un vers l'autre.

Le tableau V résume l'ordre de grandeur des distances séparant 2 atomes d'azote à proximité l'un de l'autre pour chacune des formes moléculaires dans des configurations interdites et pour différents excentrements.

TABLEAU V.

Molécule origine	Molécule seconde voisine	Distance (Å) entre 2 atomes d'azote ($2 R_N = 3.2 \text{ \AA}$)	
		$e = 0$	$e = 0.30 \text{ \AA}$
trans	trans	0.483	0.483
trans	gauche	"	0.788
gauche	gauche	"	1.090

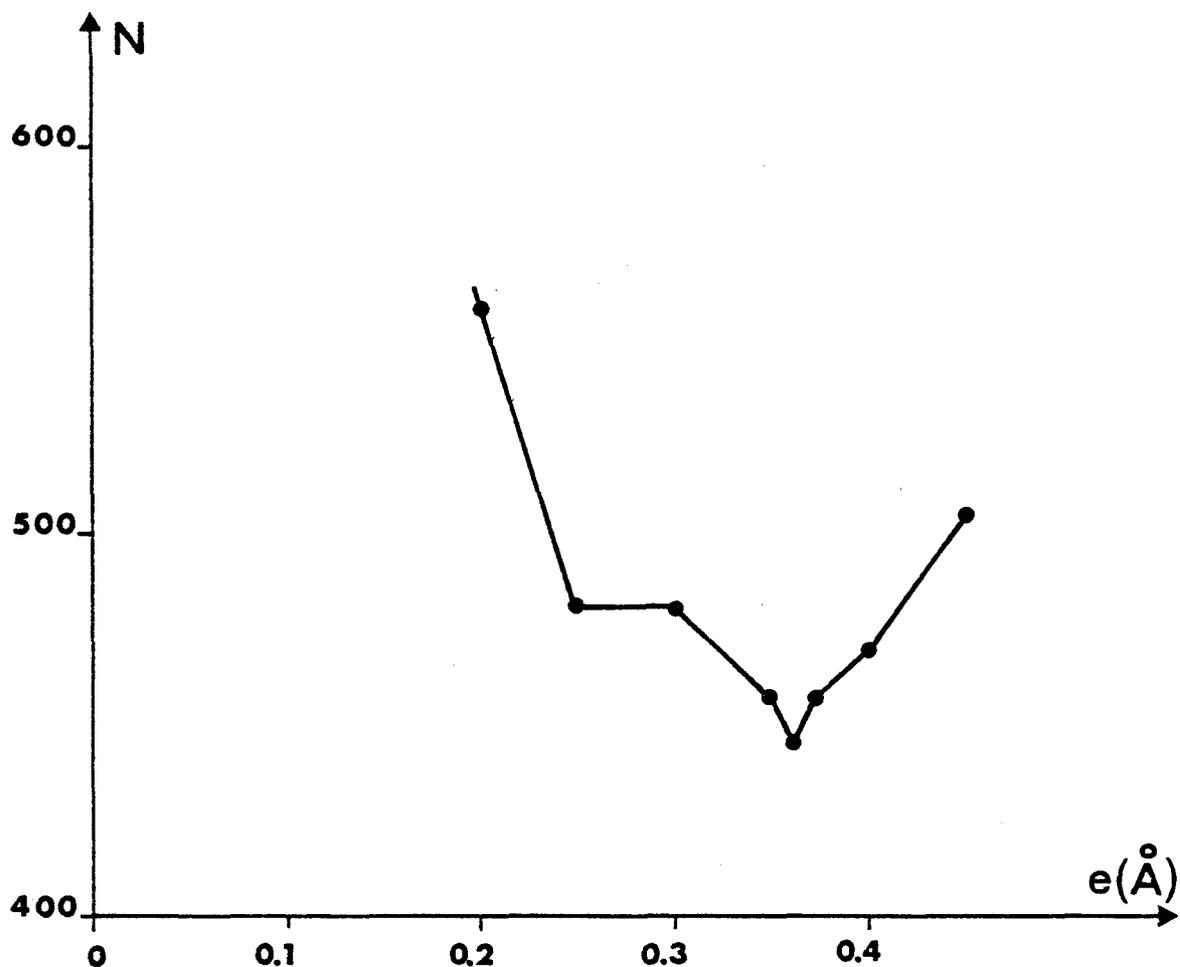


figure I.8

Nombre de configurations interdites entre 2 molécules premières voisines en fonction de l'excentrement (e, e, o)

(Nombre de configurations : 36×36)

On constate que la distance entre 2 atomes est nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals et que l'excentrement ne modifie pas le nombre de configurations interdites. Le recouvrement des sphères de Van der Waals est trop important : quel que soit l'excentrement, il y a toujours le même nombre de configurations impossibles.

b) Entre 2 molécules premières voisines, les sphères de Van der Waal des atomes du groupement $C \equiv N$ se chevauchent pour certaines orientations de ces 2 molécules. Nous avons calculé les distances inter-atomiques pour chacune des positions d'équilibre des molécules en fonction de l'excentrement.

La figure I-8 montre clairement que l'amplitude de l'excentrement est liée à l'encombrement stérique dû aux molécules premières voisines. La gêne minimum (444 configurations interdites sur un total de 1296) correspond à un excentrement $(e, e, 0)$ tel que $e = 0.36 \text{ \AA}$ équivalent à un centre de gravité des molécules gauches situé à 0.51 \AA du site $(0, 0, 0)$. Cette valeur est proche de celle issue de l'affinement de la structure avec le modèle de Frenkel.

Nous devons noter aussi le grand nombre de configurations interdites dans la phase plastique du succinonitrile indiquant des corrélations importantes.

VI. LE SUCCINONITRILE DANS SA PHASE BASSE TEMPERATURE.

1°) Les conditions expérimentales.

Une étude sur un échantillon de poudre de succinonitrile deutérié dans sa phase basse température ($T = 175 \text{ K}$) a été entreprise en utilisant la technique des neutrons. L'expérience a été réalisée sur le spectromètre trois axes SV 4 placé sur un guide de neutrons thermiques, au K.F.A. (Jülich). L'échantillon, emballé dans une feuille d'aluminium était placé dans un cryostat à double paroi à circulation d'azote gazeux.

L'énergie des neutrons incidents est sélectionnée à l'aide d'un double monochromateur, ici le graphite pyrolitique donnant un faisceau incident tel que $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda_i = 2.360 \text{ \AA}$). Le faisceau diffusé est analysée à l'aide d'un cristal de graphite pyrolitique.

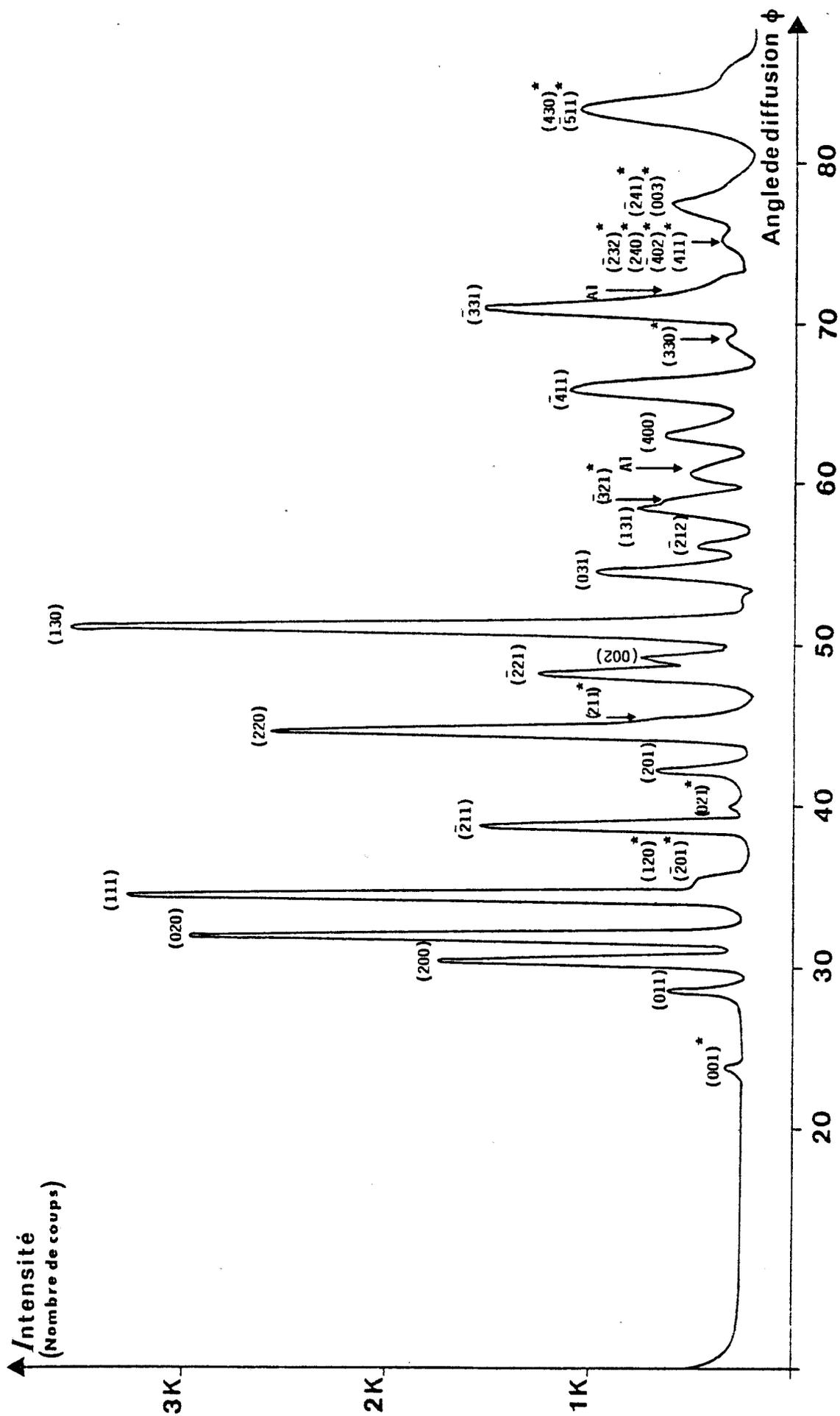


figure I.9 - Diagramme de poudre (neutrons) du succinonitrile deutérié dans sa phase basse température ($T = 175K$)
 Les raies marquées d'un astérisque n'ont pas été prises en compte dans l'ajustement.

L'intensité diffusée $S(\vec{Q}, \nu = 0)$ a été enregistrée en fonction de l'angle de diffusion $\phi = (\vec{k}_i, -\vec{k}_f)$ variant par pas de 0.25° de 5 à 105° , avec un temps de comptage de 3 mn par point.

Le diagramme de poudre obtenu est reproduit sur la figure I-9.

2°) Résultats.

Comme paramètres de départ, nous avons utilisé la maille monoclinique de PETERS et NORDMAN. A partir de ces paramètres $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}, \beta)$, nous avons déterminé une pseudo maille cubique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ telle que :

$$\begin{aligned}\vec{A} &= \vec{a} - \vec{b} \\ \vec{B} &= \vec{a} + \vec{b} \\ \vec{C} &= \vec{c}\end{aligned}\tag{I-12}$$

Le tableau VI compare les valeurs calculées à partir de la maille cubique ($a = 6.27 \text{ \AA}$ à 230 K) et les valeurs mesurées par PETERS.

	v. calculées	v. mesurées
A (Å)	8.87	9.11
B (Å)	8.87	8.60
C (Å)	6.27	5.78
β (°)	90	100.60
V (Å ³)	493	445

TABLEAU VI

Dans ces conditions, la relation entre les indices (HKL) exprimés dans le système monoclinique et les indices (hkl) du système cubique est :

$$\begin{aligned}H &= h - k \\ K &= h + k \\ L &= l\end{aligned}$$

Compte tenu de la condition d'extinction du système cubique à corps centré : $h+k+l$ pair, les raies fondamentales du système monoclinique sont telles que $K+L$ est pair. Lorsque $K+L$ est impair, il s'agit d'une raie de surstructure.

Nous avons choisi le changement de base (I-12). Les axes cristallins \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} du système cubique sont équivalents, ceci permet d'avoir des changements de base équivalents à (I-12) en faisant des permutations de \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Pour l'interprétation du spectre de poudre au début de l'attribution des raies, nous avons admis que les raies les plus intenses correspondent aux raies fondamentales. Par exemple, la raie $(1, 1, 0)$ du système cubique correspond aux raies $(0, 2, 0)$, $(2, 0, 0)$, $(1, 1, 1)$ et $(\bar{1}, 1, 1)$ du système monoclinique ; de même $(2, 0, 0)$ correspond aux raies $(0, 0, 2)$ et $(2, 2, 0)$. Dans ces conditions, la plupart des raies de Bragg ont pu être indicées sans ambiguïté. Le tableau VII donne les résultats obtenus.

H K L	θ_{exp}	θ_{cal}
0 0 1*	11.95	11.99
0 1 1	14.28	14.40
2 0 0	15.15	15.13
0 2 0	15.94	15.38
1 1 1	17.22	17.30
1 2 0*	17.70	17.65
$\bar{2}$ 0 1		17.67
$\bar{2}$ 1 1	19.37	19.45
0 2 1*	20.00	20.09
2 0 1	21.12	21.17
2 2 0	22.28	22.22
2 1 1*	22.75	22.72
$\bar{2}$ 2 1	24.09	24.12
0 0 2	24.54	24.60
1 3 0	25.50	25.51
0 3 1	27.30	27.39
$\bar{2}$ 1 2	28.10	28.05
1 3 1	29.31	29.22
$\bar{3}$ 2 1*	29.50	29.51
4 0 0	31.50	31.47
$\bar{4}$ 1 1	32.94	32.96
3 3 0*	34.50	34.56
$\bar{3}$ 3 1	35.44	35.44
$\bar{2}$ 3 2*	37.50	37.52
4 1 1		37.62
$\bar{4}$ 0 2		37.37
2 4 0		37.33
$\bar{2}$ 4 1*	38.70	38.74
0 0 3		38.55
4 3 0*	41.60	41.61
$\bar{5}$ 1 1		41.54

TABLEAU VII

Parmi les raies qui ont pu être attribuées, les raies du type $(0, K, 0)$ avec K impair et $(H, 0, L)$ avec H impair n'apparaissent pas, confirmant ainsi la possibilité du groupe spatial $P2_1/a$ avancé par PETERS.

Nous avons obtenu les paramètres suivants, à $T = 175$ K.

$$a = 9.19(1) \text{ \AA}$$

$$b = 8.62(1) \text{ \AA}$$

$$c = 5.77(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.17(9) \text{ \AA}$$

$$v = 450(1) \text{ \AA}^3$$

3°) Interprétation.

Le paramètre de la maille de succinonitrile à $T = 234$ K, c'est-à-dire à une température proche de la transition phase plastique-phase ordonnée vaut 6.27 \AA équivalent à un volume de $123 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$. Par contre, dans la phase basse température où la maille contient 4 molécules, les paramètres à 175 K donnent un volume de $112 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$. Cette variation importante de volume à la transition explique le fractionnement du cristal au changement de phase.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS ET RESULTATS

DE DIFFUSION NEUTRONIQUE

DISPOSITIFS ET RESULTATS
DE DIFFUSION NEUTRONIQUE

I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR LA DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS.

- 1) Le spectromètre à 3 axes.
- 2) Préparation des échantillons.

II. RESULTATS.

- 1) Diffusion à la température ambiante.
- 2) Evolution de la diffusion en fonction de la température.
- 3) Les phonons.

DISPOSITIFS ET RESULTATS

DE DIFFUSION NEUTRONIQUE

I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR LA DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS.

1°) Le spectromètre à 3 axes.

Les expériences de diffusion neutronique ont été faites au K.F.A. (Jülich) sur le spectromètre à trois axes SV.4 placé sur un guide de neutrons thermiques. Un spectromètre à trois axes est un appareil destiné à mesurer des relations de dispersion $v = f(\vec{Q})$ par diffusion inélastique des neutrons. L'idée directrice de la mesure est que l'interaction neutron-matière entraîne des transferts de moment et d'énergie entre le neutron et le corps irradié.

Celle-ci se caractérise par les équations de conservation de la quantité de mouvement et de la conservation de l'énergie :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q} = \vec{G} + \vec{q} \quad \text{II-1-a}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} (k_i^2 - k_f^2) = \hbar v \quad \text{II-1-b}$$

\vec{k}_i représente la quantité de mouvement du neutron incident et

\vec{k}_f la quantité de mouvement du neutron diffusé

\vec{Q} est le vecteur de diffusion

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque et q le vecteur d'onde.

v défini par $\frac{\hbar^2}{2m_N} (k_i^2 - k_f^2) = \hbar v$ (avec m_N masse du neutron) correspond à l'énergie transférée par le neutron au cristal. Suivant les valeurs relatives de k_i et k_f , v peut être soit positif et le neutron perd de l'énergie au profit d'un phonon qui est créé, soit négatif et dans ce cas le neutron gagne de l'énergie au profit d'un phonon annihilé.

Pour cela, un réacteur à neutrons fournit un flux de neutrons thermiques dont le spectre en longueur d'onde est sensiblement maxwellien. Pour les expériences de diffusion inélastique, les formules (II-1) indiquent que pour obtenir un phonon de fréquence $v(\vec{q}, j)$ pour un vecteur de diffusion \vec{Q} donné, il est nécessaire que le faisceau de neutrons arrivant sur l'échantillon soit monocinétique de longueur d'onde λ_i . Le même problème se pose après diffusion où seuls les neutrons de longueur d'onde λ_f doivent être détectés. Le moyen utilisé par un spectromètre à 3 axes pour sélectionner respectivement λ_i et λ_f sur les faisceaux incident et diffusé est l'utilisation de monochroma-

teurs. Ceux-ci constituent deux des axes du spectromètre, le 3ème axe est celui du porte-échantillon. Pour éviter les confusions, le monochromateur sur le faisceau diffusé est appelé analyseur. Le détecteur en général au $B^{10}F_3$ est relié à une baie de comptage. A cause des instabilités de puissance du réacteur, les expériences de diffusion neutro-nique se font en général à moniteur constant. Le moniteur est un détecteur de faible efficacité qui prélève une infime partie des neutrons réfléchis par le monochromateur ($\sim 10^{-5}$), fournissant ainsi une information concernant le nombre de neutrons incidents sur l'échantillon. On travaille donc toujours avec un nombre constant de neutrons atteignant le cristal à étudier. La figure II-1 donne un schéma de construction du spectromètre à trois axes. On note que deux monochromateurs sont montés en série pour rendre le faisceau incident très monochromatique et réduire le bruit de fond.

D'autre part, il ne faut pas perdre de vue l'intensité diffusée éventuellement par les ordres supérieurs. Si un plan $(h k \ell)$ du monochromateur est en position correcte pour diffracter les neutrons de longueur λ_i , tous les plans $(nh, nk, n\ell)$ avec n entier) seront en même temps en position pour diffracter les neutrons de longueur d'onde λ_i/n dans la même direction que les neutrons de longueur d'onde λ_i . De même, l'analyseur diffracte à la fois les neutrons de longueur d'onde λ_f et λ_f/m (m entier). Généralement, les longueurs d'onde harmoniques les plus gênantes sont les harmoniques 2 et 3 du monochromateur et de l'analyseur. Pour éliminer ces effets d'ordre supérieur, on interpose soit un filtre au graphite, en prenant k_i ou k_f égaux à 2.662 \AA^{-1} , soit un filtre au béryllium si k_i ou k_f sont inférieurs à 1.58 \AA^{-1} .

Les faisceaux incident et diffusé généralement dans un plan horizontal définissent les directions des quantités de mouvement \vec{k}_i et \vec{k}_f . Ce plan formé par \vec{k}_i et \vec{k}_f constitue dans le réseau réciproque du cristal le plan de diffusion. Le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ étant contenu dans ce plan, l'équation vectorielle (II-1) se réduit à 2 équations scalaires :

$$\begin{aligned} k_{ix} - k_{fx} &= Q_x = G_x + q_x \\ k_{iy} - k_{fy} &= Q_y = G_y + q_y \end{aligned} \tag{II-2}$$

où le système d'axes Oxy est fixe par rapport au plan de diffusion. Pour obtenir un phonon de fréquence $\nu(\vec{q}, j)$, \vec{Q} (et par la suite \vec{q}) est fixé et les inconnues sont k_{ix} , k_{iy} , k_{fx} et k_{fy} . Comme le monochromateur et l'analyseur déterminent k_i et k_f par la loi de Bragg :

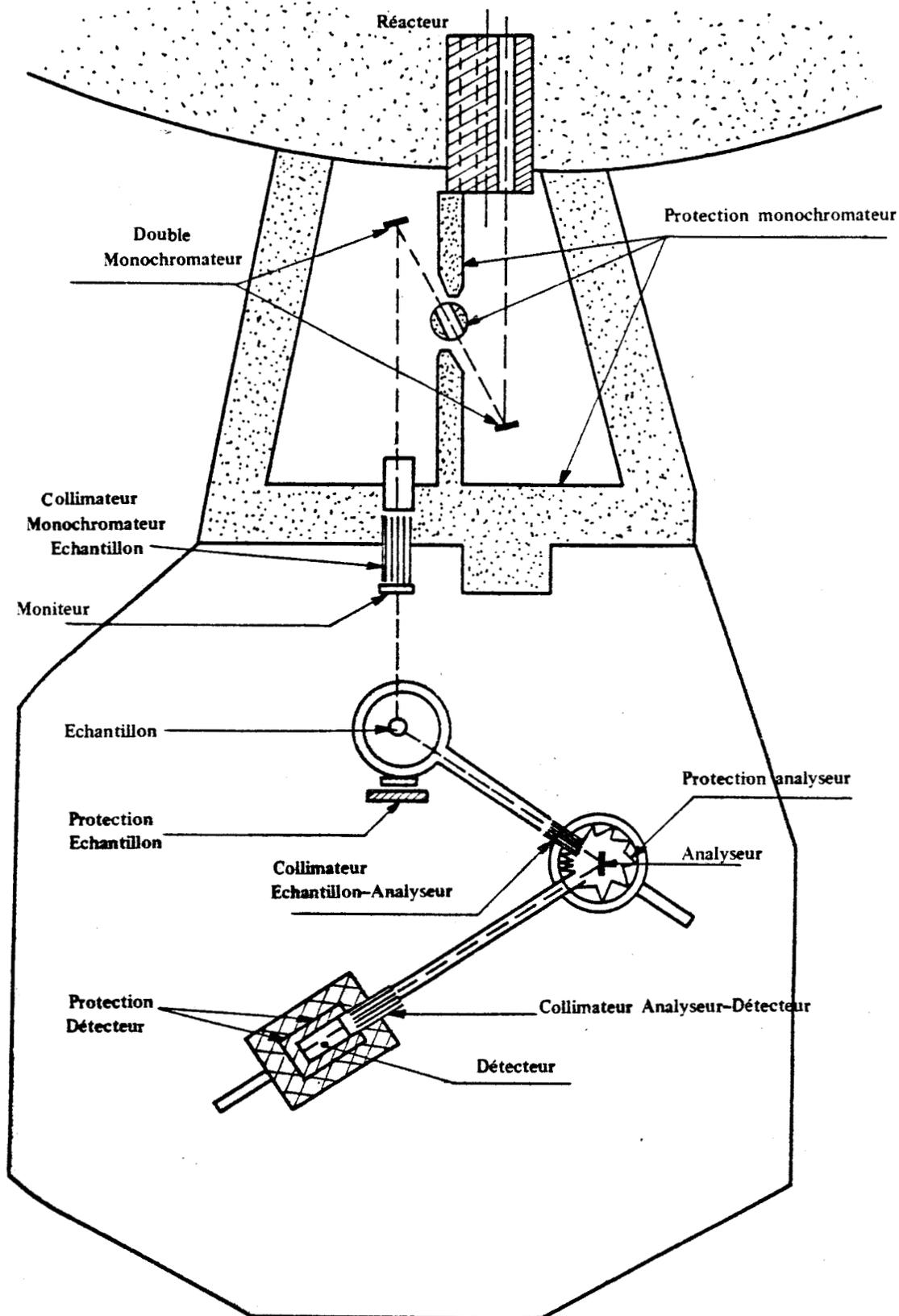


figure II.1

Schéma de principe d'un spectromètre à trois axes à double monochromateur

$$2d_M \sin \theta_M = \lambda_i = \frac{2\pi}{k_i}$$

$$2d_A \sin \theta_A = \lambda_f = \frac{2\pi}{k_f}$$

il est plus judicieux de choisir k_i , k_f , ψ et ϕ comme inconnues. ψ est l'angle entre le faisceau incident et la direction y du réseau réciproque et ϕ l'angle entre les faisceaux incident et diffusé (figure II-2)

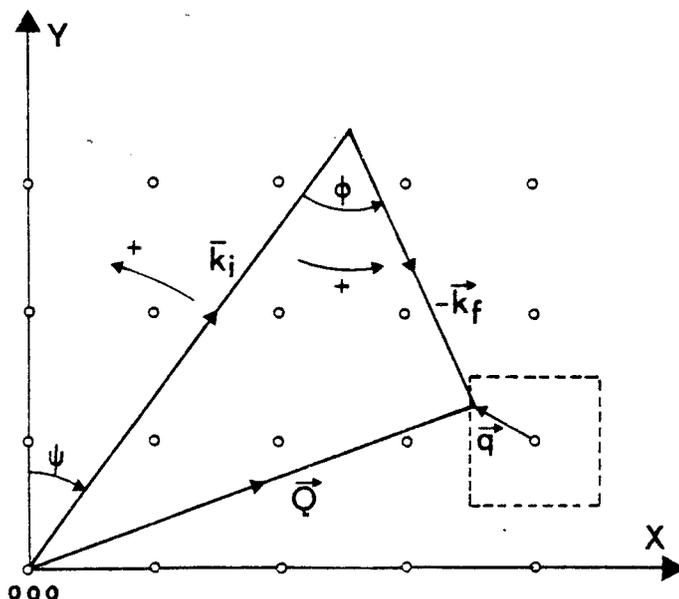


figure II.2

plan de diffusion

Les équations de conservation s'écrivent alors :

$$Q_x = -k_i \sin \psi - k_f \sin (\phi - \psi)$$

$$Q_y = k_i \cos \psi - k_f \cos (\phi - \psi)$$

(II-3)

$$h\nu = \frac{\hbar}{2m_N} (k_i^2 - k_f^2)$$

soit un système de trois équations à quatre inconnues. Pour déterminer complètement le système, il faut fixer par avance l'une de ces inconnues. Ici, on a fixé k_i , mais généralement on fixe soit k_i , soit k_f .

Pour le spectromètre utilisé (SV 4), l'énergie du neutron incident est sélectionnée à l'aide d'une réflexion sur 2 cristaux monochromateurs de graphite pyrolitique. On choisit $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ soit 14.5 meV pour l'énergie incidente, de façon à pouvoir éventuellement ajouter un filtre au graphite pour éliminer les effets des ordres supérieurs. L'analyse en énergie du faisceau diffusé est faite par un cristal de graphite pyrolitique. Dans ces conditions, la résolution en énergie (FWHM) du spectromètre est de l'ordre de 0.24 THz (1 meV).

Du fait des longueurs de diffusion cohérente et incohérente de l'hydrogène et du deutérium :

$$\begin{array}{ll}
 b_{\text{H}}^{\text{coh}} = -0.374 \text{ (} 10^{-12} \text{ cm/atome)} & \sigma_{\text{H}}^{\text{coh}} = 1.79 \text{ (barns)} \\
 b_{\text{H}}^{\text{inc}} = 2.518 & \sigma_{\text{H}}^{\text{inc}} = 79.71 \\
 b_{\text{D}}^{\text{coh}} = 0.667 & \sigma_{\text{D}}^{\text{coh}} = 5.59 \\
 b_{\text{D}}^{\text{inc}} = 0.418 & \sigma_{\text{D}}^{\text{inc}} = 2.20
 \end{array}$$

nous avons travaillé avec des échantillons de succinonitrile deutérié afin de privilégier l'aspect cohérent de la diffusion.

2°) Préparation des échantillons.

a. Purification du produit.

La méthode de purification par fusion de zone est basée sur la différence de solubilité des impuretés dans les phases solide et liquide du produit à purifier. Le succinonitrile étant stable de part et d'autre du point de fusion, le produit fourni par le K.F.A. a été purifié par cette technique. Pour cela, il est transféré dans un tube de verre pyrex de 18 mm de diamètre intérieur et de 50 cm de haut que l'on scelle ensuite sous vide. L'appareil commercial "Fisher" utilisé comprend essentiellement deux résistances chauffantes ayant la forme d'un anneau, distantes de 10 cm, au-dessus desquelles se trouve un dispositif de refroidissement par jets d'air comprimé permettant de limiter la hauteur de la zone fondue (figure II-3). Cet ensemble effectue un déplacement lent à vitesse réglable le long du tube scellé au cours duquel se produit la purification et un déplacement rapide en sens inverse permettant ainsi d'effectuer plusieurs passages. Une hauteur de zone fondue de 1 cm et une vitesse d'abaissement de 1,5 cm/heure conduisent à une purification optimum nécessitant environ cinquante passages. Les impuretés étant plus solubles dans la phase liquide, le produit purifié se trouve à la partie supérieure du tube qui est alors transparente tandis qu'à la partie inférieure, l'aspect translucide du produit restant se trouve renforcé. Seul le produit purifié contenu dans le tiers supérieur du tube est utilisé.

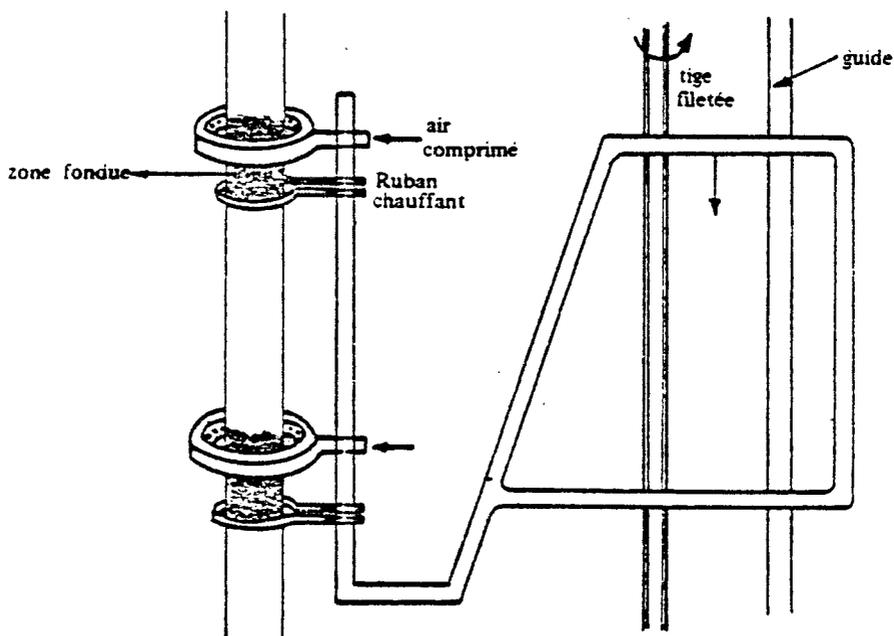


figure II.3

Appareil utilisé pour la purification du succinonitrile (d'après H.FONTAINE)

b. Fabrication des cristaux.

La solubilité du succinonitrile dans les solvants usuels est beaucoup trop importante pour que la méthode de fabrication de monocristaux en solution par cristallisation sur un germe aux dépens d'une solution saturée, puisse être mise en oeuvre. Pour la fabrication des cristaux, deux autres méthodes de préparation ont alors été utilisées :

- la méthode de Bridgman-Stockbarger où le produit fondu, stable au-dessus de sa température de fusion, se solidifie en franchissant très lentement un gradient de température très localisé.
- la condensation sur un point froid de la vapeur du produit. Il s'agit de la croissance par sublimation qui nécessite une forte pression de vapeur saturante du produit que l'on veut cristalliser.

i) La méthode de Bridgman-Stockbarger.

L'appareillage comprend :

- un four cylindrique vertical constitué d'un tube central en verre pyrex de 25 cm de haut et de 1,8 cm de diamètre intérieur, autour duquel est enroulée une résistance chauffante de 68 Ω . Une résistance chauffante additionnelle de 7 Ω est bobinée aux extrémités pour y compenser les pertes de chaleur. La résistance chauffante, alimentée par une source de tension réglable stabilisée maintient le centre du four à la température de 63°C.

- un réfrigérant à double paroi sur lequel repose le four. Les tubes centraux du réfrigérant et du four ont même diamètre et sont coaxiaux. Le réfrigérant est alimenté à l'aide d'une pompe centrifuge par l'eau d'un thermostat dont la température est stabilisée à 23°C par une régulation à thermomètre à contact fonctionnant par tout ou rien. L'ensemble four et réfrigérant est placé dans une enceinte calorifugée (figure II-4). L'enregistrement de la température, effectué à l'aide d'une thermistance translaturée à vitesse constante suivant l'axe du système est reporté sur la figure II-5. Après une journée de fonctionnement, les fluctuations de température mesurées en un point du four sont inférieures à 0.1°C par 24 heures.

La cristallisation s'effectue dans une ampoule de verre pyrex dans laquelle le produit purifié est transféré et qui est ensuite scellée sous vide. La partie inférieure de l'ampoule est constituée d'un tube capillaire de 1 mm de diamètre et de 1 cm de haut. L'ampoule est ensuite placée au centre du four (le succinonitrile est alors liquide), puis abaissée vers le réfrigérant à la vitesse de 2 mm/heure. La cristallisation s'amorce d'abord à l'extrémité du capillaire dans lequel ne se développe en général qu'un seul germe conduisant à la formation du monocristal.

ii) La croissance par sublimation.

Elle consiste à sublimer le composé en le chauffant à une température T_1 en condensant sa phase vapeur à l'état solide sur un point froid à une température T_2 . Les températures T_1 et T_2 restent fixes lors de la croissance du cristal. La pression de vapeur très importante susceptible d'exister dans l'ampoule de croissance pour une température peu élevée incite à choisir des conditions de croissance où les risques de bris sont minimisés. Nous avons donc opté pour une température T_1 correspondant à une tension de vapeur voisine de 0.1 bar,

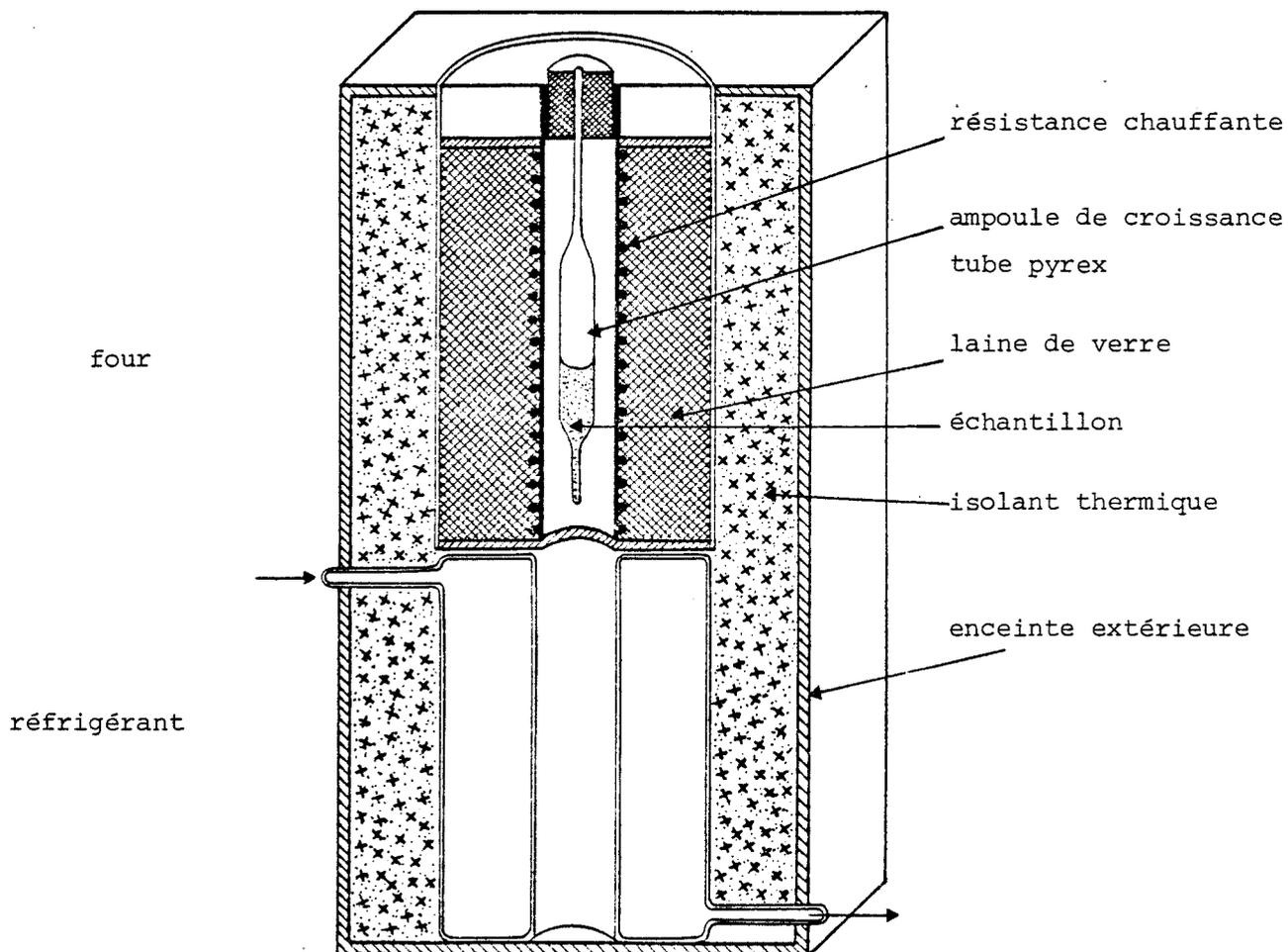


figure II.4 - fabrication des cristaux
méthode de Bridgman-Stockbarger

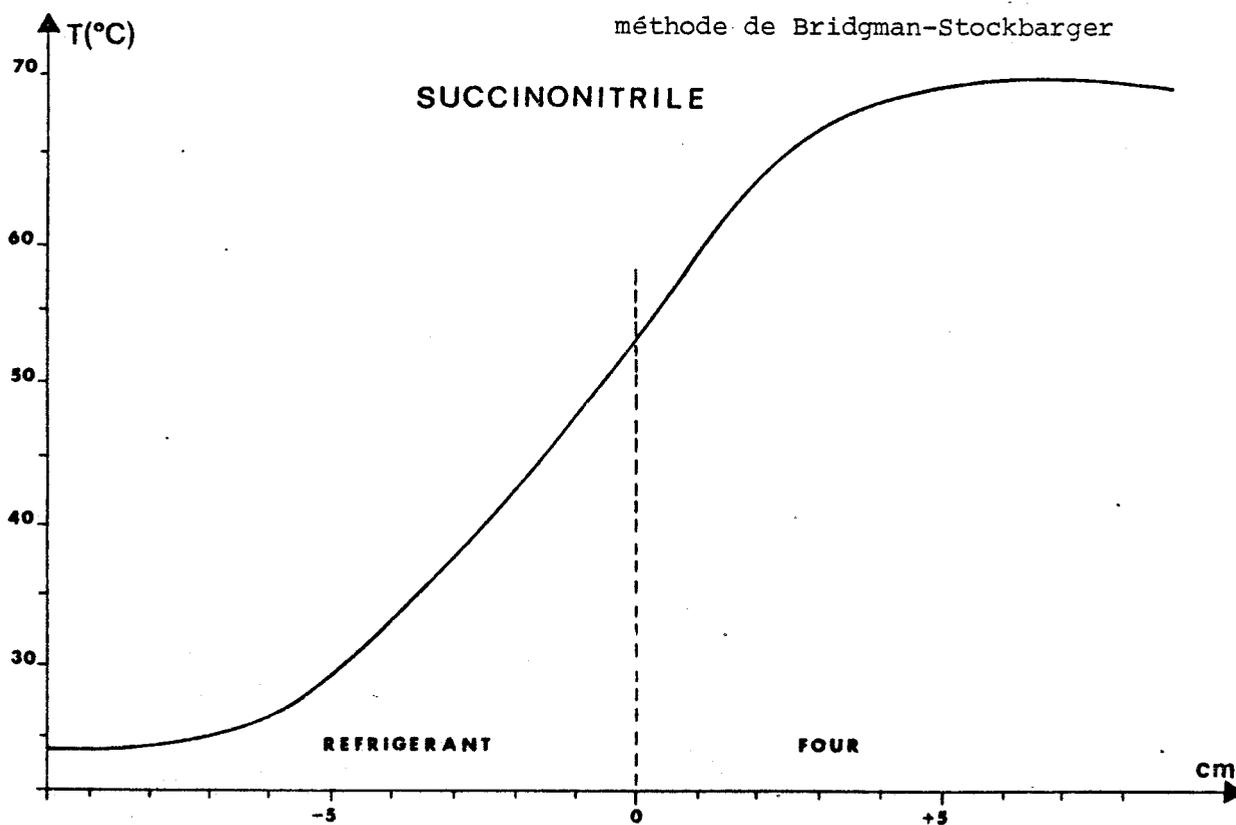


figure II.5 - Température mesurée en différents points du système
four-réfrigérant (H.FONTAINE)

c'est-à-dire de 50°C. C'est l'huile de vaseline qui remplit le rôle de fluide thermostatique. Un ensemble de régulation comprenant un thermomètre à contact, une résistance chauffante et une pompe à palettes est logé dans un vase Dewar. La pompe fait circuler de l'huile dans la double paroi d'un thermostat cylindrique (figure II-6) contenant lui-même de l'huile qui se trouve ainsi régulée en température si le débit est suffisant.

Grâce à la grande inertie thermique du thermostat qui contient environ deux litres d'huile, la température est régulée à mieux que 1/10 de degré autour de 50°C. De telles variations en température seraient difficilement admissibles pour une croissance en solution mais conviennent tout à fait ici car elles n'influencent que sur la température du point chaud en modifiant de façon minime la pression donc le nombre de molécules de succinonitrile dans l'atmosphère de l'ampoule.

Le point froid à la température de 20°C est fourni par la température régulée de l'air extérieur.

Les ampoules de croissance sont des tubes de pyrex ou de quartz scellés sous vide et contenant du succinonitrile. La forme des ampoules utilisées varie suivant les types d'échantillons désirés :

- pour la diffusion neutronique qui nécessite des échantillons aussi volumineux que possible, les cristaux sont fabriqués dans des ampoules cylindriques terminées par un capillaire. Le verre pyrex contient des boro-silicates qui réduisent considérablement l'intensité diffusée. De ce fait, une opération de démoulage très délicate doit être effectuée. Le démoulage nécessite un chauffage de l'ampoule provoquant une fusion superficielle de l'échantillon, susceptible de détériorer la qualité du cristal.

- pour l'étude aux rayons X, les cristaux utilisés sont de petites dimensions. L'expérience se trouve facilitée par le fait que les échantillons n'ont pas à être démoulés.

Ces 2 méthodes de fabrication qui nécessitent des mises en oeuvre assez simples donnent des cristaux de qualités comparables.

Afin d'éviter d'éventuels échanges des atomes de deutérium avec des atomes d'hydrogène, les cristaux deutériés sont protégés du milieu extérieur par une feuille d'aluminium. Pour les expériences de diffusion neutronique où l'intensité diffusée est proportionnelle au volume

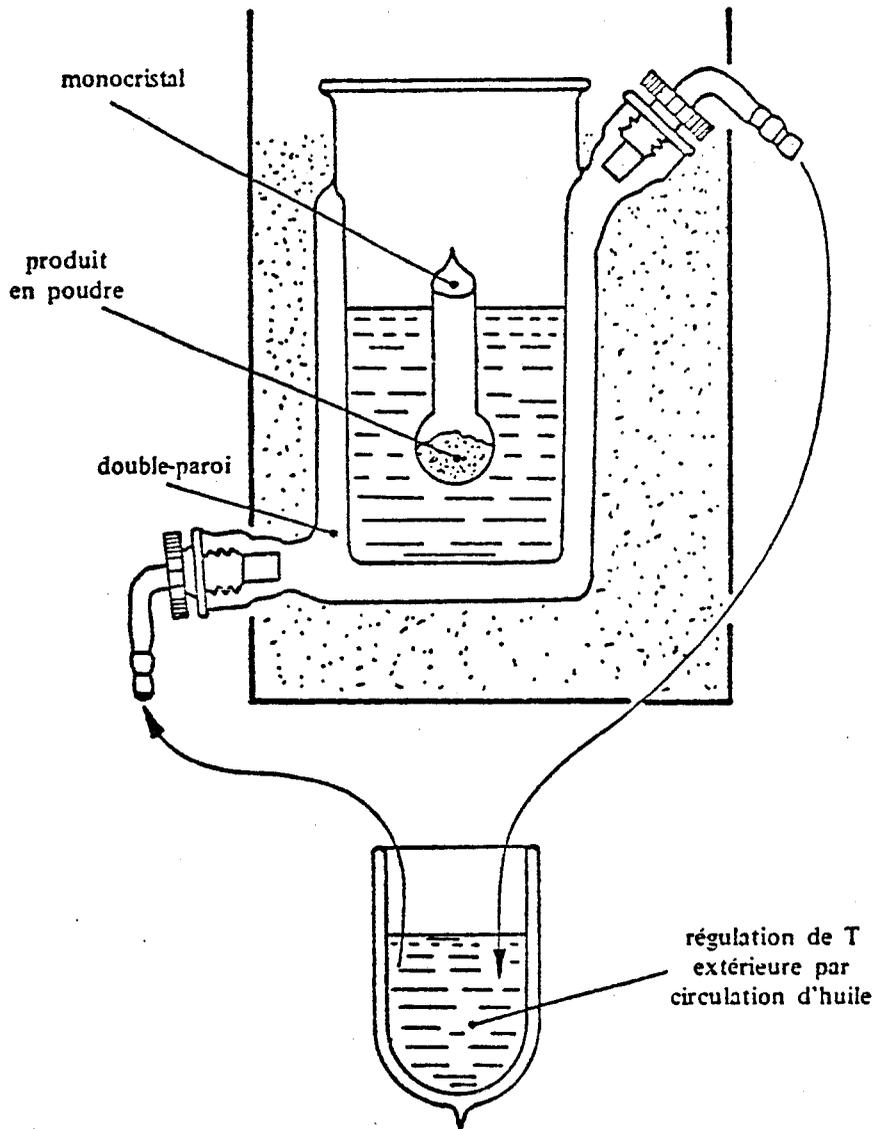


figure II.6

Thermostat à bain d'huile

de l'échantillon et où l'absorption est négligeable, nous avons intérêt à travailler avec des cristaux aussi gros que possible. Nous avons donc utilisé des cristaux d'un volume de l'ordre de 1 cm^3 .

Le cristal, placé sur une tête goniométrique, est orienté de façon à avoir le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ (dans le plan horizontal du laboratoire) situé dans le plan $(1\bar{1}0)$ du réseau réciproque permettant ainsi des mesures dans les 3 directions principales $[100]$, $[110]$ et $[111]$ du réseau réciproque. L'étude de la diffusion en fonction de la température est faite avec un échantillon placé dans un cryostat à double paroi à circulation d'azote gazeux.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Diffusion à la température ambiante.

Nous avons mesuré la diffusion quasi élastique suivant les trois directions principales de l'espace réciproque. Les données expérimentales corrigées du bruit de fond mesuré à vide sont reportés sur les figures II-7.

Pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} le long de la direction $[110]$ (figure II-7-a), en dehors de la diffraction, l'intensité diffusée présente un maximum très accentué en $(1.45, 1.45, 0)$. Il existe également un maximum secondaire, moins intense près de $(2.25, 2.25, 0)$.

La diffusion quasi élastique pour des vecteurs \vec{Q} suivant la direction $[111]$ (figure II-7-b) montre un maximum en $(1.35, 1.35, 1.35)$. Le maximum de diffusion dans cette direction apparaît plus étalé et l'intensité au maximum est moins élevée que celle du maximum principal en $(1.45, 1.45, 0)$.

Suivant la direction d'ordre 4 (figure II-7-c), l'intensité diffusée semble masquée par la tache de Bragg $(0, 0, 2)$.

Aux rayons X, M. DESCAMPS et G. MARION ont mesuré la diffusion sur le succinonitrile hydrogéné (figure II-8). On note qu'il n'existe pas de modifications significatives concernant l'intensité relative et la position des maximums par rapport aux expériences de diffusion neutronique.

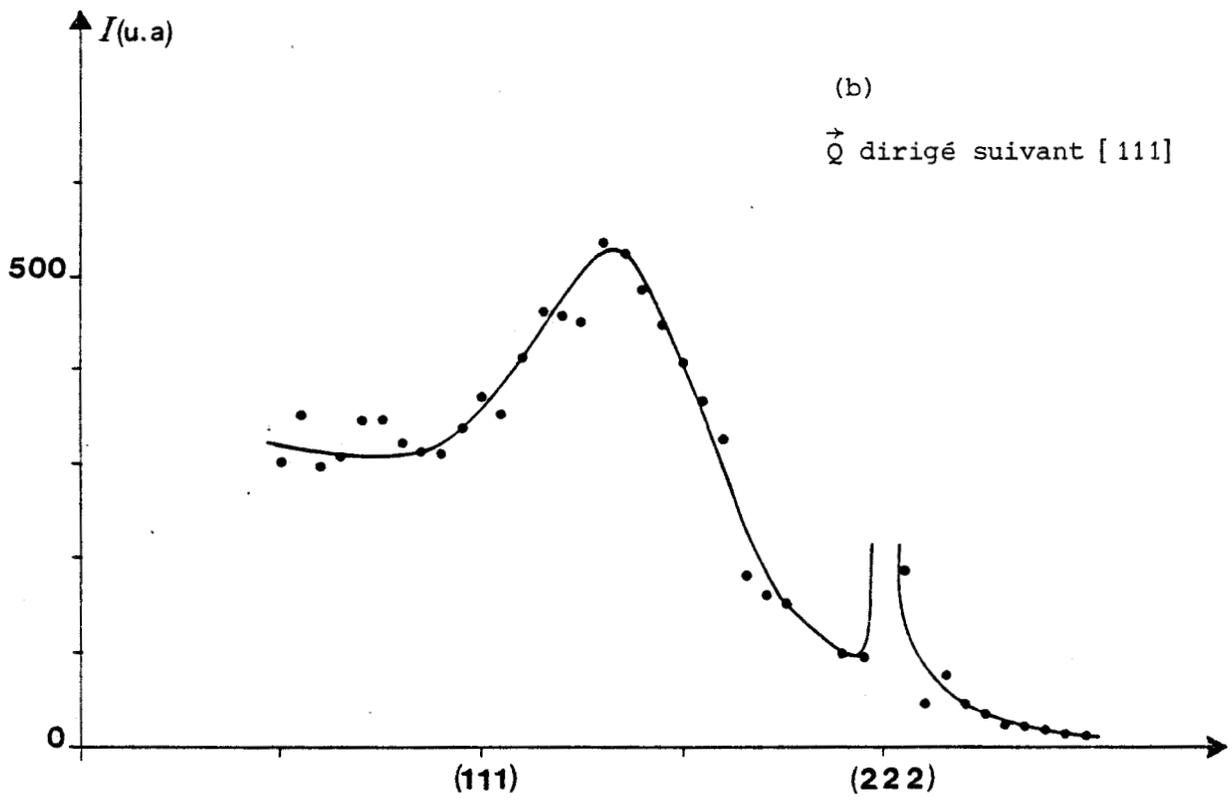
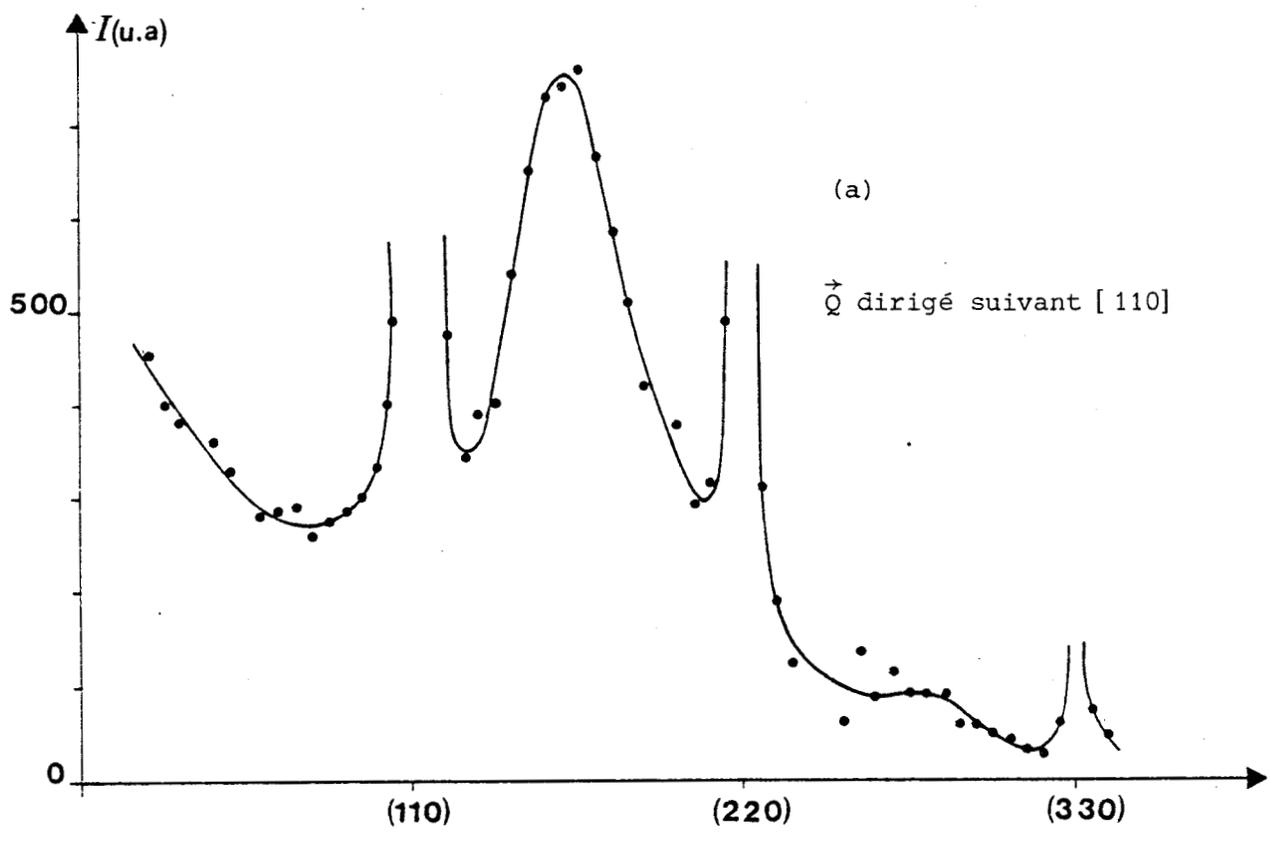


figure II.7 Diffusion neutronique expérimentale à la température ambiante

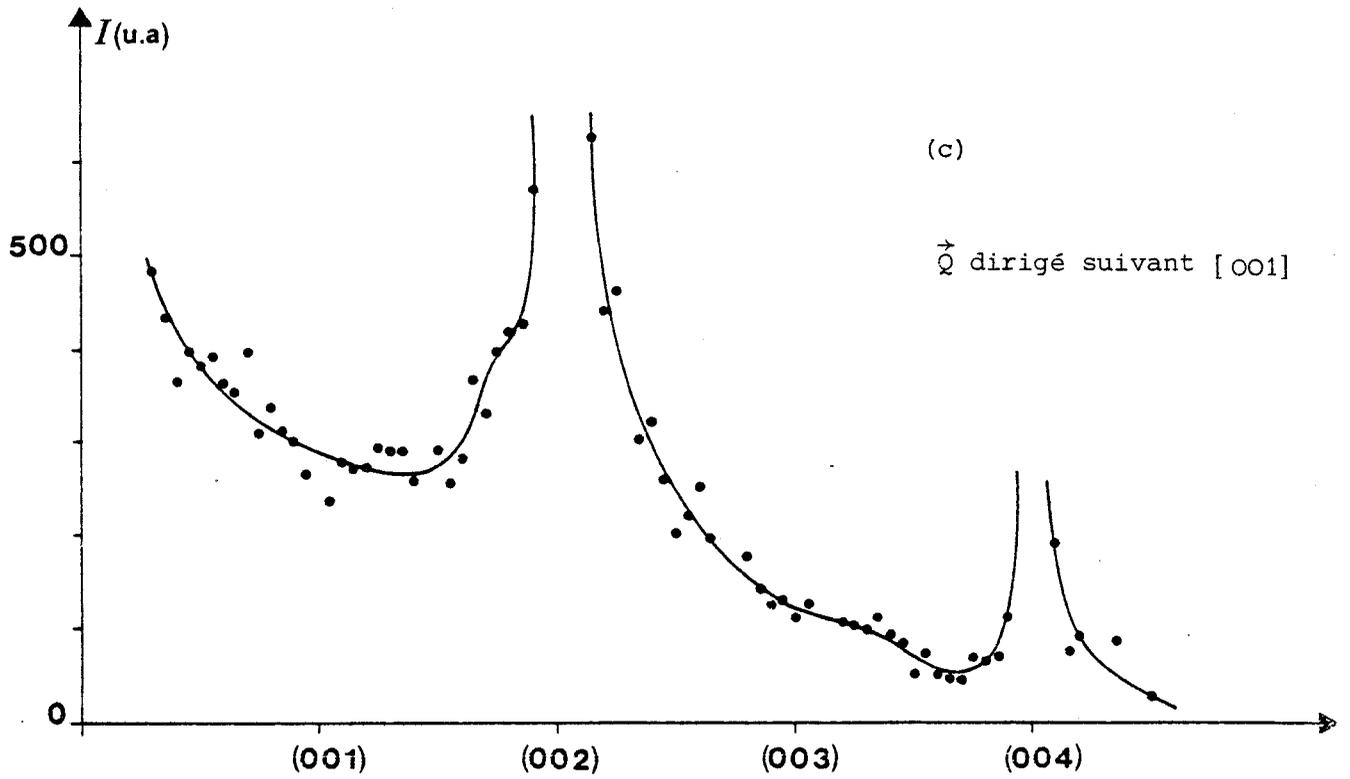


figure II.7

Diffusion neutronique expérimentale à la température ambiante

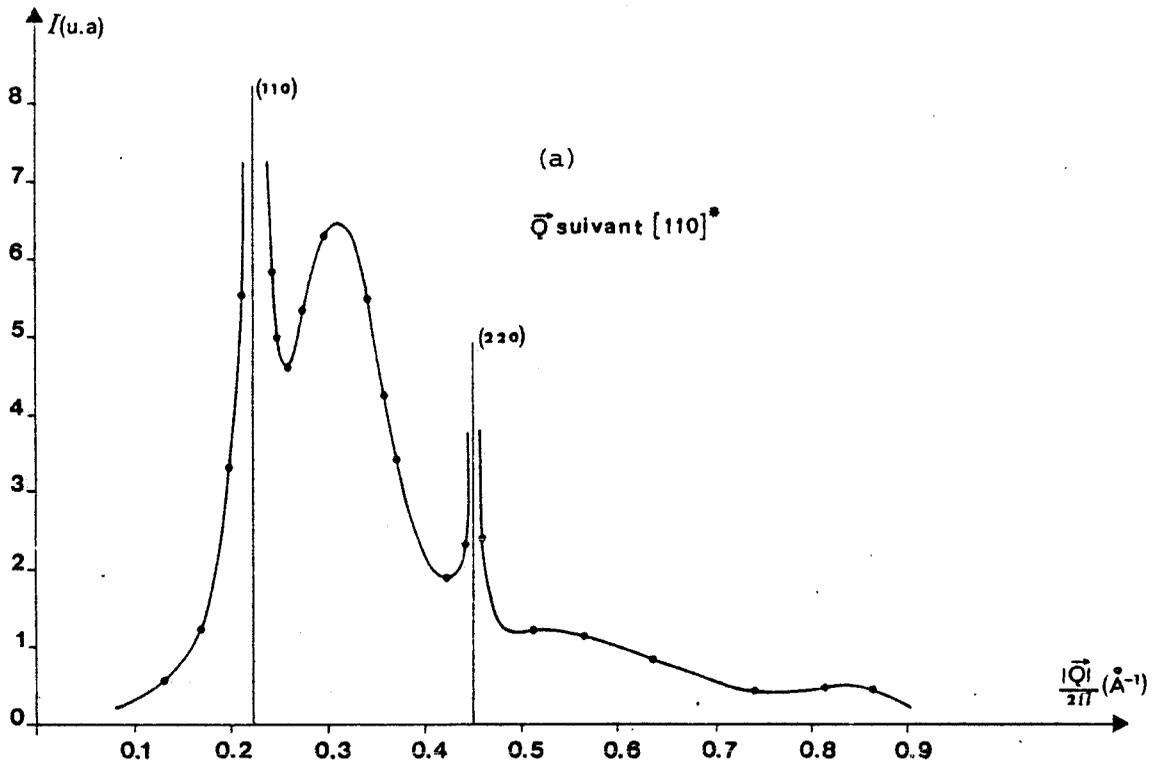


figure II.8 - Diffusion des rayons X par le succinonitrile à la température ambiante (M.DESCAMPS)

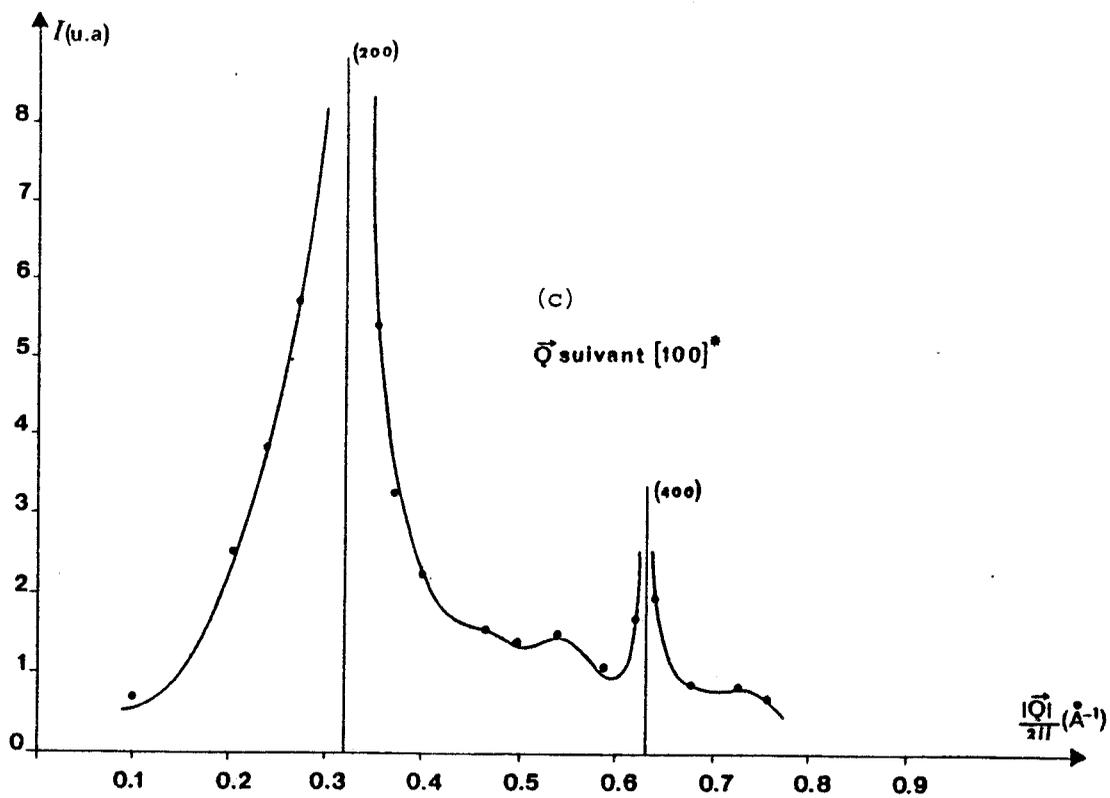
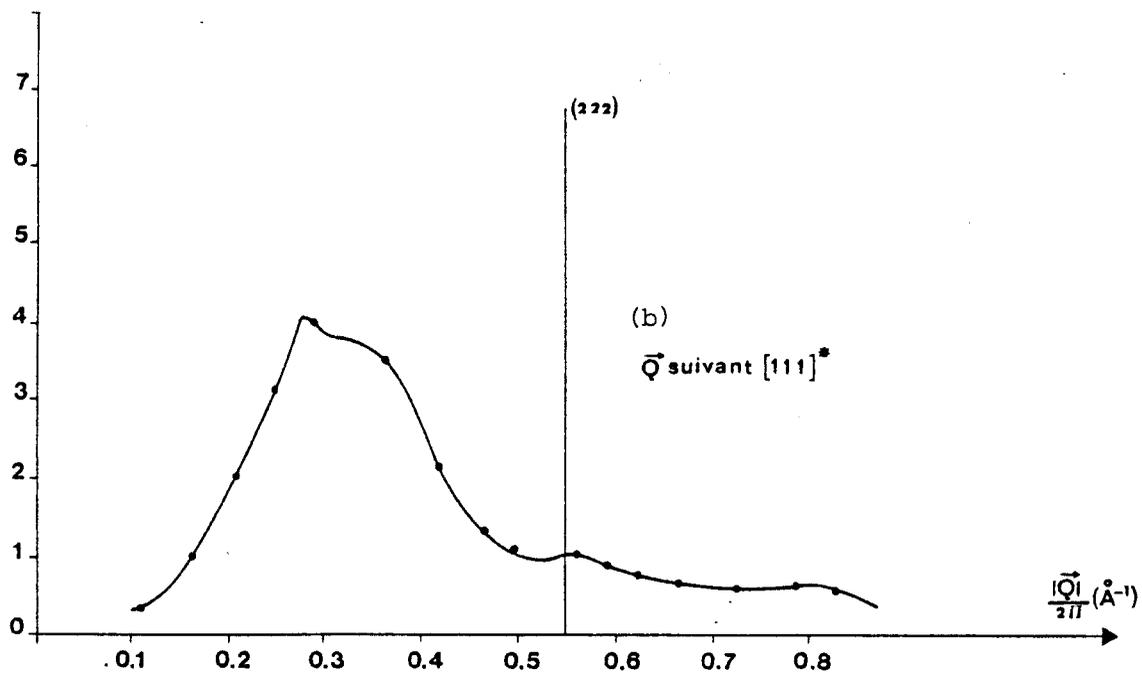


figure II.8 - Diffusion des rayons X par le succinonitrile à la température ambiante (M.DESCAMPS)

Nous avons également effectué des mesures dans le plan $(1\bar{1}0)$ avec un second cristal à $T = 295$ K. Sur la figure II-9, nous avons tracé les courbes d'isointensité expérimentales. La diffusion dans le plan $(1\bar{1}0)$ montre que l'intensité diffusée est répartie sur un anneau diffus de rayon moyen 2 \AA^{-1} . Cette intensité est modulée et on observe essentiellement une zone de diffusion intense située près de l'axe $[110]$ dont le maximum a la position $(1.40, 1.40, 0.40)$.

Pour nous assurer qu'il ne s'agit pas, dans nos expériences, d'un dérèglement éventuel du cristal ou d'un problème lié à la qualité du cristal, nous avons effectué un balayage dans la direction $[1.40, 1.40, \varrho]$ (figure II-10). La symétrie de l'intensité diffusée par rapport à l'axe $[110]$ confirme les résultats que nous venons d'exposer.

A partir de la tache de Bragg $(0, 0, 2)$, une zone de diffusion s'étend dans l'espace réciproque jusque la direction $[111]$ où il existe un maximum en $(1.35, 1.35, 1.35)$.

Pour rendre compte plus précisément de la diffusion suivant l'axe d'ordre 4, en évitant la tache de Bragg, nous avons représenté sur la figure II-11, la diffusion mesurée suivant la direction $[0.2, 0.2, \varrho]$. On note effectivement un maximum en $(0.2, 0.2, 2.0)$ aussi intense que celui près de l'axe d'ordre 2.

Par diffusion des rayons X, M. DESCAMPS a établi la carte d'iso-diffusion dans le plan $(1\bar{1}0)$ du succinonitrile (figure II-12). Le maximum de diffusion est situé sur l'axe de symétrie d'ordre 2 en $(1.40, 1.40, 0)$ alors qu'aux neutrons, il est situé en dehors de l'axe en $(1.40, 1.40, 0.40)$. A part ce point particulier, on peut remarquer que l'allure générale de la diffusion obtenue aux neutrons est la même que celle qui avait été obtenue aux rayons X.

2) Evolution de la diffusion en fonction de la température.

Pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} suivant les directions $[110]$ et $[111]$, l'intensité diffusée par le succinonitrile a été mesurée à différentes températures, de la température ambiante 295 K jusqu'à $T = 219$ K, température en dessous de laquelle le cristal utilisé a cassé en transitant. La température de transition est $T_t = 233$ K. En fait, la phase plastique peut être facilement surgelée d'une quinzaine de degrés, ce qui nous a permis de mesurer la diffusion à 219 K.

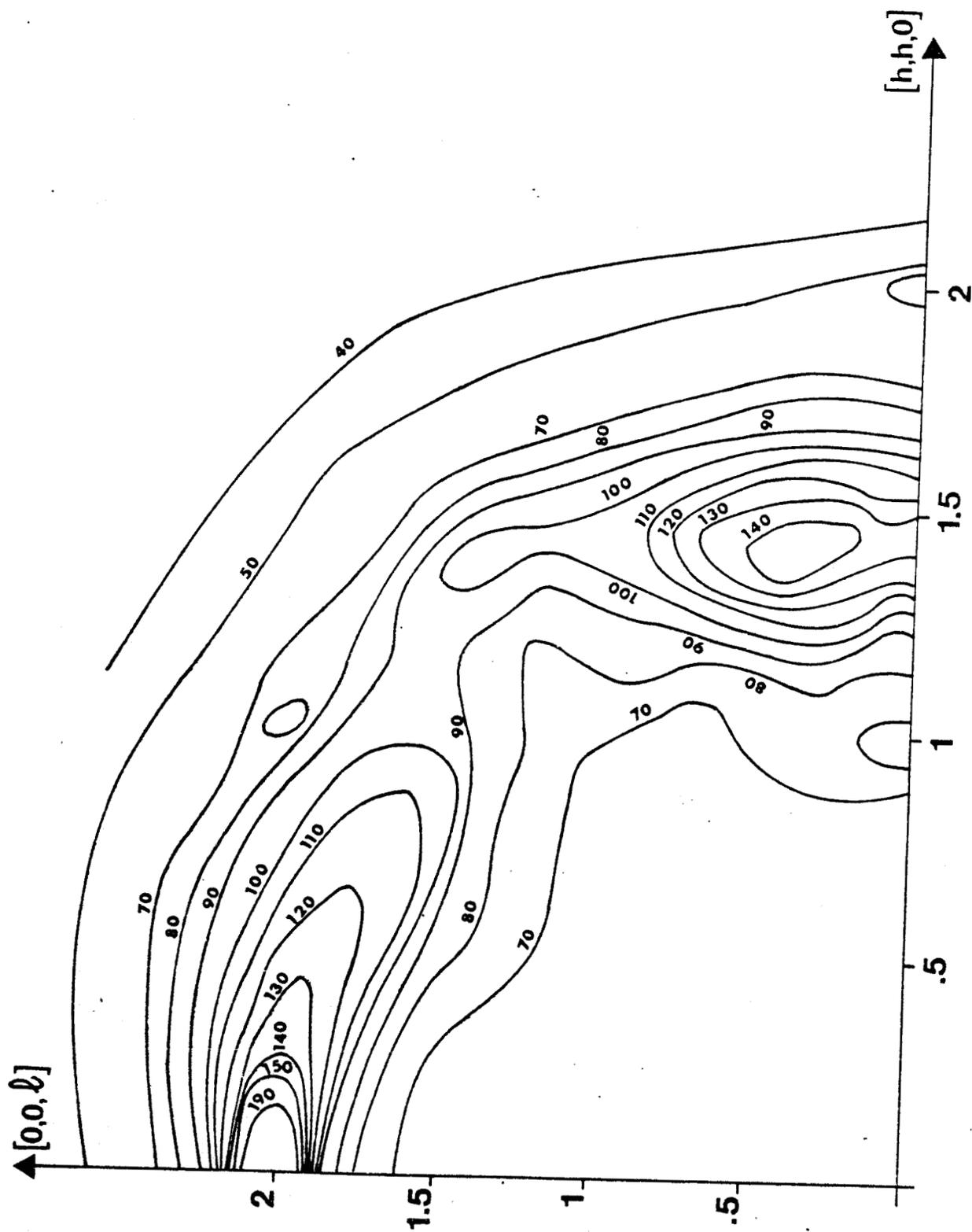


figure II.9 - Diffusion neutronique expérimentale dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ - $T = 295 \text{ K}$ - (produit deutérié)

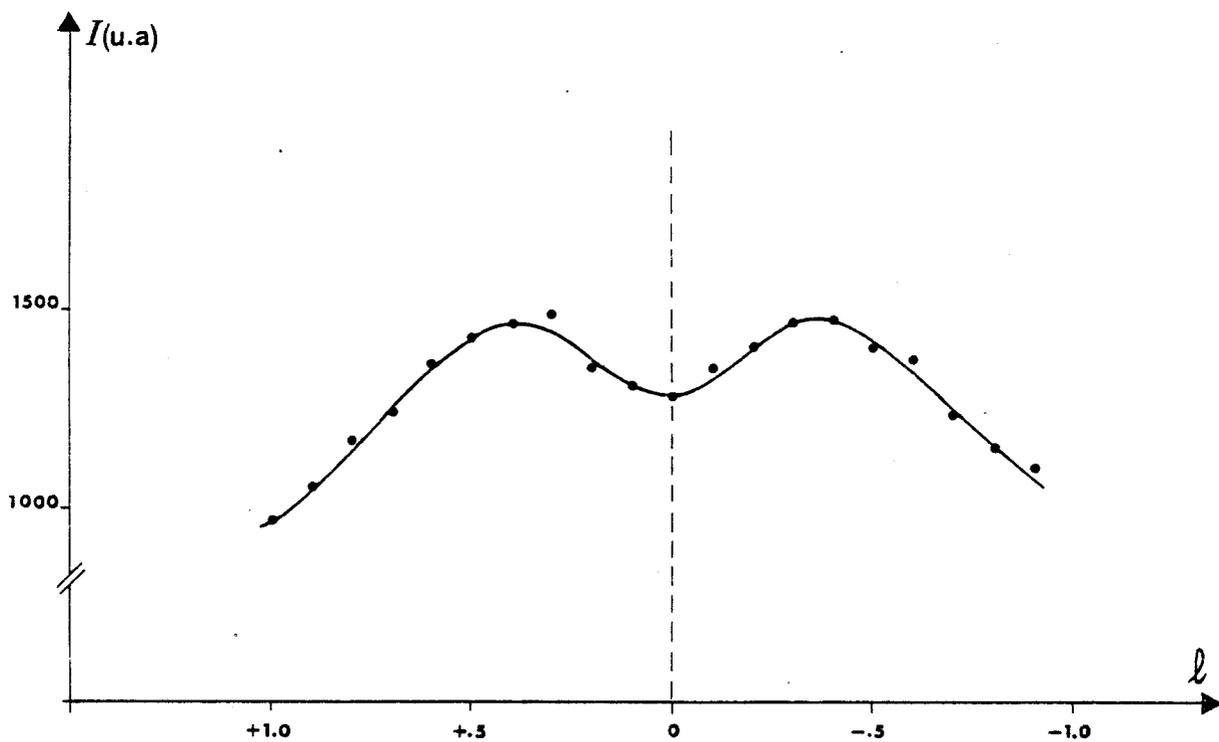


figure II.10 - Diffusion neutronique expérimentale dans la direction
 $[1.40, 1.40, l]$ à $T = 295 \text{ K}$

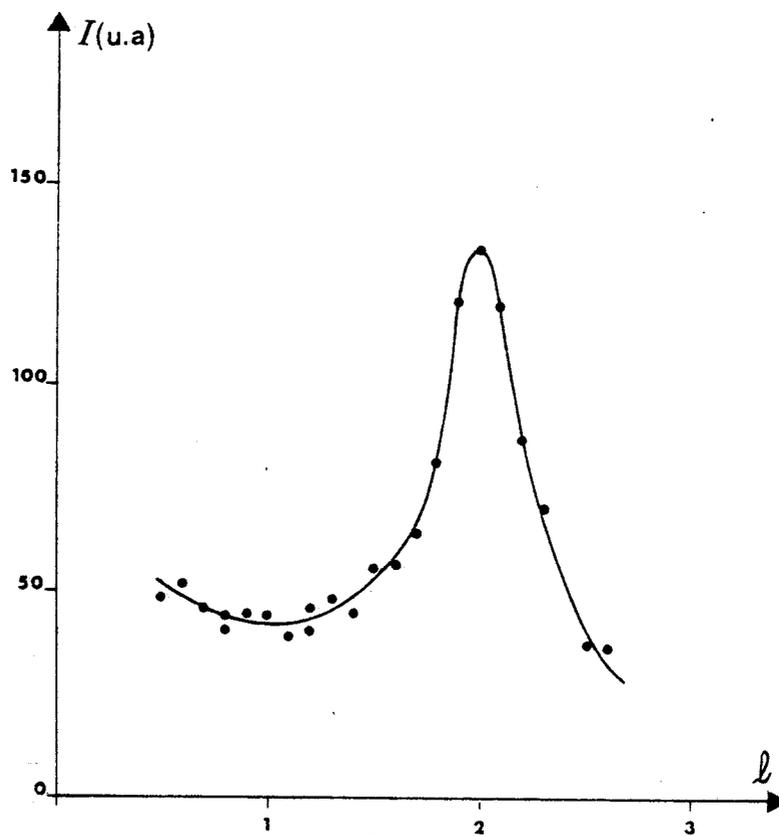


figure II.11 - Diffusion neutronique expérimentale - $T = 295 \text{ K}$
 \vec{Q} suivant $[0.20, 0.20, l]$

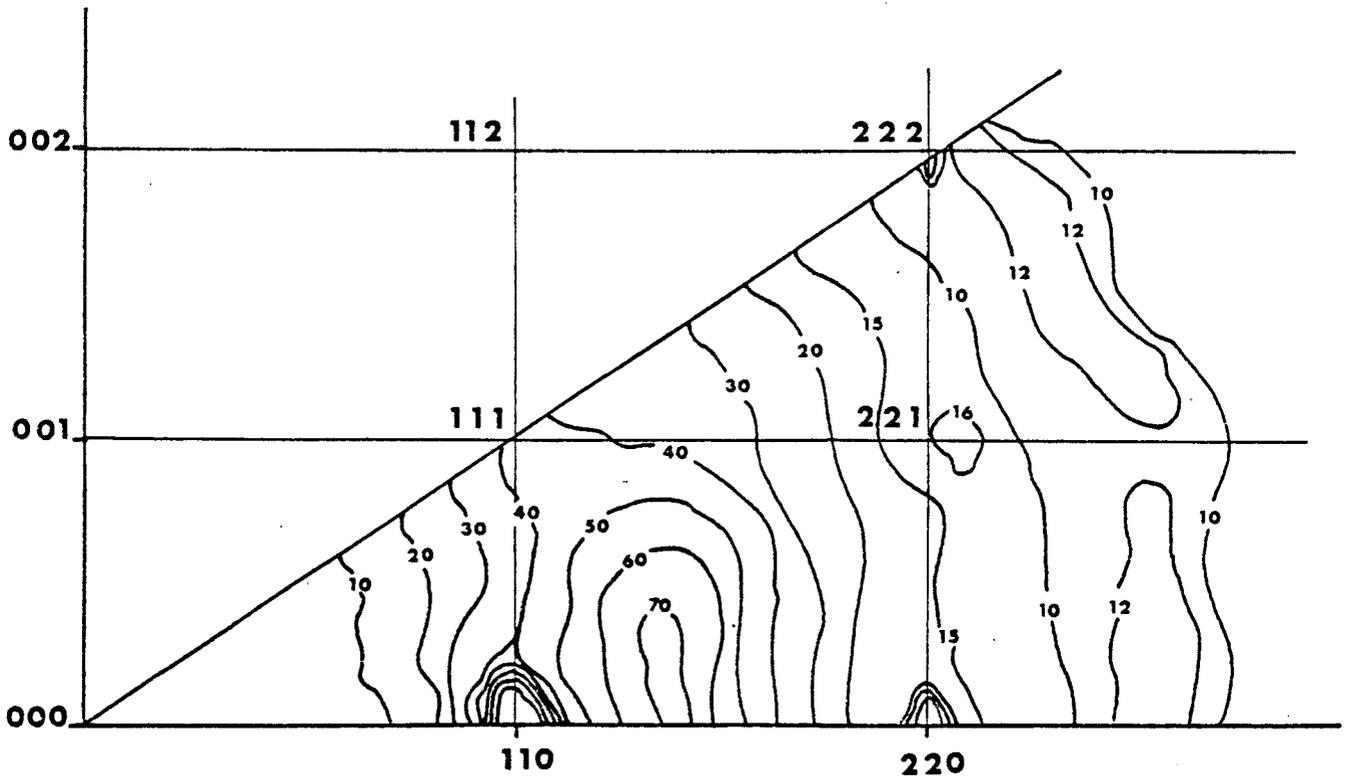


figure II.12

Carte d'isodiffusion des rayons X pour \vec{Q} situé dans le plan $(1\bar{1}0)$

(d'après M.DESCAMPS)

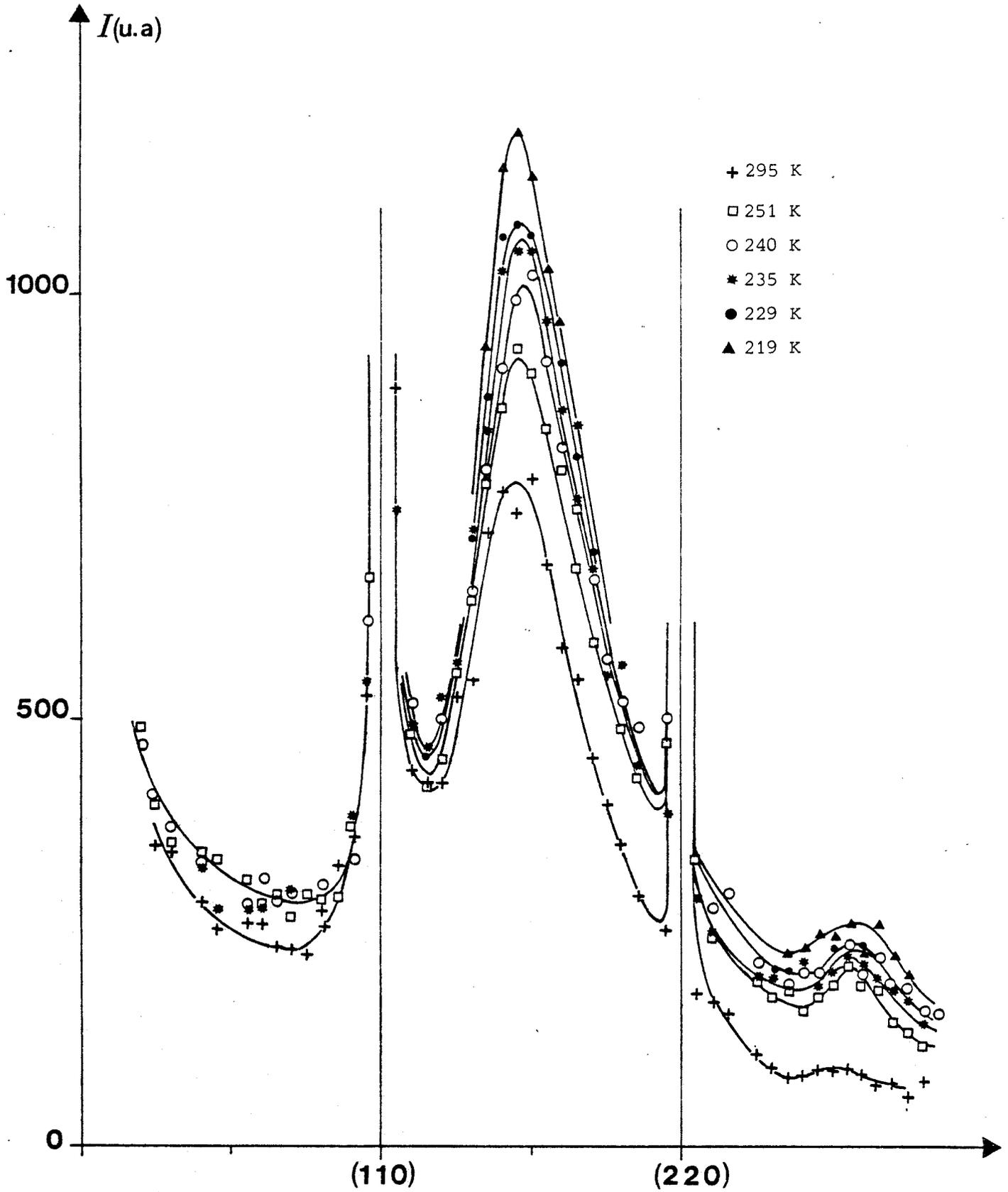


figure II.13 (a)

Diffusion des neutrons à différentes températures - \vec{Q} suivant [110]

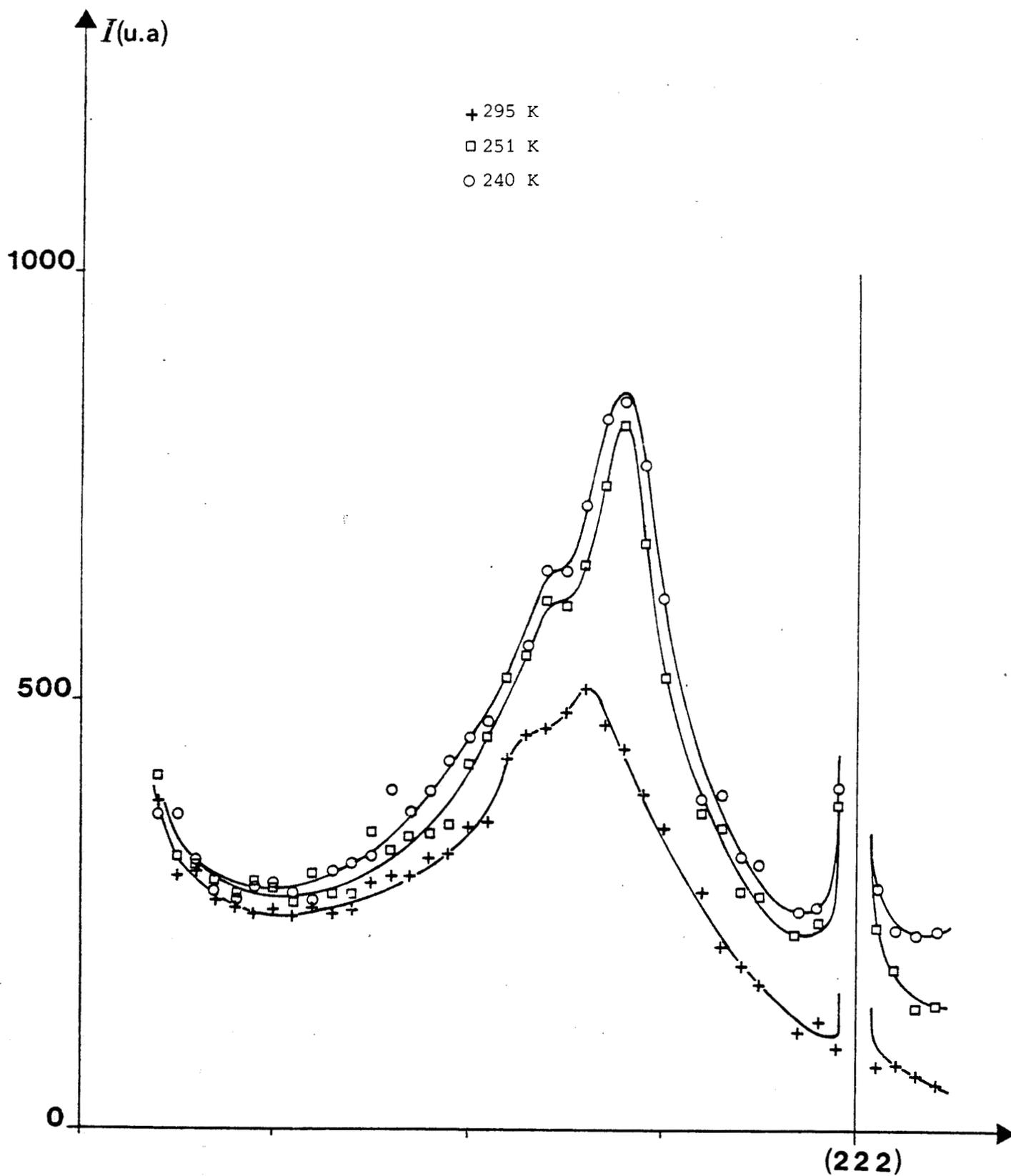


figure II.13 (b)

Diffusion des neutrons à différentes températures \vec{Q} suivant $[111]$

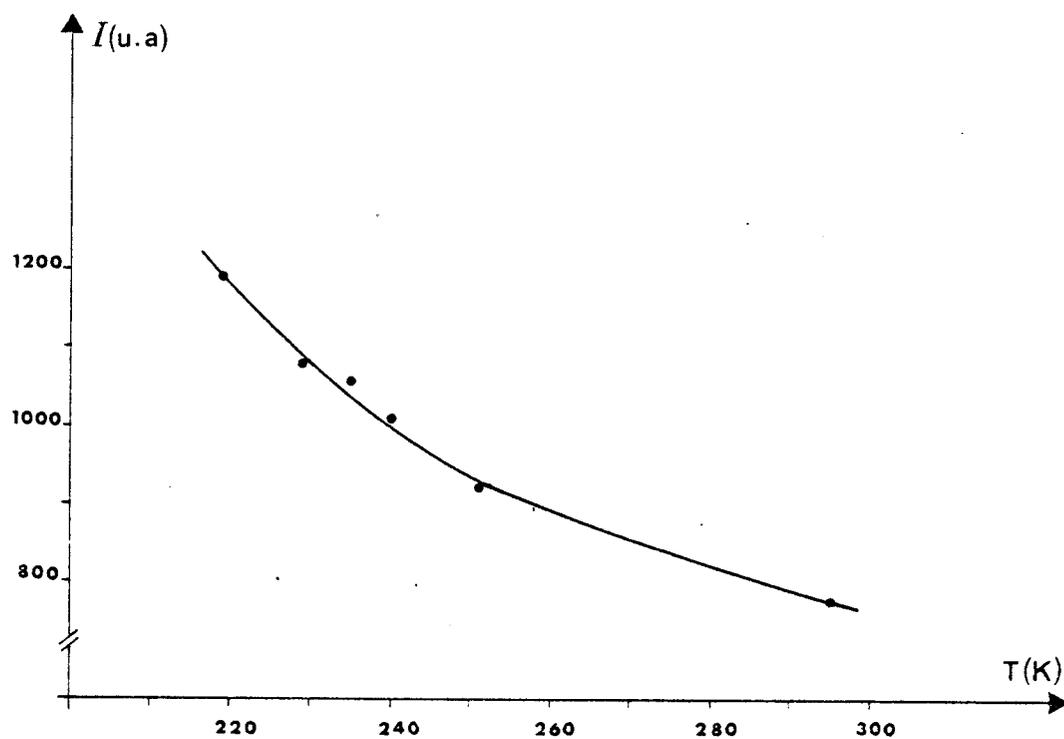


figure II.14

Variation de l'intensité du maximum de diffusion en fonction de la température pour \vec{Q} suivant [110]

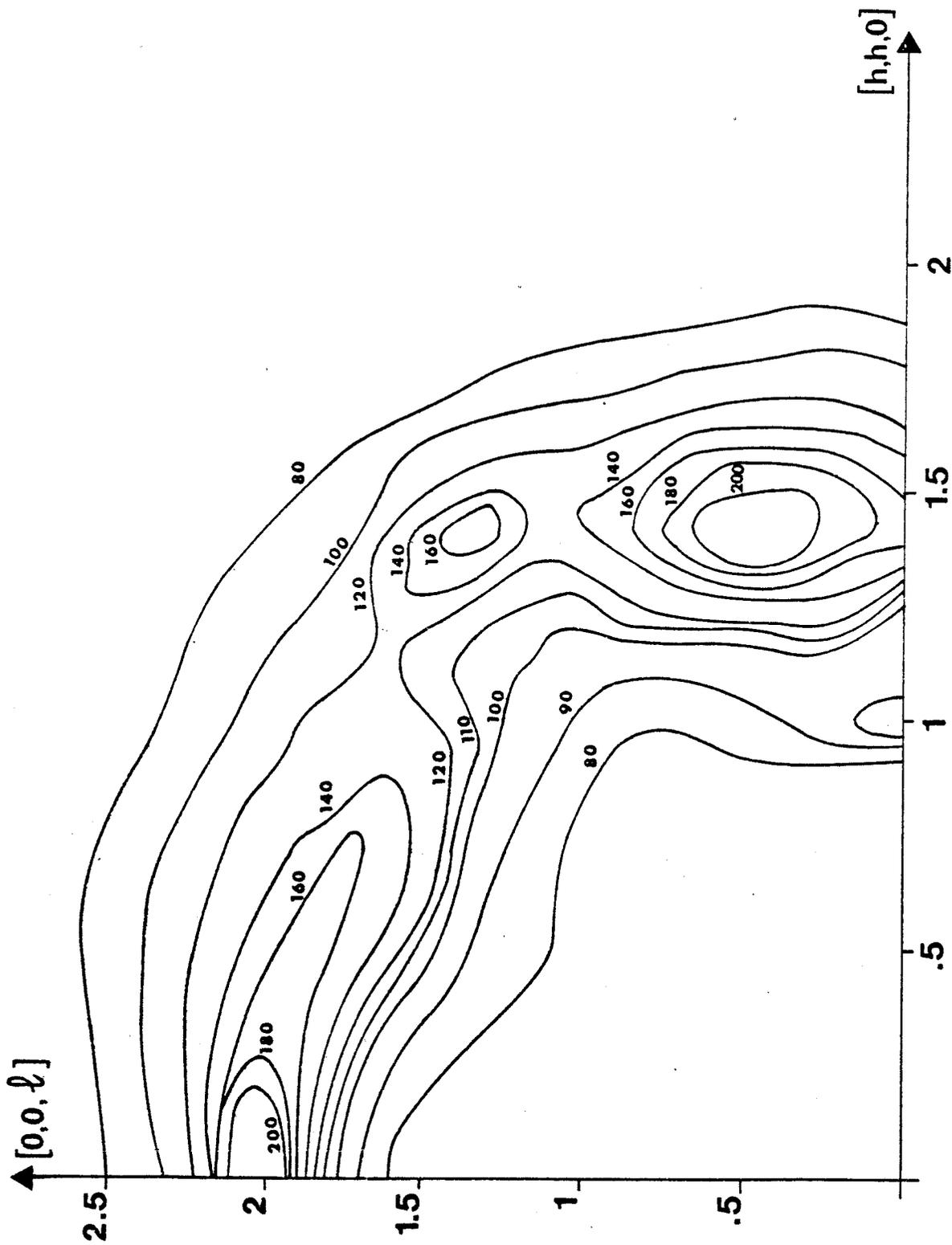


figure II.15 - Diffusion neutronique expérimentale dans le plan (110) à $T = 234$ K

La figure II-13-a représente l'intensité observée suivant la direction [110] pour chacune des températures et la figure II-13-b celle suivant la direction [111]. La diffusion apparaît plus intense vers les basses températures. La figure II-14 montre la variation de l'intensité diffusée au maximum du pic de diffusion pour des vecteurs \vec{Q} dirigés suivant l'axe [110] du réseau réciproque. On observe également un léger déplacement de la position des pics de diffusion. Des positions (1.46, 1.46, 0) et (1.27, 1.27, 1.27) à $T = 295$ K, les pics se déplacent en (1.49, 1.49, 0) et (1.32, 1.32, 1.32) respectivement à $T = 235$ K.

Nous avons effectué des mesures à $T = 234$ K dans le plan $(1\bar{1}0)$. Les courbes d'isointensité correspondantes sont représentées sur la figure II-15. Celle-ci ne laisse pas apparaître de grandes modifications de la diffusion par rapport à celle observée à 295 K. On note simplement une intensité plus élevée à basse température mais aucun signe précurseur de la transition n'apparaît. Il semble donc que l'évolution de la diffusion en fonction de la température soit essentiellement due à la seule variation du facteur de température.

3) Les phonons.

Les mouvements de translation et de rotation (réorientations et librations) des molécules sous l'effet de l'agitation thermique sont responsables d'une autre composante de la diffusion. Cette composante est cohérente car le mouvement d'une molécule est en général corrélé avec celui des molécules voisines. Elle est inélastique car les neutrons incidents échangent de l'énergie avec le réseau sous la forme de phonons.

L'interaction neutron-phonon de la diffusion inélastique se caractérise par les équations (II-1) exprimant la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie des neutrons incident et diffusé. De manière à obtenir le plus de flux possible, nous avons travaillé en annihilation de phonon (gain d'énergie du neutron), ce qui a pour effet de rendre le volume de résolution le plus grand possible [DORNER, 1972]. Lors d'une expérience de diffusion cohérente, l'intensité mesurée est en fait le produit de convolution de la fonction de résolution du spectromètre et de la section différentielle efficace. La fonction de réso-

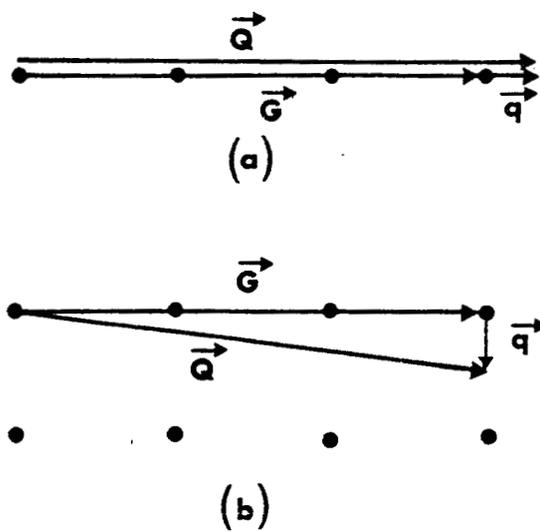


figure II.16

(a) Le vecteur de diffusion est en position longitudinale

(b) Le vecteur de diffusion est en position transversale

lution tient compte des caractéristiques des différents éléments du spectromètre (divergence angulaire et mosaïcité des cristaux monochromateur et analyseur), est représentée par une ellipsoïde de résolution dont l'orientation par rapport à la surface de dispersion produit un effet focalisant du groupe de neutrons.

Le but des expériences de diffusion inélastique cohérente des neutrons est de déterminer pour un vecteur d'onde \vec{q} donné, les fréquences caractéristiques $\nu(\vec{q}, j)$ correspondant au mode de vibration noté j . Pour les déterminer, la méthode consiste à parcourir point par point un segment de l'espace (\vec{q}, ν) . Pour chacun des points du segment, le système (II-3) est résolu par l'ordinateur commandant le spectromètre. Lorsque le segment coupe une courbe de dispersion, la section différentielle efficace $\sigma^{\text{inél.}}(\vec{Q}, j, \nu)$ devient différente de zéro et l'intensité mesurée au détecteur devient plus importante. Parmi les parcours dans l'espace (\vec{q}, ν) , deux possibilités sont souvent retenues :

- la méthode à \vec{Q} constant et la fréquence ν varie.
- la méthode à énergie constante (ou ν constant) et le vecteur de diffusion (et par suite \vec{q}) varie.

Selon la pente de la courbe de dispersion à mesurer, on adopte l'une ou l'autre des deux méthodes. En effet, l'ellipsoïde de résolution entraîne qu'une mesure ne correspond pas à un point de l'espace (\vec{q}, ν) mais à un petit volume autour du point moyen. Ce volume traversera d'autant plus vite la courbe de dispersion (donc une meilleure localisation de celle-ci) si le chemin parcouru est le plus perpendiculaire possible à la courbe de dispersion.

Pour chaque mode j , la présence du produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, j)$ dans l'expression du facteur de structure dynamique permet de sélectionner les phonons de polarisation donnée. Pour les modes de translation, si \vec{Q} est parallèle à \vec{q} (cas de la figure II-16.a) les modes longitudinaux sont rendus actifs, si \vec{Q} est quasiment perpendiculaire à \vec{q} (cas de la figure II-16.b), on obtient les modes transversaux.

La connaissance du facteur de forme dynamique :

$$F(\vec{Q}, \vec{q}, j) = F(\vec{Q}) \vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, j)$$

permet de prévoir la zone de Brillouin où l'intensité est maximale.

Dans le cas le plus favorable pour extraire les phonons où $\vec{Q} \parallel \vec{e}$, l'intensité est proportionnelle à $|F(\vec{Q})|^2 \cdot Q^2$. Cette expression n'a pas été calculée pour les modes acoustiques, mais la mesure préalable de l'intensité des raies de Bragg où peu sont intenses permet cependant de déterminer les zones favorables. Ainsi, les zones de Brillouin centrées sur les noeuds $(1, 1, 0)$, $(0, 0, 2)$ et $(2, 2, 2)$ du réseau réciproque se sont avérées les mieux adaptées à ce genre de travail.

Pour mesurer de faibles transferts d'énergie ($|\nu| < 0,4 \text{ THz}$), nous avons utilisé une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 3.98 \text{ \AA}$ ($k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$, $E_i = 5.2 \text{ meV}$) de manière à obtenir une meilleure résolution en énergie. Un filtre au béryllium placé sur le faisceau incident permettait d'éliminer les ordres supérieurs de la longueur d'onde. Pour les transferts d'énergie supérieurs à 0.4 THz , nous avons utilisé le spectromètre dans les conditions habituelles : longueur d'onde incidente $\lambda_i = 2.360 \text{ \AA}$ ($k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$, $E_i = 14.5 \text{ meV}$). Dans ces conditions standards, la largeur en énergie de la résolution est de 0.24 THz (1 meV , FWHM).

Les courbes de dispersion de fréquences des modes acoustiques ont été partiellement mesurées dans les 3 directions de haute symétrie du cube.

$\vec{q} = [001]$ ou direction Δ . C'est la direction de l'axe de symétrie d'ordre 4 du cristal.

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

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

Ces mesures ont été effectuées à la température ambiante (295 K) et à $T = 234 \text{ K}$ dans le plan de diffusion $(1\bar{1}0)$.

Différents balayages en énergie ont été réalisés en plusieurs points de l'espace réciproque en vue d'extraire les phonons de libration dans une gamme d'énergie variant de -1.7 à -3.7 THz par pas de 0.1 THz avec un temps de mesure de 13 mn/point . Dans ces conditions, la durée d'un scan est alors de 5 heures environ. Malgré ces précautions, les spectres n'ont pas mis en évidence les librations et la fréquence caractéristique de libration n'a pas pu être déterminée.

La grande plasticité du succinonitrile et les conditions expérimentales n'ont pas permis d'extraire les phonons acoustiques pour des

vecteurs \vec{q} tels que $|\vec{q}| > 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ ($1/3$ de la zone de Brillouin). La figure II-17 montre l'évolution des groupes de neutrons suivant la branche transversale [110] en fonction de l'énergie transférée ΔE et du vecteur d'onde \vec{q} . On remarque la décroissance rapide de l'intensité lorsque le transfert d'énergie augmente. Ce phénomène est aussi important pour les autres branches. Les figures suivantes donnent quelques exemples de groupes de neutrons mesurés dans diverses directions.

Un des inconvénients de la mesure des phonons dans le succinonitrile est qu'une même branche ne peut pas être mesurée dans sa totalité avec des conditions expérimentales identiques.

La partie correspondant à de faibles transferts d'énergie nécessite une grande résolution, celle où les transferts d'énergie sont plus élevés nécessite un flux de neutrons plus important. Ces deux conditions sont souvent incompatibles.

Nous donnons au tableau VIII, les fréquences $\nu(\vec{q}, j)$ à $T = 295 \text{ K}$ des modes de vibration en fonction du vecteur d'onde \vec{q} pour chacun des modes acoustiques j que l'on peut obtenir avec le plan de diffusion $(1\bar{1}0)$; au tableau IX, celles obtenues à $T = 234 \text{ K}$. Généralement, les phonons des modes transversaux ont été mesurés à \vec{Q} constant, alors que la méthode de balayage à énergie constante a été retenue pour la mesure des phonons des modes longitudinaux.

$T = 295 \text{ K}$			
$k_{\perp} = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$			
TA [001]		LA [001]	
$q = 0.20$	$\nu = -0.37 \text{ THz}$	$q = 0.10$	$\nu = -0.40 \text{ THz}$
0.25	-0.43	0.13	-0.50
0.30	-0.52	0.155	-0.60
TA [110]		LA [110]	
$q = 0.15$	$\nu = -0.38 \text{ THz}$	$q = 0.07$	$\nu = -0.40 \text{ THz}$
0.20	-0.49	0.086	-0.50
0.25	-0.60	0.12	-0.60

Tableau VIII

A cette température, le facteur de structure dynamique dans la zone de Brillouin centrée sur le noeud $(2, 2, 2)$ est trop faible et la diffusion quasi-élastique cohérente et incohérente trop importante pour détecter les phonons acoustiques dans la direction [111].

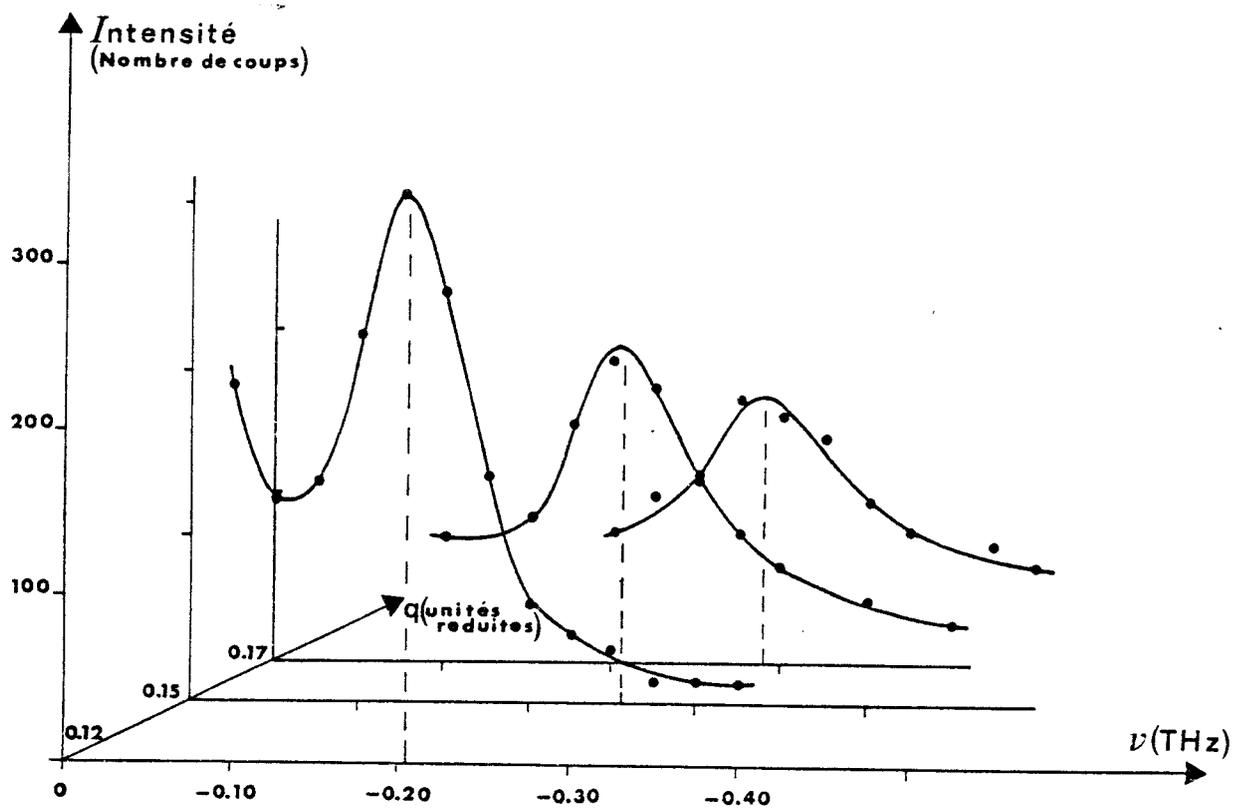


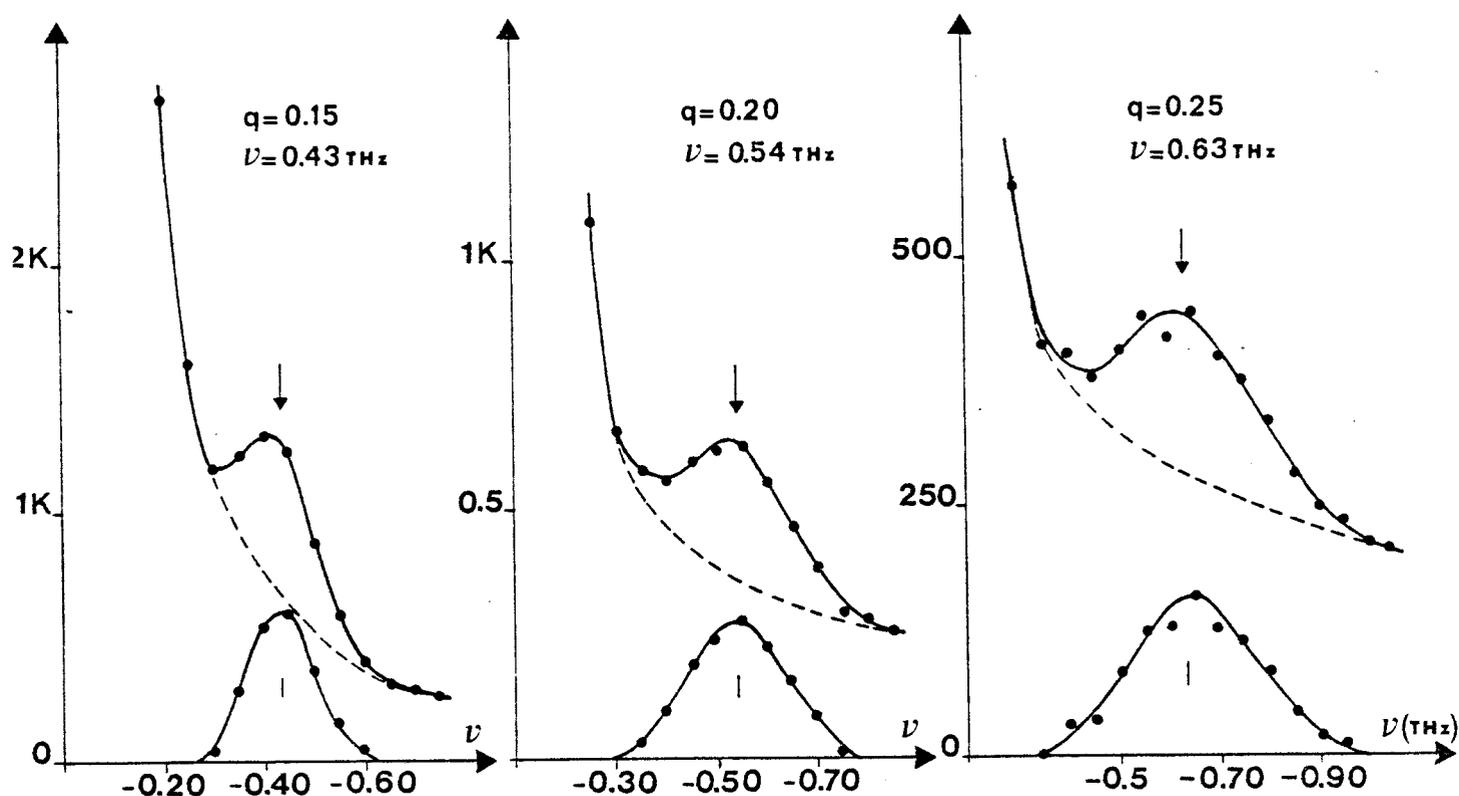
figure II.17

Evolution de l'intensité des groupes de neutrons correspondant à la vibration transversale TA [001] en fonction de l'énergie transférée

$T = 234 \text{ K}$, $k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$, $t = 347 \text{ s}$.

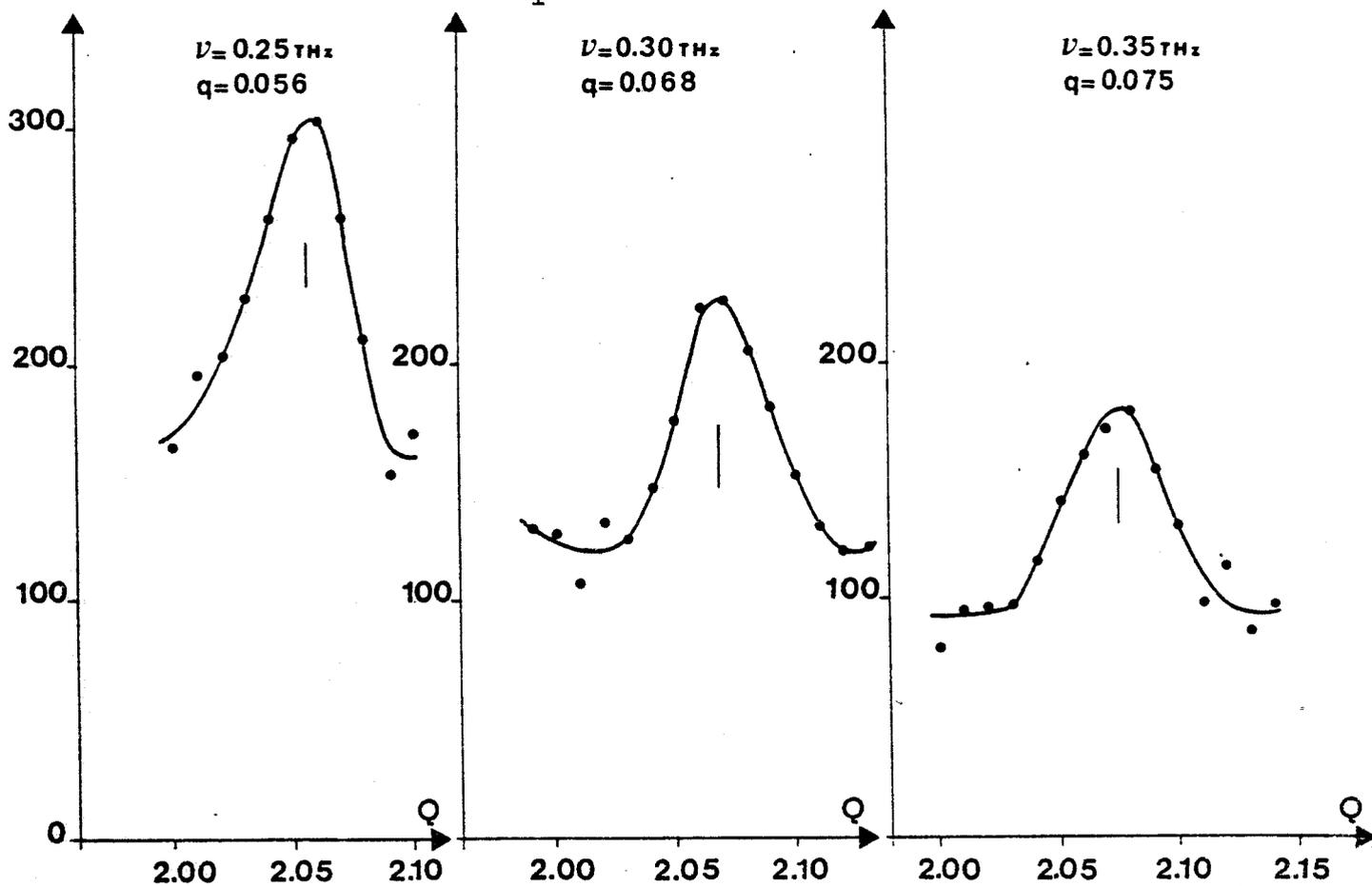
Figure II.18 - Phonons de vibrations transversales [110]

$$T = 234 \text{ K}, k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}, t = 347 \text{ s.}$$



Phonons de vibrations longitudinales [001]

$$T = 234 \text{ K}, k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}, t = 347 \text{ s.}$$



T = 234 K

TA [001] $k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$		LA [001] $k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$	
q = 0.08	v = -0.10 THz	q = 0.056	v = -0.25 THz
0.12	-0.205	0.068	-0.30
0.15	-0.26	0.075	-0.35
0.17	-0.29		
$k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$		$k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$	
q = 0.20	v = -0.40 THz	q = 0.08	v = -0.40 THz
0.25	-0.50	0.13	-0.60
0.30	-0.57	0.14	-0.75
0.50	-0.89	0.21	-0.85
TA [110] $k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$		LA [110] $k_i = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$	
q = 0.09	v = -0.215 THz	q = 0.034	v = -0.25 THz
0.10	-0.25	0.05	-0.30
0.12	-0.29	0.055	-0.35
		0.06	-0.40
$k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$		$k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$	
q = 0.15	v = -0.41 THz	q = 0.07	v = -0.50 THz
0.20	-0.51	0.09	-0.60
0.25	-0.62	0.13	-0.75
TA [111] $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$		LA [111] $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$	
q = 0.17	v = -0.51 THz	q = 0.084	v = -0.60 THz
0.20	-0.61	0.10	-0.75

TABLEAU IX

La figure II-19 représente la dispersion des ondes acoustiques dans les 3 directions [110], [001] et [111]. On peut constater que les pentes des branches acoustiques dv/dq sont plus élevées pour les basses températures.

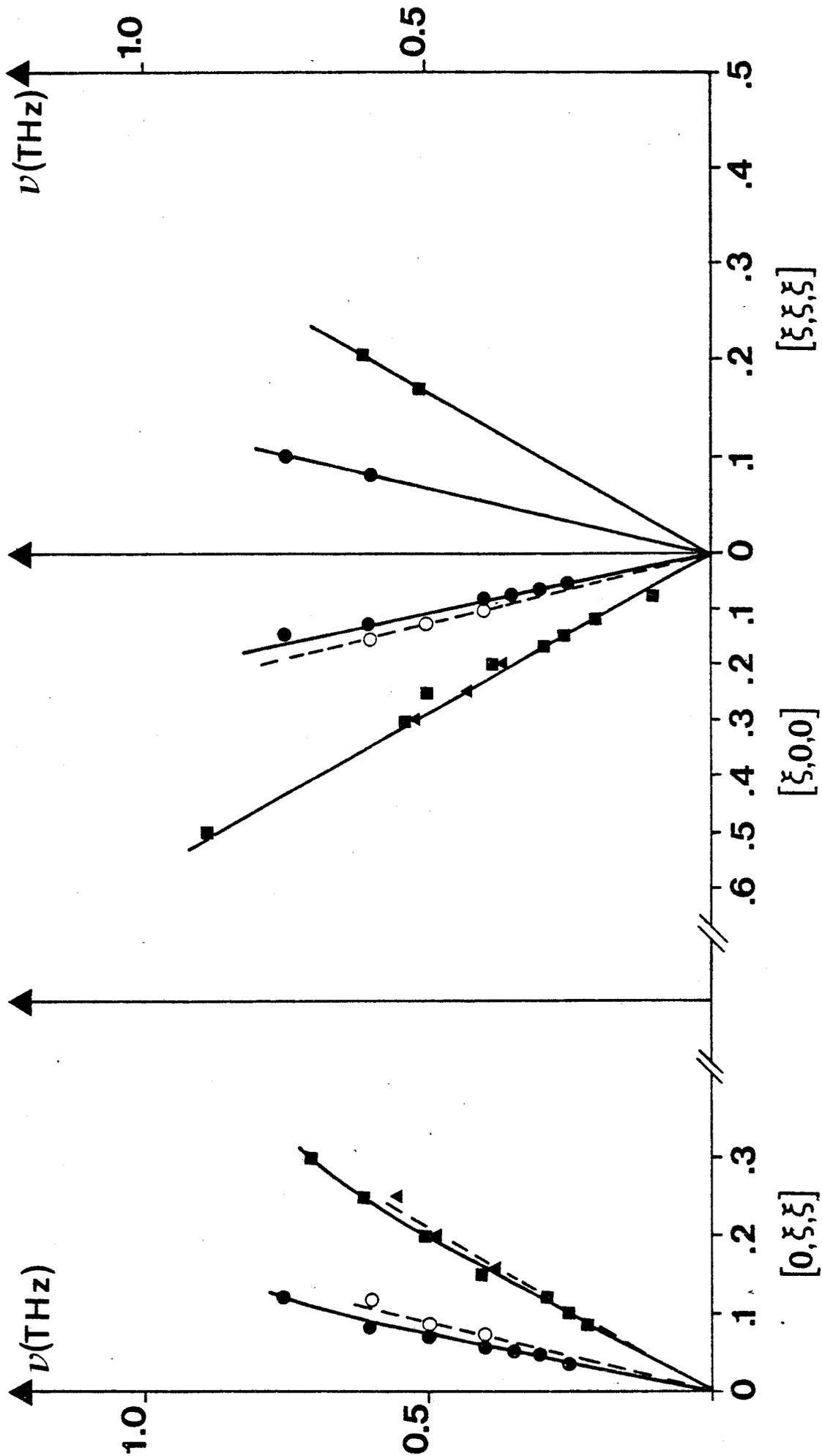


figure II.19 - Dispersion des ondes élastiques dans les directions $[100]$, $[011]$ et $[111]$
 $T = 234$ K (trait continu) - $T = 295$ K (pointillé)

CHAPITRE III

ANALYSE DES RESULTATS

ANALYSE DES RESULTATS

I. INTERPRETATION DE LA DIFFUSION.

- 1) Corrections à apporter à la diffusion cohérente.
- 2) Fonction de diffusion statique et corrélations d'orientations.
- 3) Résultats obtenus par la méthode des graphes.
- 4) L'approximation du champ moyen pour des interactions par tout ou rien.
- 5) Application du modèle de corrélations (MFA) au succinonitrile.
- 6) Comparaison avec l'expérience.

II. INTERPRETATION DES PHONONS DES MODES ACOUSTIQUES.

ANALYSE DES RESULTATS

I. INTERPRETATION DE LA DIFFUSION.

1) Corrections à apporter à la diffusion cohérente.

En plus du signal cohérent, une contribution incohérente du composé qui vient principalement des atomes d'hydrogène résiduels, constitue un terme correctif que l'on peut évaluer simplement. Pour cela, nous avons calculé la diffusion incohérente du succinonitrile que nous avons écrite sous la forme :

$$S_{\text{incoh}}^{\text{cal}}(\vec{Q}, \nu = 0) = S_{\text{incoh}}^{\text{I}}(\vec{Q}, \nu = 0) + n_{\text{D}} S_{\text{incoh}}^{\text{D}}(\vec{Q}, \nu = 0) + (1 - n_{\text{D}}) S_{\text{incoh}}^{\text{H}}(\vec{Q}, \nu = 0) \quad (\text{III-1})$$

$S_{\text{incoh}}^{\text{I}}(\vec{Q}, \nu = 0)$ est la diffusion relative à tous les atomes de succinonitrile sauf les deutériums et les hydrogènes résiduels ;

$S_{\text{incoh}}^{\text{i}}(\vec{Q}, \nu = 0)$ ($i = \text{D}$ ou H) est celle relative aux deutériums et aux hydrogènes du composé.

n_{D} est le taux de deutériation du succinonitrile ; $n_{\text{D}} = 99\%$ pour l'échantillon que nous avons utilisé.

$S_{\text{incoh}}^{\text{cal}}(\vec{Q}, \nu = 0)$ a été calculé avec les paramètres suivants :

$$e = 0.28 \text{ \AA} \quad (\text{paramètre d'excentrement})$$

$$\langle u^2 \rangle = 0.23 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad \langle \omega^2 \rangle = 0.020 \text{ rd}^2 \quad (\text{facteurs de température})$$

En mesurant, à des vecteurs \vec{Q} les plus petits possibles, la diffusion élastique du cristal, il ne reste que de la diffusion incohérente. Nous avons pu déterminer un facteur d'échelle A qui renorme la diffusion élastique incohérente mesurée et calculée :

$$S_{\text{incoh}}^{\text{exp}}(\vec{Q}, \nu = 0) = A S_{\text{incoh}}^{\text{cal}}(\vec{Q}, \nu = 0) \quad (\text{III-2})$$

La diffusion incohérente $S_{\text{incoh}}^{\text{exp}}(\vec{Q}, \nu = 0)$ calculée au moyen des expressions (III-1) et (III-2) est représentée sur la figure III-1. On peut noter que l'aspect incohérent devient négligeable pour des angles de Bragg $\theta > 15^\circ$ ($|\vec{Q}| > 1.40 \text{ \AA}^{-1}$).

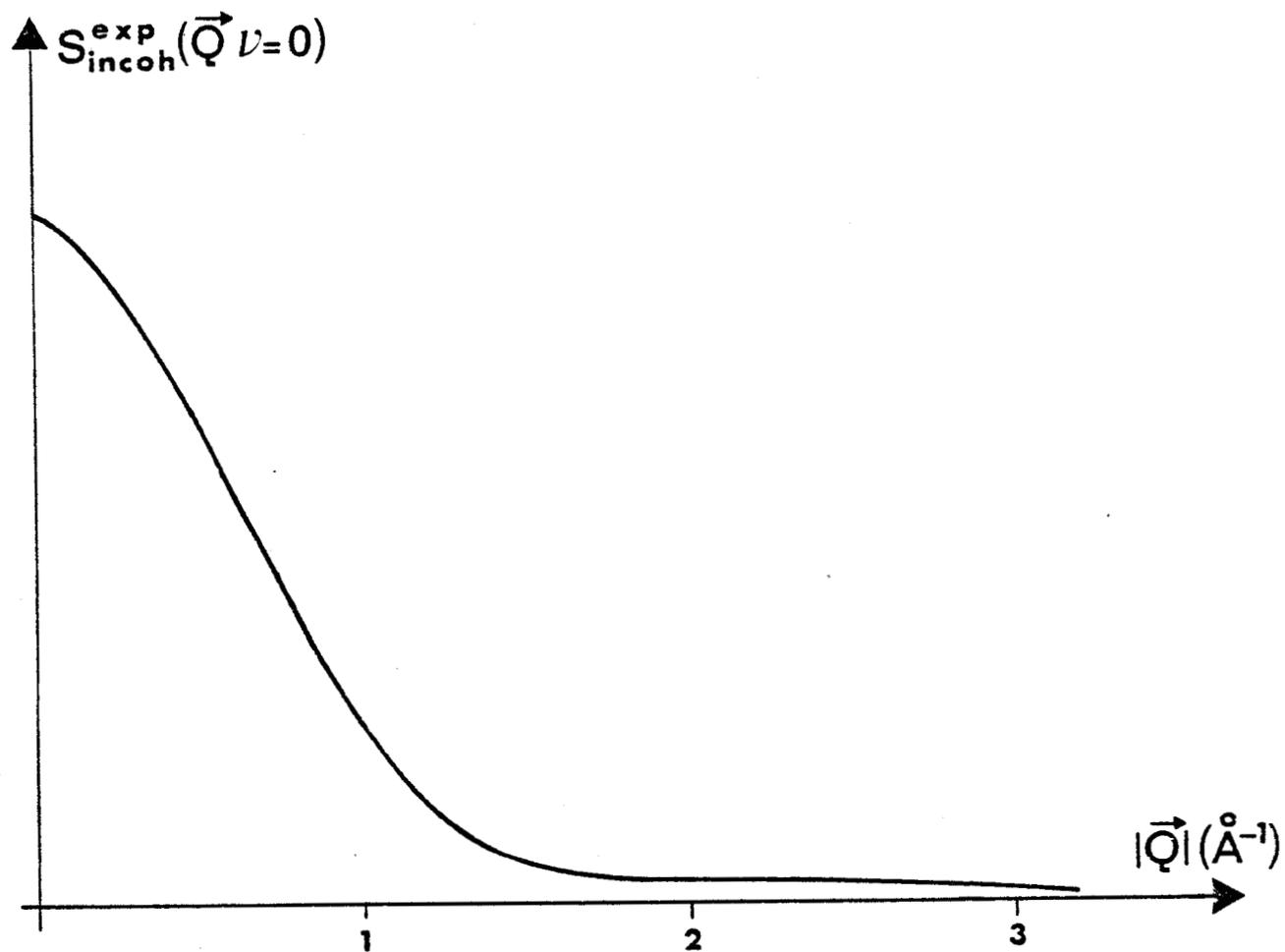


figure III.1

Diffusion incohérente neutronique dans le succinonitrile deutérié
(taux de deutériation : 99 %).

2) Fonction de diffusion statique et corrélations d'orientations.

La diffusion cohérente dans un cristal à désordre orientationnel a essentiellement deux origines :

- l'agitation thermique d'une part. Celle-ci est responsable des mouvements de translation et de rotation des molécules. Il s'agit donc d'une composante inélastique puisque les neutrons incidents échangent de l'énergie avec le réseau sous la forme de phonons.

- le désordre proprement dit et les corrélations spatiales entre les différentes orientations moléculaires. L'étude de cette composante quasiélastique est liée au fait que dans un cristal plastique les molécules sont orientationnellement désordonnées.

Etant donné une molécule d'orientation Ω_ℓ , la question est de savoir comment les molécules voisines ℓ' d'orientation $\Omega_{\ell'}$ sont corrélées avec elle. Dans un cristal ordonné, toutes les molécules sont corrélées entre elles ; le mouvement d'une molécule se recopie de maille en maille. Dans un cristal plastique, l'ordre orientationnel n'est que local, c'est-à-dire limité dans l'espace.

L'ordre local résulte des corrélations d'orientation des molécules, que l'on exprime à l'aide de la fonction de corrélation :

$$c(\Omega_\ell, \Omega_{\ell'}) = P(\Omega_\ell, \Omega_{\ell'}) - P(\Omega_\ell) P(\Omega_{\ell'})$$

Où $P(\Omega_\ell, \Omega_{\ell'})$ est la probabilité conditionnelle pour que la molécule ℓ ait l'orientation Ω_ℓ alors que la molécule ℓ' a l'orientation $\Omega_{\ell'}$ (ordre à courte portée).

$P(\Omega_\ell)$ exprime la probabilité simple de trouver la molécule ℓ dans l'orientation Ω_ℓ (ordre à longue portée).

Les corrélations d'orientations sont mises en évidence dans l'expression de la fonction de diffusion statique.

Dans le cas où le couplage entre les translations des molécules et leurs orientations peut être négligé, la section de diffusion cohérente s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{\ell\ell'} \sum_{kk'} b_k b_{k'} \exp -i\vec{Q}(\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}) \exp -i\vec{Q}(\vec{x}_\ell - \vec{x}_{\ell'}) \right\rangle_T \left\langle \exp -i\vec{Q}(\vec{u}_\ell - \vec{u}_{\ell'}) \right\rangle_T$$

La somme sur l porte sur toutes les molécules du cristal. Les centres de masse de ces molécules sont situés aux extrémités des vecteurs $\vec{x}_l + \vec{u}_l$; \vec{x}_l représente la position au repos du centre de masse de la molécule l alors que \vec{u}_l caractérise son déplacement par rapport à la position de repos. La somme sur k porte sur tous les atomes d'une même molécule. b_k représente la longueur de diffusion cohérente de l'atome k et \vec{r}_k sa position par rapport au centre de masse de la molécule l .

La moyenne $\langle \rangle_C$ est prise sur toutes les configurations du cristal.

D'autre part, la moyenne thermique se met sous la forme :

$$\langle \exp -i \vec{Q} [\vec{u}_l(t) - \vec{u}_l(0)] \rangle_T = \exp -2W(\vec{Q}) \left\{ 1 + I^{\text{inél}} \right\}$$

[Marshall, Lovesey, 1971]

où la fonction $I^{\text{inél}}$ est relative au processus de diffusion inélastique. Cette composante de la diffusion n'est donc pas à prendre en compte dans le spectre de la diffusion quasiélastique.

$W(\vec{Q})$ est le facteur de Debye-Waller de translation.

Ainsi, l'expression (III-3) peut s'écrire, en mettant à part les termes où $l = l'$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle \sum_l |F(\Omega_l)|^2 \rangle_C + \langle \sum_{\substack{l, l' \\ l \neq l'}} F^*(\Omega_l) F(\Omega_{l'}) \exp -i \vec{Q} (\vec{x}_l - \vec{x}_{l'}) \rangle_C \quad (\text{III-4})$$

$$\text{où } F(\Omega_l) = \sum_k b_k \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}(k, \Omega_l) \cdot \exp -W(\vec{Q})$$

Dans le 2^{ème} terme de l'expression (III-4), où interviennent à la fois Ω_l et $\Omega_{l'}$, la moyenne sur les orientations doit s'exprimer en fonction de la probabilité double :

$$P(\Omega_l, \Omega_{l'}) = P(\Omega_l) P(\Omega_{l'}) + C(\Omega_l, \Omega_{l'})$$

Ce terme s'exprime donc :

$$\int_{\Omega_l} \int_{\Omega_{l'}} \sum_{\substack{l, l' \\ l \neq l'}} F^*(\Omega_l) F(\Omega_{l'}) \exp -i \vec{Q} (\vec{x}_l - \vec{x}_{l'}) \left[P(\Omega_l) P(\Omega_{l'}) + C(\Omega_l, \Omega_{l'}) \right] d\Omega_l d\Omega_{l'}$$

(III-5)

Dans le premier terme de l'expression (III-5), les variables Ω_ℓ et $\Omega_{\ell'}$ peuvent être séparées et les sommations réarrangées de sorte que le résultat est :

$$\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \ell \neq \ell'}} |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2 \exp -i\vec{Q}(\vec{x}_\ell - \vec{x}_{\ell'}) = \sum_{\ell\ell'} |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2 \exp -i\vec{Q}(\vec{x}_\ell - \vec{x}_{\ell'}) - \sum_{\ell} |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2$$

Le deuxième terme de (III-5) concerne les corrélations proprement dites et vaut :

$$I_{\text{corrél}} = \int_{\Omega_\ell} \int_{\Omega_{\ell'}} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \ell \neq \ell'}} F^*(\Omega_\ell) F(\Omega_{\ell'}) \exp -i\vec{Q}(\vec{x}_\ell - \vec{x}_{\ell'}) C(\Omega_\ell, \Omega_{\ell'}) d\Omega_\ell d\Omega_{\ell'} \quad (\text{III-6})$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\ell\ell'} |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2 \exp -i\vec{Q}(\vec{x}_\ell - \vec{x}_{\ell'}) + \sum_{\ell} \left(\langle |F(\Omega_\ell)|^2 \rangle - |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2 \right) + I_{\text{corrél}} \quad (\text{III-7})$$

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

Le calcul de l'expression relative à la diffusion :

$$\sum_{\ell} \left(\langle |F(\Omega_\ell)|^2 \rangle - |\langle F(\Omega_\ell) \rangle|^2 \right) + I_{\text{corrél}} \quad (\text{III-8})$$

nécessite l'introduction d'un modèle d'interactions et un calcul statistique permet d'évaluer la fonction de partition de configuration. Pour cela, un premier modèle d'interactions où la fonction de partition est évaluée par la méthode des graphes a fait l'objet d'études de M. DESCAMPS [M. DESCAMPS, 1975].

3) Résultats obtenus par la méthode des graphes.

M. DESCAMPS a étudié, sur le succinonitrile en particulier, les corrélations intermoléculaires entre molécules secondes voisines impliquées par les effets stériques considérés comme des interactions par tout ou rien. Il a été amené à mettre au point un ensemble de méthodes de calcul qui rendent possible l'analyse de leur influence.

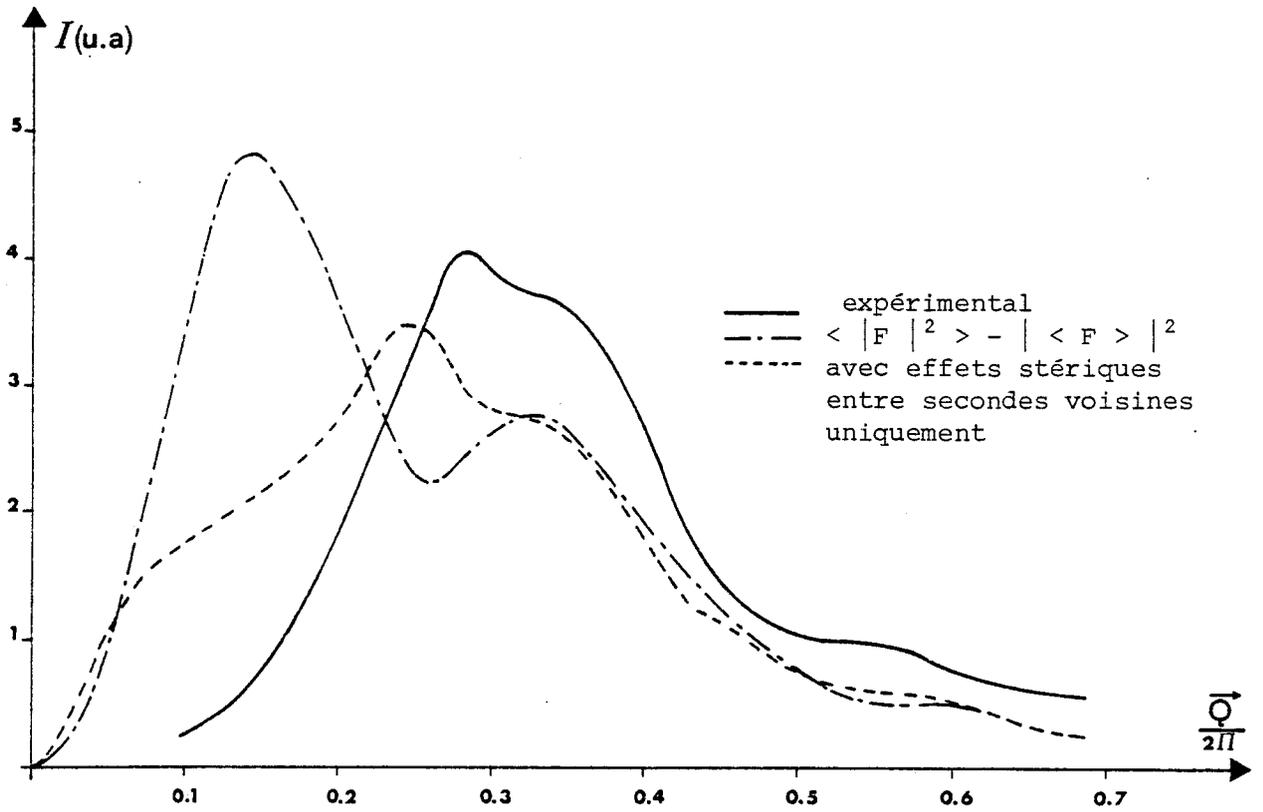


figure III.2 - Diffusion des rayons X (M.DESCAMPS) - \vec{Q} le long de $[111]$

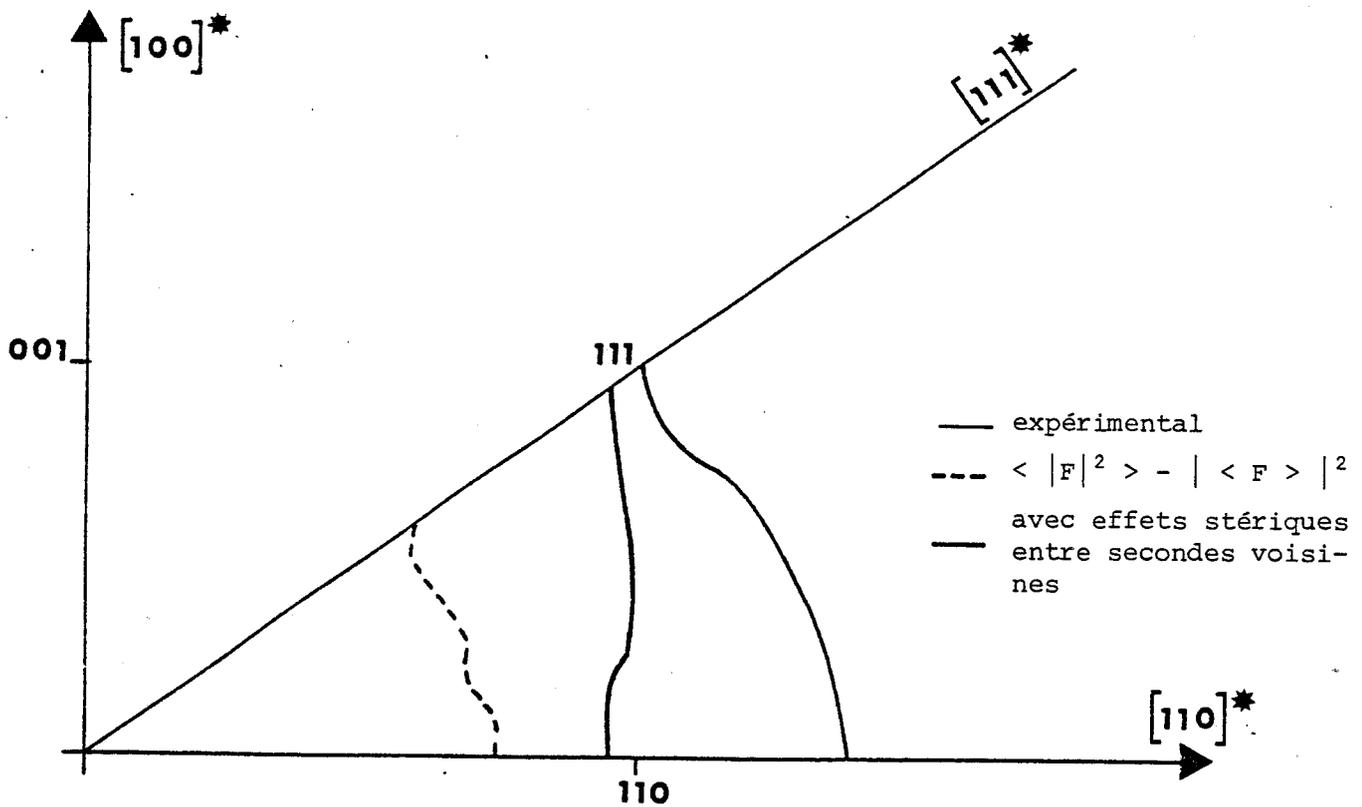


figure III.3 - Diffusion des rayons X dans le plan $(1\bar{1}0)$

C'est ainsi qu'il a montré comment la méthode de développement en série de graphes faibles fermés peut s'adapter à ce type de calcul et permet d'évaluer avec précision la fonction de partition de configuration. Une méthode de calcul de la diffusion statique permet, en chaque point de l'espace réciproque, d'exprimer celle-ci sous forme d'un développement en série qui ne fait intervenir que des graphes connectés dont seules les extrémités sont de degré un. L'avantage de cette méthode est d'éviter l'emploi des fonctions de corrélation individuelles.

La diffusion ainsi obtenue (méthode des graphes) et celle calculée au moyen de l'expression $\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$ (modèle sans corrélation) sont comparées figure III-2 à la diffusion expérimentale déterminée aux rayons X, pour des vecteurs \vec{Q} le long de la direction [111]. La diffusion calculée en négligeant l'effet des corrélations ne peut pas rendre compte à elle seule de la diffusion expérimentale. Par contre, le modèle de corrélations donne un accord satisfaisant entre théorie et expérience. Les corrélations imposées par les effets stériques ont pour effet de repousser le maximum théorique du côté des grands angles de Bragg.

La figure III-3 représente le plan $(\bar{1}10)$ du réseau réciproque sur lequel sont tracées les lignes de crête de la diffusion expérimentale, de la diffusion calculée sans prendre en compte les effets stériques et de la diffusion totale calculée (avec les effets stériques).

On peut constater que, dans tout le plan, les effets stériques entre molécules secondes voisines ont pour effet général de repousser la diffusion vers des angles de Bragg plus importants, ce qui tend à accorder expérience et théorie. Cependant, si les lignes de crête coïncident bien au voisinage de l'axe [111], il n'y a pas accord parfait au voisinage de l'axe [110]. La position du maximum de diffusion expérimentale au voisinage de cet axe ne peut donc pas s'expliquer par la seule prise en compte des effets stériques entre molécules secondes voisines. Pour justifier complètement la position du halo expérimental, il apparaît important de prendre en compte les corrélations dues aux interactions entre premières voisines. Comme il a été vu au paragraphe V (Chap.I), celles-ci ne sont pas négligeables bien que moins restrictives.

4) L'approximation du champ moyen pour des interactions par tout ou rien.

Ce modèle de corrélations a été mis au point par M. DESCAMPS.

On considère un cristal comportant N sites. En chaque site i , une molécule peut prendre D orientations discrètes caractérisées par ses angles d'Euler Ω_ℓ . Entre molécules voisines, il arrive souvent que certaines configurations soient interdites à cause de l'encombrement stérique et, dans ce cas, la probabilité double d'orientation $P(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j)$ est différente du produit des probabilités simples $P(\Omega_\ell^i) \cdot P(\Omega_\ell^j)$. D'un point de vue statistique, un état du système peut alors être décrit par un ensemble de fonctions de compatibilités $A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j)$ définies par :

$$A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) = \exp\left[-E(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) / kT\right]$$

où $E(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j)$ représente l'énergie d'interaction entre la molécule d'orientation Ω_ℓ^i au site i et la molécule d'orientation Ω_ℓ^j au site j .

Pour simplifier, nous considérons des interactions par tout ou rien qui sont liées au chevauchement éventuel des atomes de molécules voisines.

Alors : $E(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) = 0$ si l'état de la molécule i d'orientation Ω_ℓ^i est compatible avec celui de la molécule j d'orientation Ω_ℓ^j ,

$E(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) = \infty$ dans tous les autres cas.

d'où : $A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) = 1$ si les configurations Ω_ℓ^i et Ω_ℓ^j , des molécules voisines sont stériquement compatibles.

$= 0$ sinon.

A la manière de la méthode de MAYER pour les gaz imparfaits, on peut séparer les variables Ω_ℓ^i et Ω_ℓ^j , et mettre la fonction de compatibilité sous la forme générale :

$$A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) = 1 - C_{ij}(\Omega_\ell^i) C_{ji}(\Omega_\ell^j)$$

où $C_{ij}(\Omega_\ell^i) = 1$ si la molécule caractérisée par Ω_ℓ^i occupe la direction (ij)
 $= 0$ sinon.

Ainsi, le système est défini par la fonction de partition de configuration :

$$Z = \sum_{\{\Omega_D\}} \prod_{(ij)} A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) \prod_i b(\Omega_\ell^i)$$

Le premier produit porte sur les paires de molécules voisines (ij) et la somme sur toutes les configurations du cristal.

$b(\Omega_\ell^i)$ représente l'activité de la molécule d'orientation Ω_ℓ^i au site i.

L'approximation du champ moyen consiste à considérer que la molécule au site i, d'orientation Ω_ℓ^i , est soumise, dans la direction (ij) à une fonction de compatibilité moyenne :

$$\begin{aligned} A_{ij}(\Omega_\ell^i) &= \langle A(\Omega_\ell^i, \Omega_\ell^j) \rangle_{\langle j \rangle} \\ &= 1 - \lambda_j C_{ij}(\Omega_\ell^i) \langle C_{ji}(\Omega_\ell^j) \rangle_{\langle j \rangle} \end{aligned}$$

La moyenne est prise sur les orientations au site j.

De sorte que :

$A_{ij}(\Omega_\ell^i) = 1$ si l'état de la molécule i d'orientation Ω_ℓ^i est compatible avec tous les états possibles de la molécule au site j.

$A_{ij}(\Omega_\ell^i) = 1 - \lambda_j \langle \mu_\ell^j \rangle$ dans le cas contraire.

$\langle \mu_\ell^j \rangle$ représente le taux d'occupation de la direction (ij) par la molécule au site j.

λ_j est un coefficient ($0 < \lambda_j < 1$) qui rend compte d'un relâchement possible des corrélations. En effet, dans ce modèle d'interactions, nous avons fait deux hypothèses restrictives concernant :

- la nature discrète des orientations moléculaires,
- l'empêchement stérique strict de quelques configurations moléculaires.

Sans étudier les potentiels intermoléculaires qui donneraient lieu à un modèle très compliqué, on peut rendre moins fortes les répulsions intermoléculaires au moyen d'un seul paramètre λ_j dans l'expression de la fonction de compatibilité.

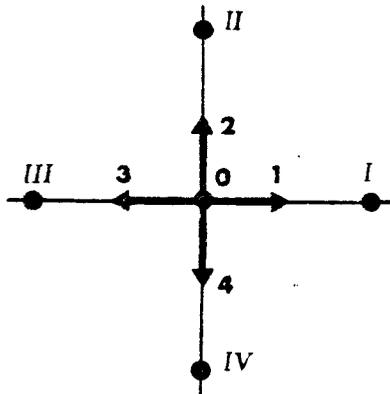
La fonction de partition devient :

$$Z^{MF} = \sum_{\Omega_\ell}^D \prod_{(ij)}^q A_{ij}(\Omega_\ell^i) \prod_{\ell}^D (b_\ell^i)^{\gamma_\ell^i} \quad (\text{III-9})$$

Le produit sur (ij) s'étend aux q molécules voisines d'un site donné. Le signe ' signifie que l'on ne prend en compte qu'une seule fois la paire (ij).

$$\begin{aligned} \gamma_\ell^i &= 1 \text{ si l'orientation moléculaire au site i est } \ell \\ &= 0 \text{ sinon.} \end{aligned}$$

Pour illustrer ceci, prenons par exemple un réseau carré dans lequel une molécule peut prendre 4 orientations symbolisées par des flèches. On considère qu'il y a incompatibilité quand les orientations moléculaires pointent l'une vers l'autre.



Dans ce cas de figure, il y a incompatibilité entre l'orientation 1 au site j et l'orientation 3 au site i .

On peut alors écrire, d'après les définitions précédentes :

$$A_{OI}(\Omega_{\ell=1}^O) = 1 - \lambda \langle \mu_3^I \rangle$$

$$A_{OI}^O(\Omega_{\ell \neq 1}^O) = 1$$

$$\begin{aligned} \text{et } Z^{\text{MF}} &= (1 - \lambda \langle \mu_3^I \rangle) b_1^O + (1 - \lambda \langle \mu_4^{\text{II}} \rangle) b_2^O \\ &+ (1 - \lambda \langle \mu_1^{\text{III}} \rangle) b_3^O + (1 - \lambda \langle \mu_2^{\text{IV}} \rangle) b_4^O \end{aligned}$$

La fonction de partition Z^{MF} dans l'approximation du champ moyen étant connue, le taux moyen d'occupation se met sous la forme suivante :

$$\langle \mu_m^i \rangle = b_m^i \frac{\partial \text{Log } Z^{\text{MF}}}{\partial b_m^i} = \frac{1}{Z^{\text{MF}}} \sum_{\Omega_{\ell}} \gamma_m^i \prod_{(ij)}^q A_{ij}(\Omega_{\ell}^i) \prod_{\ell} (b_{\ell}^i)^{\gamma_m^i} \quad (\text{III-10})$$

Ces équations constituent un système auto-cohérent.

Quand on impose une perturbation δb_{ℓ}^i qui varie d'un site à l'autre, les fluctuations des taux moyens d'occupation et des activités s'écrivent [M. DESCAMPS, 1980].

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

Une matrice de susceptibilité statique $\chi(\vec{Q})$ peut être défini par :

$$\delta \langle \mu_m(\vec{Q}) \rangle = \sum_{\ell=1}^D \chi_{m\ell}(\vec{Q}) \delta g_{\ell}(\vec{Q}) \quad (\text{III-11})$$

où $\delta \langle \mu_m(\vec{Q}) \rangle$ et $\delta g_{\ell}(\vec{Q})$ sont respectivement les transformées de Fourier de $\delta \langle \mu_m^j \rangle$ et $\delta b_{\ell}^i / b_{\ell}^i$

$$\delta \langle \mu_m(\vec{Q}) \rangle = \sum_{\vec{R}_j} \delta \langle \mu_m^j \rangle \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_j$$

$$\delta g_{\ell}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{R}_i} \frac{\delta b_{\ell}^i}{b_{\ell}^i} \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i$$

\vec{R}_i et \vec{R}_j sont les vecteurs positions des sites i et j , repérés par rapport au site origine,

de sorte que :

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

$$\text{avec } \vec{R}_{1p} = \vec{R}_p - \vec{R}_1$$

Le système d'équations (III-11) se présente sous la forme matricielle :

$$[M] \delta \mu(\vec{Q}) = [S] \delta g(Q)$$

$$\text{avec } \delta \mu(\vec{Q}) = \chi(\vec{Q}) \delta g(\vec{Q})$$

Les éléments de la matrice $[M]$ sont des termes de phase et ceux de la matrice $[S]$ sont des coefficients relatifs aux taux d'occupation.

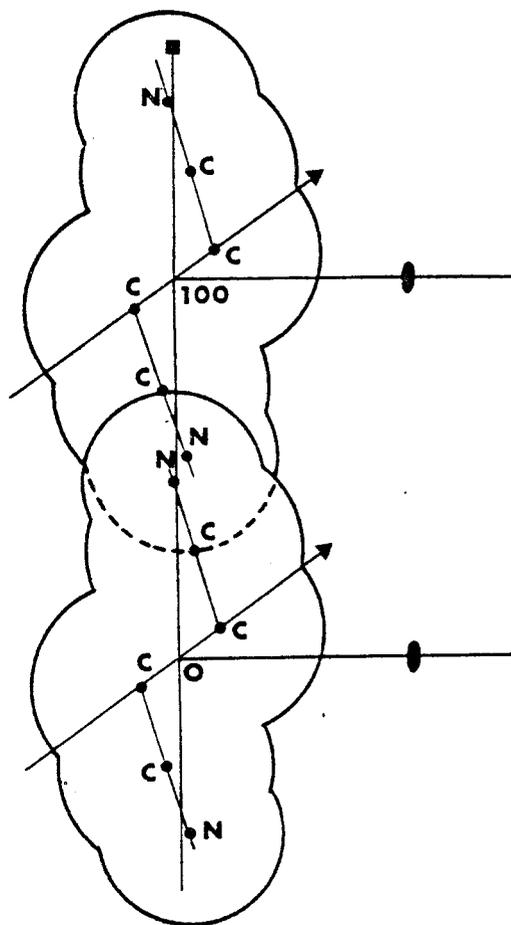
Le système est résolu en utilisant la relation

$$\sum_{\ell=1}^D \delta \langle \mu_{\ell}(\vec{Q}) \rangle = 0$$

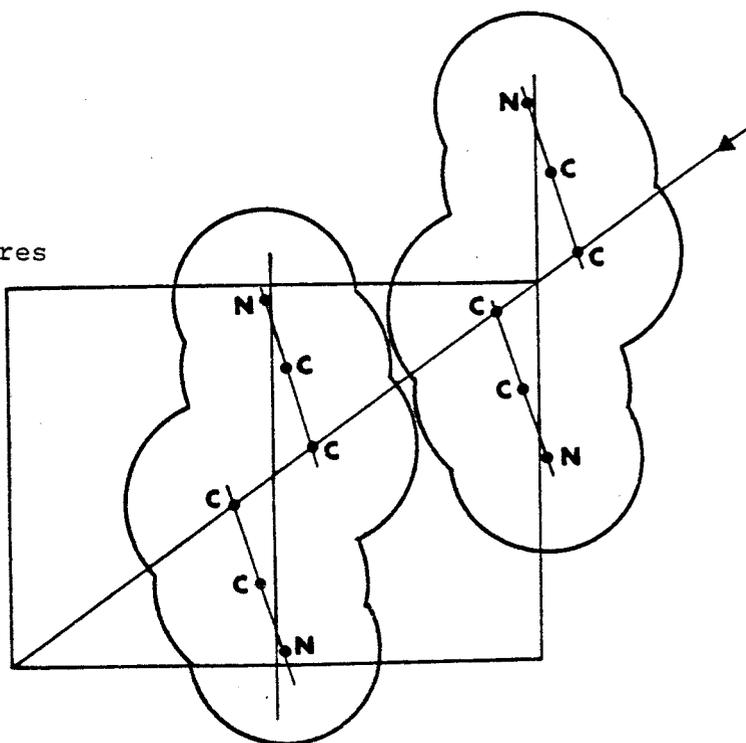
L'intensité diffusée s'exprime alors en introduisant à chaque site j une matrice colonne $f^j(\vec{Q})$ à D composantes f_{ℓ}^j où f_{ℓ}^j est le facteur de structure de la molécule au site j et d'orientation ℓ .

figure III.4

2 molécules trans secondes
voisines de même orientation



2 molécules trans premières
voisines de même
orientation



La diffusion statique s'écrit :

$$S(\vec{Q}) = N \sum_{p=1}^N \sum_{m=1}^D f_{\ell}^1 f_m^{p*} \left[\langle \mu_{\ell}^1 \mu_m^p \rangle - \langle \mu_{\ell}^1 \rangle \langle \mu_m^p \rangle \right] \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{1p})$$

Quand les sites sont équivalents par translation $f^p = f$

$$\text{et } S(\vec{Q}) = N \text{Tr} \left(\tilde{F}(\vec{Q}) \cdot \chi(\vec{Q}) \right) \quad \left(\tilde{F}(\vec{Q}) = \text{transposée de } F(\vec{Q}) \right)$$

La matrice de diffusion $F(\vec{Q})$ est définie par :

$$F(\vec{Q}) = f(\vec{Q}) \times f^{\text{adj}}(\vec{Q})$$

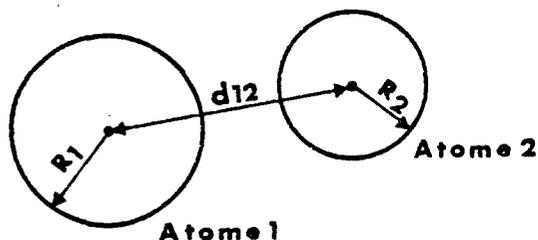
Contrairement à $F(\vec{Q})$, $\chi(\vec{Q})$ est périodique dans l'espace réciproque et s'écrit $\chi(\vec{q})$ où $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{G}$ (\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque).

5) Application du modèle de corrélations (MFA) au succinonitrile.

La première étape de la méthode consiste à déterminer tous les états incompatibles entre une molécule choisie comme origine et ses voisines. En considérant des interactions entre cette molécule origine et ses 8 premières et 6 secondes voisines, nous devons envisager $36 \times 36 \times 15$ cas de configurations puisqu'en chaque site, une molécule peut prendre 36 orientations.

Comme il a été vu au paragraphe V (Chapitre 2), l'encombrement stérique dû aux molécules secondes voisines nous indiquent que 6×144 sont incompatibles. Le recouvrement des sphères de Van der Waals des atomes d'azote de molécules voisines en configurations interdites est très accentué (figure III-4). La distance entre les atomes d'azote varie de 0.48 Å à 1.10 Å suivant les isomères considérés alors que le rayon de Van der Waals de l'atome d'azote est de 1.60 Å. Il est alors impératif de prendre en compte tous les états incompatibles dans le modèle d'interactions.

L'encombrement stérique dû aux molécules premières voisines montre que 8×444 états peuvent être considérés interdits. La gêne provient des atomes de carbone et d'azote des groupements $C \equiv N$. Le nombre important de configurations incompatibles nous contraint à simplifier le problème. Nous avons donc limité les impossibilités stériques aux rapports $\frac{d_{12}}{R_1 + R_2} < 0.95$



où d_{12} représente la distance entre les atomes 1 et 2 appartenant à des molécules voisines.

R_1 et R_2 sont les rayons de Van der Waals des atomes 1 et 2

Le nombre de configurations interdites entre molécules premières voisines varie avec l'excentrement (§ V, Chap. I). Dans notre calcul, nous nous sommes placés au minimum d'encombrement stérique ($e = 0.36 \text{ \AA}$). Dans ces conditions, environ la moitié des configurations imprimant une gêne plus importante sont effectivement prises en compte dans le modèle d'interactions. Ce choix paraît d'ailleurs raisonnable vu les hypothèses faites sur les positions des atomes et sur l'excentrement moléculaire.

Ce modèle impose la numérotation des différentes orientations moléculaires et des sites voisins. Le tableau VIII donne celle choisie pour chaque orientation moléculaire déterminée par les positions des 2 atomes d'azote de la molécule. Les molécules d'orientation Ω_ℓ , ℓ variant de 1 à 12, sont des isomères trans ; l'indice des isomères gauches variant de 13 à 36.

Ω_ℓ	Positions des atomes d'azote		Ω_ℓ	Positions des atomes d'azote	
1	x, x, z	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	19	\bar{x} , x+e, $\bar{z}+e$	x, $\bar{z}+e$, x+e
2	z, x, x	$\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$	20	$\bar{z}+e$, x, $\bar{x}-e$	x+e, \bar{x} , z-e
3	x, z, x	$\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$	21	$\bar{x}-e$, z-e, \bar{x}	z-e, $\bar{x}-e$, x
4	x, \bar{x}, \bar{z}	\bar{x}, x, z	22	\bar{x} , $\bar{x}-e$, z-e	x, z-e, $\bar{x}-e$
5	z, \bar{x}, \bar{x}	\bar{z}, x, x	23	$\bar{z}+e$, \bar{x} , x+e	x+e, x, $\bar{z}+e$
6	x, \bar{z}, \bar{x}	\bar{x}, z, x	24	$\bar{x}-e$, $\bar{z}+e$, x	z-e, x+e, \bar{x}
7	\bar{x}, x, \bar{z}	x, \bar{x}, z			
8	\bar{z}, x, \bar{x}	z, \bar{x}, x	25	x, z-e, x+e	\bar{x} , $\bar{x}-e$, $\bar{z}+e$
9	\bar{x}, z, \bar{x}	x, \bar{z}, x	26	x+e, x, z-e	$\bar{z}+e$, \bar{x} , $\bar{x}-e$
10	\bar{x}, \bar{x}, z	x, x, \bar{z}	27	z-e, x+e, x	$\bar{x}-e$, $\bar{z}+e$, \bar{x}
11	\bar{z}, \bar{x}, x	z, x, \bar{x}	28	x, $\bar{z}+e$, $\bar{x}-e$	\bar{x} , x+e, z-e
12	\bar{x}, \bar{z}, x	x, z, \bar{x}	29	x+e, \bar{x} , $\bar{z}+e$	$\bar{z}+e$, x, x+e
			30	z-e, $\bar{x}-e$, \bar{x}	$\bar{x}-e$, z-e, x
13	x, x+e, z-e	\bar{x} , $\bar{z}+e$, $\bar{x}-e$	31	\bar{x} , z-e, $\bar{x}-e$	x, $\bar{x}-e$, z-e
14	z-e, x, x+e	$\bar{x}-e$, \bar{x} , $\bar{z}+e$	32	$\bar{x}-e$, x, $\bar{z}+e$	z-e, \bar{x} , x+e
15	x+e, z-e, x	$\bar{z}+e$, $\bar{x}-e$, \bar{x}	33	$\bar{z}+e$, x+e, \bar{x}	x+e, $\bar{z}+e$, x
16	x, $\bar{x}-e$, $\bar{z}+e$	\bar{x} , z-e, x+e	34	\bar{x} , $\bar{z}+e$, x+e	x, x+e, $\bar{z}+e$
17	z-e, \bar{x} , $\bar{x}-e$	$\bar{x}-e$, x, z-e	35	$\bar{x}-e$, \bar{x} , z-e	z-e, x, $\bar{x}-e$
18	x+e, $\bar{z}+e$, \bar{x}	$\bar{z}+e$, x+e, x	36	$\bar{z}+e$, $\bar{x}-e$, x	x+e, z-e, \bar{x}

Tableau VIII. Orientations moléculaires Ω_ℓ et positions des atomes d'azote correspondants.

Les sites sont indicés arbitrairement de la façon suivante :

Molécules 2 ^{ndes} voisines		Molécules 1 ^{ères} voisines		
indice de site	coordonnées réduites	indice de site	coordonnées réduites	
0	0 0 0	I	1/2	1/2 1/2
1	1 0 0	II	-1/2	-1/2 -1/2
2	0 1 0	III	-1/2	1/2 1/2
3	0 0 1	IV	1/2	-1/2 -1/2
4	$\bar{1}$ 0 0	V	1/2	-1/2 1/2
5	0 $\bar{1}$ 0	VI	-1/2	1/2 -1/2
6	0 0 $\bar{1}$	VII	1/2	1/2 -1/2
		VIII	-1/2	-1/2 1/2

Tableau IX. Indices de site

On peut alors écrire la fonction de compatibilité moyenne $A_{0j}(\Omega_\lambda^0)$ pour chaque orientation moléculaire Ω_λ^0 . Les indices 0 et j représentent respectivement le site origine et le site noté j.

L'exemple du réseau plan exposé au paragraphe précédent s'étend au succinonitrile en considérant un réseau cubique à corps centré. Comme nous venons de le souligner, les interactions entre molécules premières voisines sont moins restrictives que celles entre secondes voisines. Nous sommes donc amenés à introduire 2 coefficients de relâchement λ_1 et λ_2 relatifs à des interactions entre premières et secondes voisines respectivement. Ces deux paramètres pouvant varier éventuellement entre 0 et 1, expriment un relâchement possible des interactions. En effet, il est aisé de voir que les valeurs $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ reviennent à ne pas tenir compte des corrélations et que, à l'opposé, les valeurs $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ supposent des interactions sans relâchement. Cette façon de procéder permet de situer indépendamment l'influence des corrélations des molécules premières voisines et des secondes voisines.

A partir des tableaux donnés en annexe, quelques exemples illustrent la démarche suivie. La fonction de compatibilité moyenne $A_{0j}(\Omega_\lambda^0)$ prend la forme suivante, pour des sites j premiers voisins :

- lorsque la molécule origine est sous la forme trans notée 1 et $j = I$

$$A_{OI}(\Omega_1^O) = 1 - \lambda_1 \left[\langle \mu_{15}^I \rangle + \langle \mu_{24}^I \rangle + \langle \mu_{27}^I \rangle + \langle \mu_{36}^I \rangle \right]$$

- lorsque la molécule origine est d'orientation gauche numérotée 25

et $j = I, II, V$

$$A_{OI}(\Omega_{25}^O) = 1 - \lambda_1 \left[\langle \mu_1^I \rangle + \langle \mu_2^I \rangle + \langle \mu_5^I \rangle + \langle \mu_8^I \rangle + \langle \mu_{11}^I \rangle + \langle \mu_{14}^I \rangle \right. \\ \left. + \langle \mu_{15}^I \rangle + \langle \mu_{20}^I \rangle + \langle \mu_{25}^I \rangle + \langle \mu_{26}^I \rangle + \langle \mu_{32}^I \rangle + \langle \mu_{36}^I \rangle \right]$$

$$A_{OII}(\Omega_{25}^O) = 1 - \lambda_1 \left[\langle \mu_2^{II} \rangle + \langle \mu_3^{II} \rangle + \langle \mu_5^{II} \rangle + \langle \mu_8^{II} \rangle + \langle \mu_{11}^{II} \rangle + \langle \mu_{14}^{II} \rangle \right. \\ \left. + \langle \mu_{15}^{II} \rangle + \langle \mu_{24}^{II} \rangle + \langle \mu_{25}^{II} \rangle + \langle \mu_{27}^{II} \rangle + \langle \mu_{32}^{II} \rangle + \langle \mu_{36}^{II} \rangle \right]$$

$$A_{OV}(\Omega_{25}^O) = 1$$

De même, pour des sites j seconds voisins, la fonction de compatibilité s'écrit :

- lorsque la molécule origine est d'orientation Ω_1^O et $j = 1, 3$.

$$A_{O1}(\Omega_1^O) = 1$$

$$A_{O3}(\Omega_1^O) = 1 - \lambda_2 \left[\langle \mu_1^3 \rangle + \langle \mu_4^3 \rangle + \langle \mu_7^3 \rangle + \langle \mu_{10}^3 \rangle + \langle \mu_{14}^3 \rangle + \langle \mu_{16}^3 \rangle \right. \\ \left. + \langle \mu_{19}^3 \rangle + \langle \mu_{23}^3 \rangle + \langle \mu_{25}^3 \rangle + \langle \mu_{29}^3 \rangle + \langle \mu_{32}^3 \rangle + \langle \mu_{34}^3 \rangle \right]$$

- lorsque la molécule origine est d'orientation Ω_{25}^O et $j = 1$

$$A_{O1}(\Omega_{25}^O) = 1$$

Les différentes fonctions de compatibilité $A_{Oj}(\Omega_\ell^O)$ étant définies, la fonction de partition de configuration dans l'approximation du champ moyen s'ensuit au moyen de l'expression (III-9). Le but de l'étude est, en fait, la détermination des fluctuations des taux moyens d'occupation $\delta \langle \mu_\ell^i \rangle$ et des activités δb_ℓ^i . On impose une perturbation telle que :

$$\langle \mu_\ell^i \rangle = \langle \mu_\ell^i \rangle^{\text{éq.}} + \delta \langle \mu_\ell^i \rangle$$

$$b_\ell^i = b_\ell^i{}^{\text{éq.}} + \delta b_\ell^i$$

$\langle \mu_\ell^i \rangle^{\text{éq.}}$ et $b_\ell^i{}^{\text{éq.}}$ sont les valeurs à l'équilibre des taux d'occupation et des activités.

Les bases du problème étant posées, les expressions des taux d'occupation $\langle \mu_i^0 \rangle$ s'obtiennent à partir de l'expression (III-10) dans laquelle on utilise l'approximation :

$$\frac{1}{Z^{MF}} \neq \frac{1}{Z_{eq}^{MF}} \left(1 - \frac{Z}{Z_{eq}^{MF}} \right)$$

Ainsi, on aura par exemple, pour la première configuration trans :

$$\begin{aligned} \langle \mu_1^0 \rangle = & \frac{A^8 C^2 \xi}{Z_{eq}^{MF}} \left[- \frac{\lambda_1}{A} \sum_{i=I}^{VIII} \delta M_1^i + \frac{\lambda_1}{12\xi A^8 + 24B^4} \left(\xi A^7 \sum_{\ell=1}^{12} \sum_{i=I}^{VIII} \delta \langle \mu_\ell^i \rangle + B^3 \sum_{\ell=13}^{36} \sum_{i=I}^{VIII} \delta \langle \mu_\ell^i \rangle \right) \right. \\ & \left. - \frac{\lambda_2}{C} \left(\delta \mathcal{M}_1^3 + \delta \mathcal{M}_1^6 \right) + \frac{\lambda_2}{3C} \sum_{\ell=1}^{36} \sum_{i=1}^6 \delta \langle \mu_\ell^i \rangle - \frac{1}{12\xi A^8 + 24B^4} \left(\xi A^8 \sum_{\ell=1}^{12} \frac{\delta b_\ell^0}{b_\ell^0} + B^4 \sum_{\ell=13}^{36} \frac{\delta b_\ell^0}{b_\ell^0} \right) + \frac{\delta b_1^0}{b_1^0} \right] \end{aligned}$$

avec, pour les interactions entre molécules premières voisines :

$$\delta M_1^I = \delta \langle \mu_{15}^I \rangle + \delta \langle \mu_{24}^I \rangle + \delta \langle \mu_{27}^I \rangle + \delta \langle \mu_{36}^I \rangle$$

$$\delta M_2^I = \delta \langle \mu_{13}^I \rangle + \delta \langle \mu_{16}^I \rangle + \delta \langle \mu_{25}^I \rangle + \delta \langle \mu_{28}^I \rangle$$

et pour les interactions entre molécules secondes voisines :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{M}_1^1 = & \delta \langle \mu_2^1 \rangle + \delta \langle \mu_5^1 \rangle + \delta \langle \mu_8^1 \rangle + \delta \langle \mu_{11}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{15}^1 \rangle \\ & + \delta \langle \mu_{18}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{20}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{23}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{26}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{29}^1 \rangle \\ & + \delta \langle \mu_{33}^1 \rangle + \delta \langle \mu_{36}^1 \rangle \end{aligned}$$

A, B et C sont des coefficients relatifs au système à l'équilibre

$$A = 1 - \frac{\lambda_1 \rho_T}{6}$$

$$B = 1 - \frac{\lambda_1 (3\rho_T + 7)}{24}$$

$$C = 1 - \frac{\lambda_2}{3}$$

Les différentes équations exprimant les taux d'occupation constituent un système auto-cohérent.

En ce qui concerne les activités moléculaires, on définit l'activité relative des isomères trans par rapport aux isomères gauches en posant :

$$b_{\ell}^{i \text{ éq.}} = \xi \quad \ell = 1 \text{ à } 12 \quad (\text{isomères trans})$$

$$b_{\ell}^{i \text{ éq.}} = 1 \quad \ell = 13 \text{ à } 36 \quad (\text{isomères gauches})$$

La fonction de partition à l'équilibre se met alors sous la forme :

$$Z_{\text{éq.}}^{\text{MF}} = \left(1 - \frac{\lambda_2}{3}\right)^2 \left[12\xi \left(1 - \frac{\lambda_1}{6} (1 - \rho_T)\right)^8 + 24 \left(1 - \frac{\lambda_1}{24} (3\rho_T + 7)\right)^4 \right]$$

La mécanique statistique permet de déterminer ξ à partir du taux d'isomères trans :

$$\rho_T = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \text{Log } Z_{\text{éq.}}^{\text{MF}} = \frac{\xi}{\xi + 2x}$$

$$\text{avec } x = \left(\frac{3}{2}\right)^4 \frac{\left[24 - \lambda_1 (3\rho_T + 7)\right]^4}{\left[6 - \lambda_1 (1 - \rho_T)\right]^8}$$

$$\text{Par inversion, il vient : } \xi = \frac{2\rho_T}{1 - \rho_T} \cdot x$$

Dans l'approximation du champ moyen, quand on néglige les corrélations entre premières voisines ($\lambda_1 = 0$), le terme multiplicatif x vaut 1

$$\text{d'où } \xi = \frac{2\rho_T}{1 - \rho_T}$$

Cette expression est identique à celle qu'on obtient en considérant un mélange au hasard, sans corrélation, des différentes configurations trans et gauches de la molécule.

A la température ambiante où le taux d'isomères trans ρ_T est de 23 %, l'activité relative ξ de l'isomère trans est alors égale à 0.597 lorsque $\lambda_1 = 0$.

Par contre, l'approximation de champ moyen donne, dans le cas extrême ($\lambda_1 = 1$) qui correspond à des corrélations sans relâchement, une activité ξ égale à 0.382.

Par transformée de Fourier, on déduit la susceptibilité statique $\chi(\vec{Q})$ qui permet le calcul de l'intensité diffusée :

$$S(\vec{Q}) = N \text{Tr} \left\{ \tilde{F}(\vec{Q}) \cdot \chi(\vec{Q}) \right\}$$

6) Comparaison avec l'expérience.

Nous avons calculé dans un premier temps, l'intensité diffusée par le succinonitrile au moyen de l'expression (III-8)

$$\langle F^2 \rangle = \langle F \rangle^2 + I_{\text{corrél.}}$$

dans laquelle on néglige le terme $I_{\text{corrél.}}$ relatif aux corrélations d'orientation.

Nous avons admis pour cela que les facteurs de température $\langle u^2 \rangle$ et $\langle \omega^2 \rangle$ pour le produit deutérié étaient proportionnels à ceux du produit hydrogéné, le coefficient de proportionnalité étant le rapport des masses molaires des 2 composés.

Les courbes d'isointensité correspondantes sont représentées sur la figure III-5. Cette dernière est à comparer avec la figure II-9 exprimant l'intensité diffusée dans le plan $(1\bar{1}0)$ à $T = 295 \text{ K}$. La diffusion ainsi calculée apparaît trop étalée dans l'espace réciproque par rapport à celle observée. On relève également une mauvaise localisation des maximums. Ces considérations imposent de prendre en compte les incompatibilités d'orientation.

Nous avons alors utilisé le modèle d'approximation du champ moyen et plusieurs calculs ont été effectués en ajustant les coefficients λ_1 et λ_2 relatifs aux corrélations entre premières et secondes voisines respectivement.

Nous avons calculé, figure III-6, l'intensité diffusée par le succinonitrile dans le plan $(1\bar{1}0)$ en ne tenant compte que des interactions entre molécules secondes voisines. Le modèle rend assez bien compte de la diffusion observée près de l'axe 4 du réseau réciproque mais il apparaît insuffisant pour justifier les intensités observées dans le plan $(1\bar{1}0)$. A cet effet, nous avons introduit dans le calcul, les interactions entre molécules premières voisines dans les conditions définies au début de ce chapitre. L'intensité calculée donnant le meilleur accord avec l'intensité observée a été obtenue pour $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$, c'est-à-dire sans relâchement des corrélations.

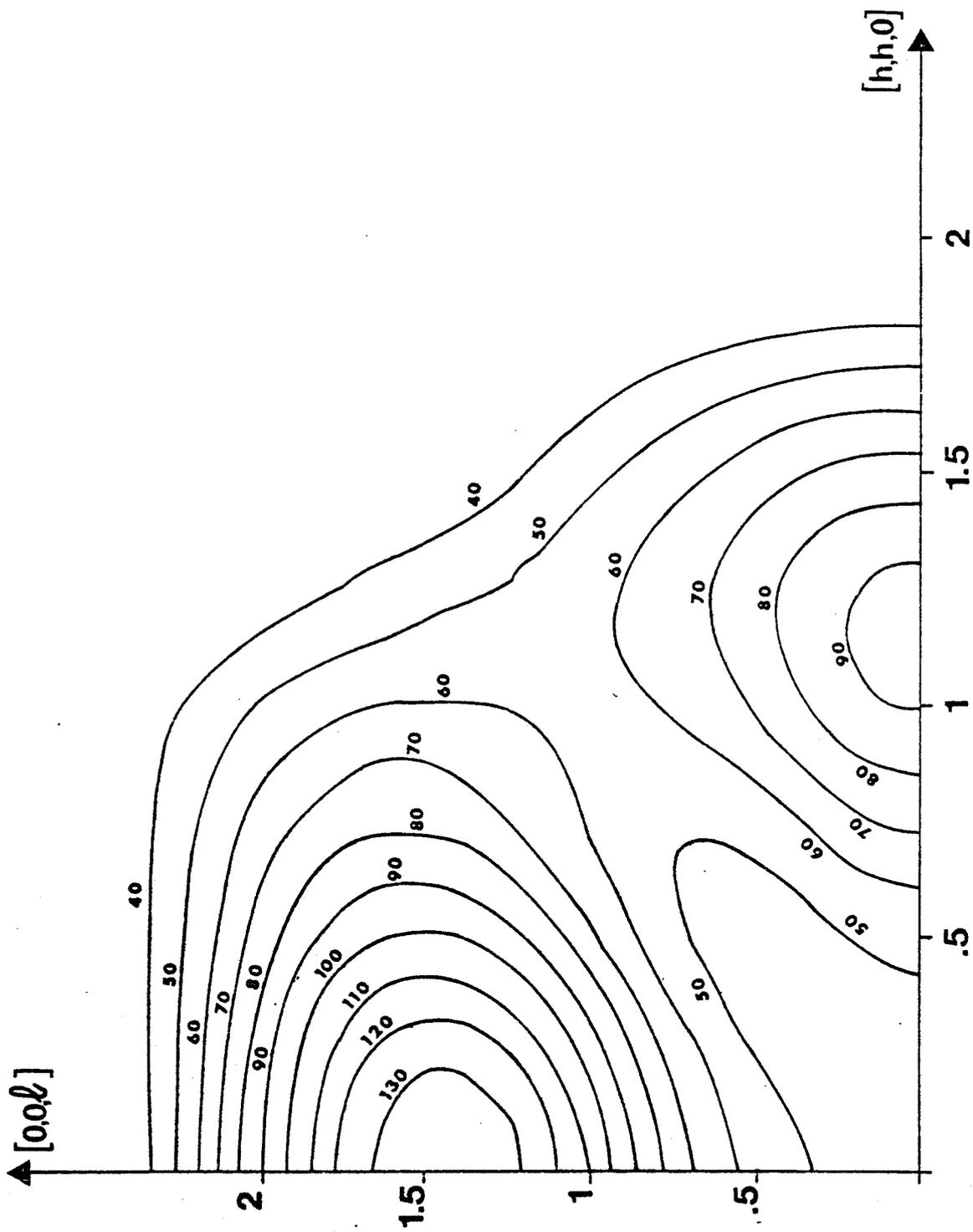


figure III.5 - Diffusion des neutrons calculée sans tenir compte des corrélations dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ à $T = 295$ K

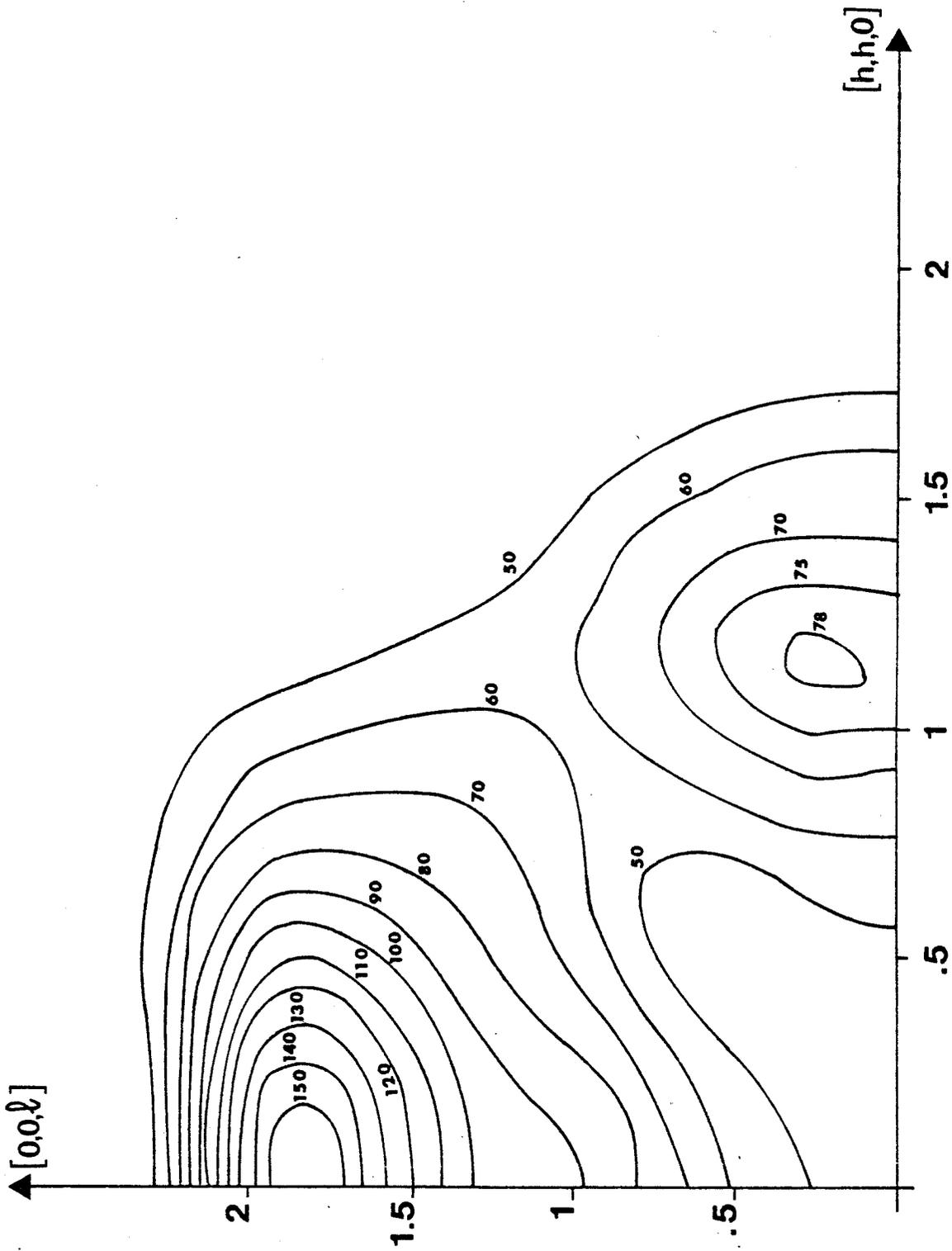


figure III.6 - Diffusion calculée avec la prise en compte des effets stériques entre molécules secondes voisines (M.F.A) dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ à $T = 295$ K

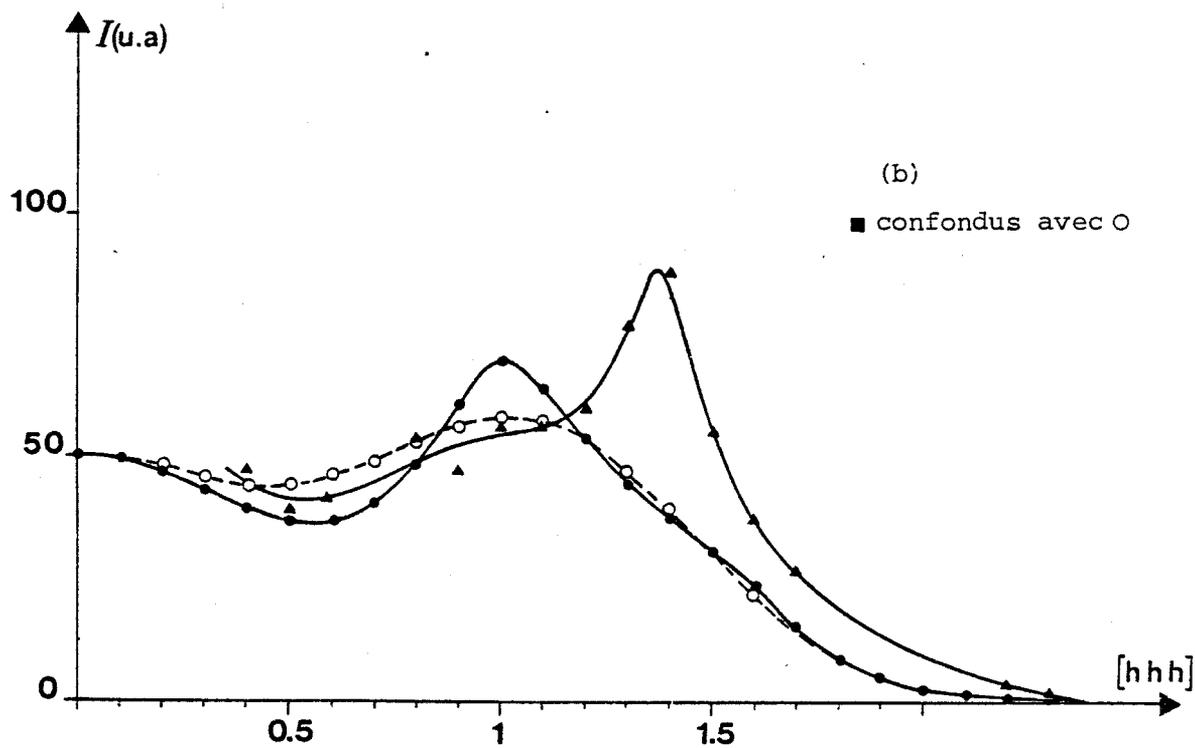
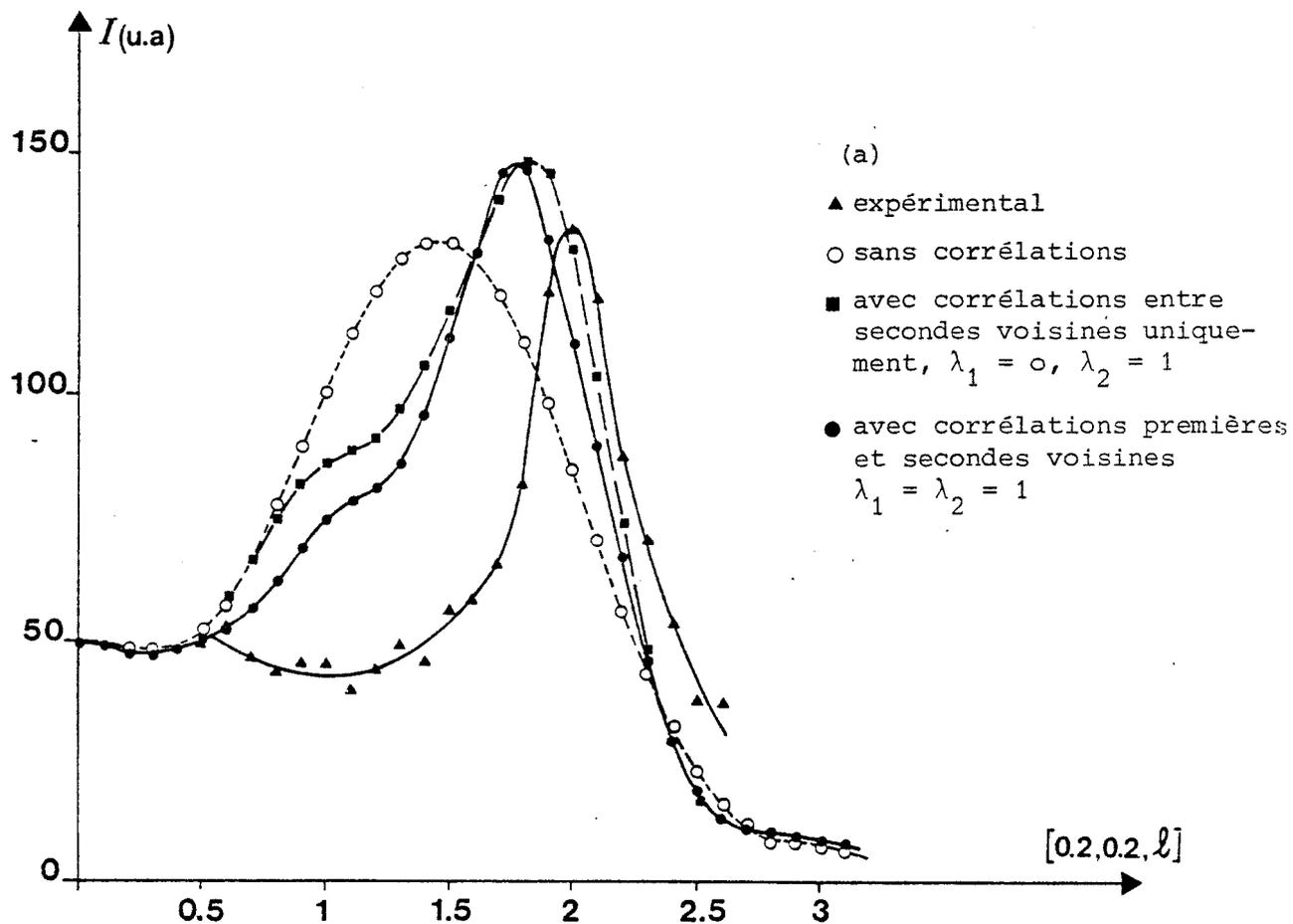
Nous avons reporté, sur la figure III-7a, la diffusion expérimentale et la diffusion calculée sans et avec corrélations suivant la direction $[0.2, 0.2, \ell]$. Le profil de la diffusion calculée sans corrélation montre une zone de diffusion étalée dans l'espace sans rapport avec le profil très fin de celle mesurée en $(0.2, 0.2, 2,0)$. Dans cette zone de l'espace réciproque, on peut noter que la prise en compte des interactions entre molécules premières voisines ne modifie pratiquement pas la diffusion calculée en ne considérant que les corrélations entre les secondes voisines. L'introduction des corrélations améliore de façon très nette la structure et la position du maximum de diffusion. Ce dernier est en effet repoussé vers le maximum expérimental.

Les figures III-7 (b et c) donnent les résultats obtenus suivant les directions $[111]$ et $[h, h, 0.3]$. On constate une mauvaise localisation des maximums de diffusion calculée par rapport à l'expérience. La prise en compte des interactions entre molécules 1^{ères} voisines, dans le calcul des corrélations, apportent toutefois une amélioration notable des profils de diffusion et des intensités relatives par rapport au calcul ne considérant que les interactions entre molécules 2^{ndes} voisines.

Les courbes d'isointensité de la figure III-8 ont été obtenues en prenant en considération les interactions entre molécules premières et secondes voisines. Elles montrent des points de désaccord avec l'expérience notamment dans la zone proche de l'axe d'ordre 2.

La prise en compte des corrélations d'orientations entre molécules voisines apportent néanmoins une amélioration qualitative appréciable dans l'interprétation de la diffusion diffuse. La maille de succinonitrile est très compacte et la difficulté à caractériser les interactions entre molécules premières voisines ne permet pas d'évaluer précisément le phénomène observé.

Nous avons calculé la diffusion à $T = 234$ K. Pour cela, on considère que les facteurs de température varient proportionnellement avec la température ($\langle u^2 \rangle = 0.18 \text{ \AA}^2$, $\langle \omega^2 \rangle = 0.016 \text{ rd}^2$ à $T = 234$ K). La figure III-9 représente les courbes d'isointensité obtenues en tenant compte des interactions entre molécules premières et secondes voisines. Par rapport à la figure III-8 ($T = 295$ K), on note une diffusion plus intense mais la localisation des zones de diffusion n'est pas modifiée.



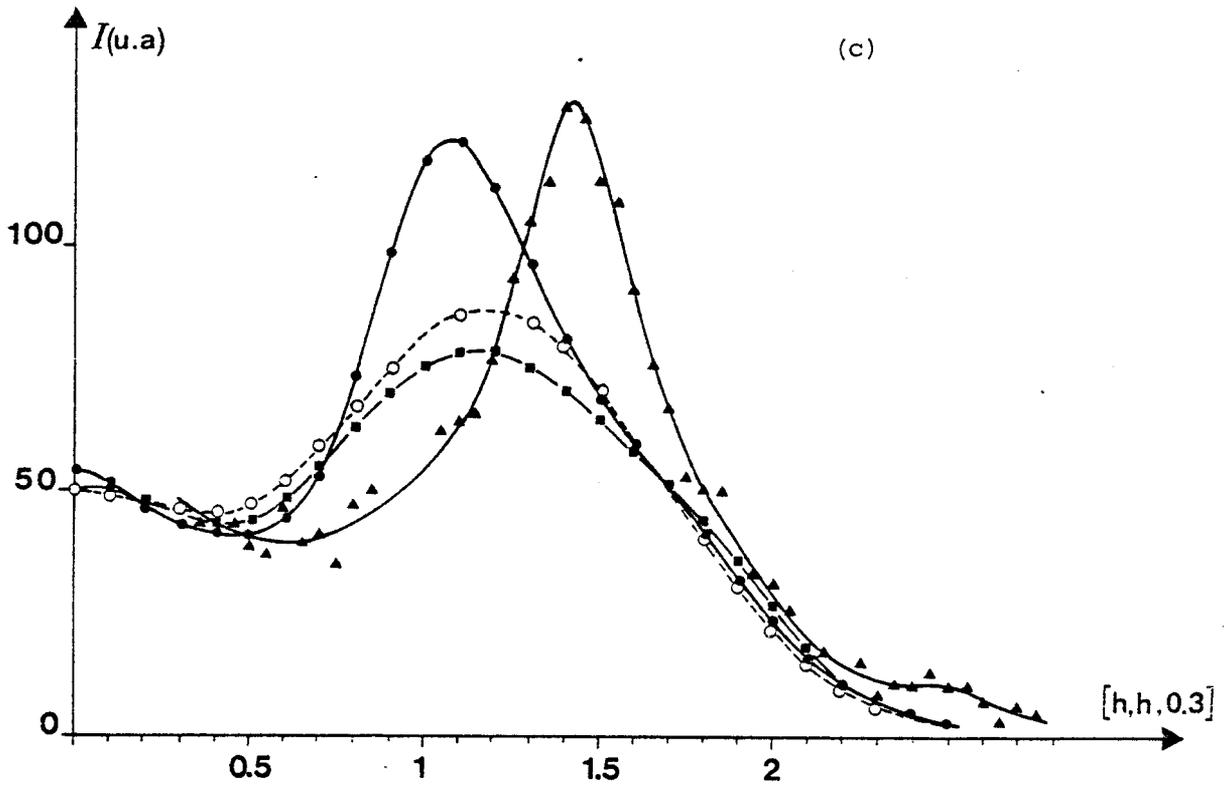


figure III.7 - Diffusion des neutrons

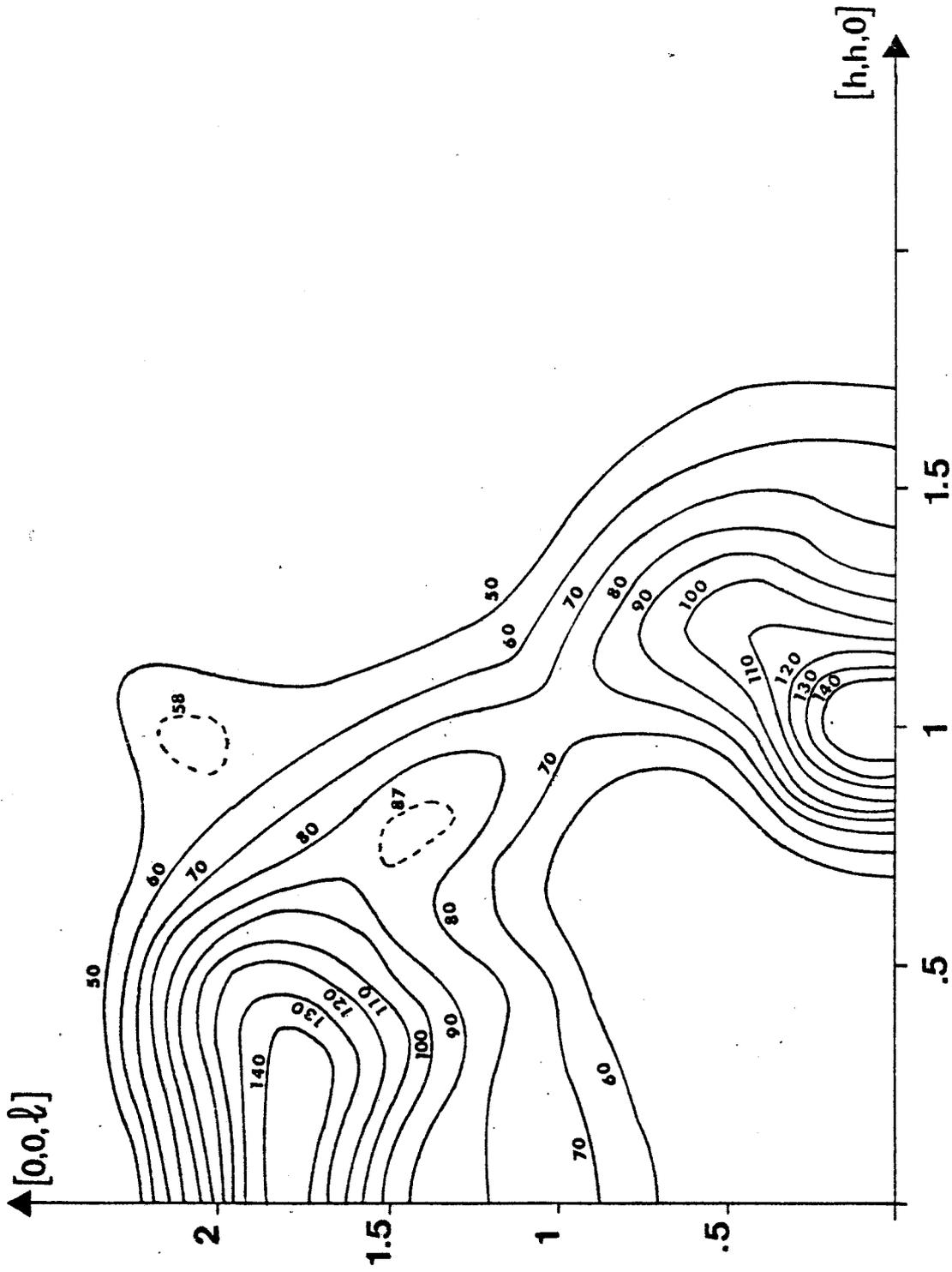


figure III.8 - Courbes d'isodiffusion des neutrons en prenant en compte les corrélations d'origine stérique entre molécules 1ères et 2ndes voisines - Plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ à

T = 295 K

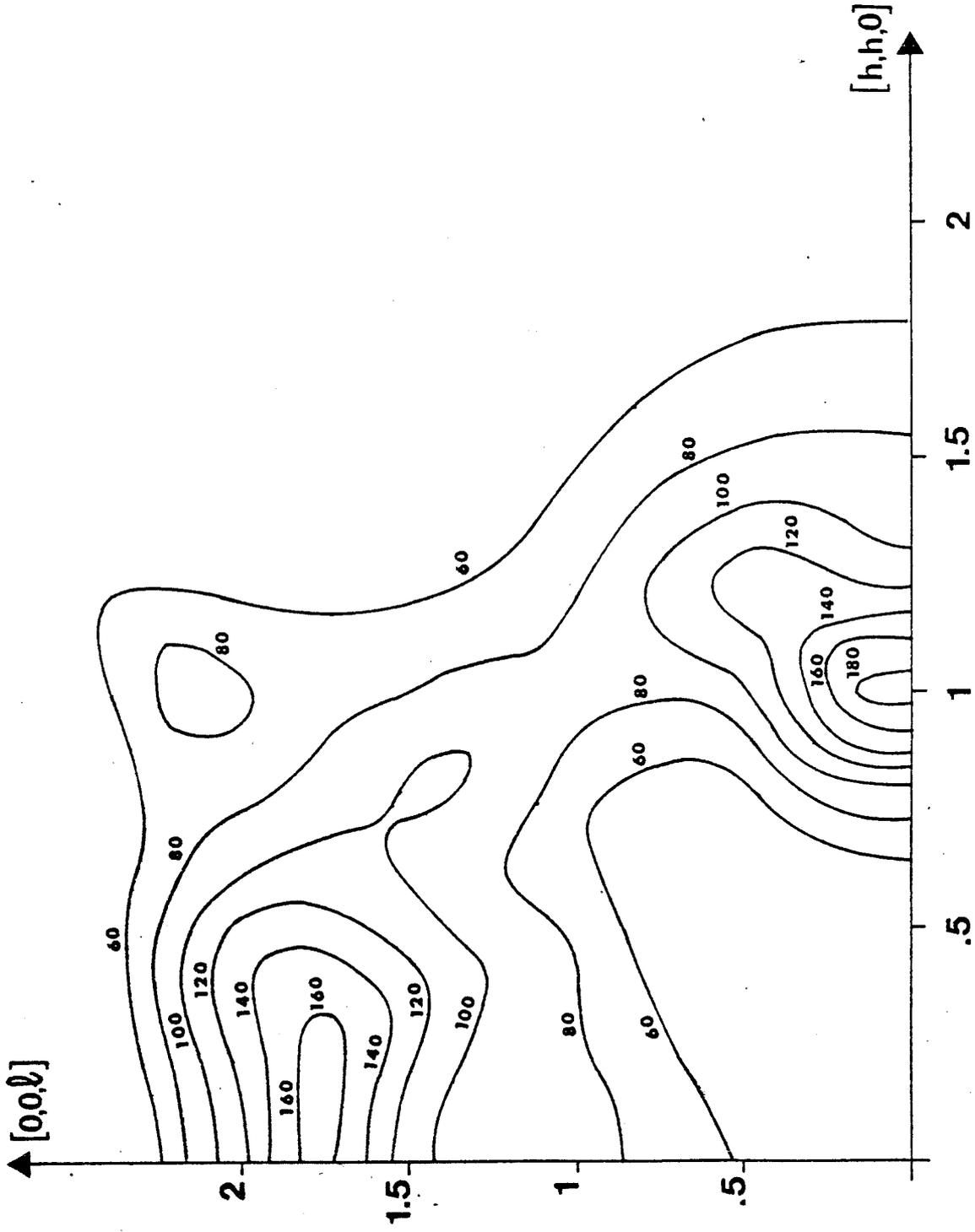


figure III.9 - Courbes d'isodiffusion des neutrons en prenant en compte les corrélations d'origine stérique entre molécules 1ères et 2ndes voisines - Plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ à

T = 234 K

La diffusion a été interprétée à l'aide du modèle de Frenkel pour lequel les molécules se répartissent suivant des orientations discrètes. Une fonction de probabilité d'orientation continue aurait pu constituer une seconde approche de la réalité.

Nous avons, d'autre part, négligé les corrélations à plus longue portée qui ne peuvent pas être prises en compte dans le modèle retenu. Pour confirmer cela, on peut noter que la largeur du pic de diffusion expérimentale le long de l'axe $[0,2, 0,2, \ell]$ est beaucoup plus étroite que la largeur du pic obtenu par le calcul (figure III-7-a).

L'influence des interactions dipolaires sur les corrélations d'orientation entre molécules voisines n'a pas été envisagée. Ce phénomène de nature électrostatique se superpose cependant aux forces d'interaction de type Van der Waals liées à l'encombrement stérique.

II. INTERPRETATION DES PHONONS DES MODES ACOUSTIQUES.

L'étude des pentes dv/dq des branches acoustiques obtenues par diffusion inélastique des neutrons permet la détermination des vitesses de propagation du son dans le cristal suivant une direction et avec une polarisation données. Au tableau X sont reportées les vitesses des ondes acoustiques déterminées à deux températures différentes, par diffusion neutronique et par méthode ultrasonore.

	T = 234 K		T = 295 K	
	diffusion des neutrons	ultrasons	diffusion des neutrons	ultrasons
$v_L [001]$ (m/s)	2841	2348	2518	2165
$v_T [001]$ (m/s)	1091	765	1091	778
$v_L [110]$ (m/s)	2837	2293	2513	2141
$v_T [110]$ (m/s)	1086	756*	1066	775*
$v_L [111]$ (m/s)	2678	2251*	2512*	2131*
$v_T [111]$ (m/s)	1095	871	1086*	826

Tableau X. Vitesses des ondes acoustiques

Les vitesses ultrasoniques (6 MHz) ont été obtenues par H. FONTAINE sur le succinonitrile hydrogéné. [H. FONTAINE et C. MORIAMEZ, 1968]. Nous avons admis que les vitesses de propagation des ondes acoustiques dans le produit deutérié sont reliées à celles du composé hydrogéné par la relation : $v_D = \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{1/2} v_H$

où m_D et m_H sont les masses moléculaires des deux composés. Les vitesses marquées d'un astérisque ont été calculées à partir des constantes élastiques (tableau XI).

Les vitesses acoustiques issues de la diffusion neutronique sont plus élevées que celles obtenues par la méthode ultrasonore. D'autre part, les vitesses sont généralement plus élevées à basse température.

Les vitesses de propagation aux neutrons sont entachées d'une erreur importante de l'ordre de 200 m/s pour les modes longitudinaux et de 100 m/s pour les modes transversaux. En ce qui concerne les mesures ultrasonores, les erreurs relatives sur les vitesses longitudinales et transversales sont respectivement inférieures à 0.8 et 0.6 %.

A partir des données expérimentales, on obtient facilement les constantes élastiques du cristal.

Pour un cristal cubique, des 21 constantes élastiques C_{ij} du cas général, seules les 3 constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont indépendantes et non nulles. Elles sont reliées aux vitesses de propagation dans les directions considérées par les relations suivantes où ρ représente la masse volumique.

$$\left. \begin{aligned} \rho v_L^2 [100] &= C_{11} \\ \rho v_T^2 [100] &= C_{44} \end{aligned} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 4.}$$

$$\left. \begin{aligned} \rho v_L^2 [111] &= \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \\ \rho v_T^2 [111] &= \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \end{aligned} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 3.}$$

$$\left. \begin{aligned} \rho v_L^2 [110] &= \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \\ \rho v_T^2 [110] &= C_{44} \\ [001] & \end{aligned} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 2.}$$

La masse volumique du succinonitrile deutérié est de 1.09 g/cm^3 à $T = 295 \text{ K}$ et de 1.13 g/cm^3 à $T = 234 \text{ K}$.

A l'aide de ces relations et des vitesses de propagation des ondes acoustiques dans les directions $[001]$ et $[110]$ uniquement, nous obtenons les constantes élastiques (tableau XI).

$C_{ij} \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$	$T = 234 \text{ K}$		$T = 295 \text{ K}$	
	diffusion des neutrons	ultrasons	diffusion des neutrons	ultrasons
C_{11}	9.12 (1.28)	5.97	6.91 (1.10)	5.07
C_{44}	1.34 (0.25)	0.63	1.27 (0.24)	0.65
C_{12}	6.38 (2.56)	4.14	4.32 (2.19)	3.54

Tableau XI. Constantes élastiques du succinonitrile.

Les erreurs relatives sur C_{11} et C_{44} (ultrasonores) sont de l'ordre de 2 % et l'erreur sur C_{12} de l'ordre de 4 %.

Il faut noter que le facteur d'anisotropie $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \neq 1.0$ pour les 2 températures étudiées.

L'écart entre les résultats des deux méthodes de mesures s'explique par le mouvement de réorientation dont la fréquence est comprise entre 6 MHz (ultrasons) et quelques dizaines de gigahertz (neutrons). En effet, il a été mesuré par diffusion incohérente des neutrons que les fréquences de relaxation sont de l'ordre de 1 GHz à 234 K et 5 GHz à la température ambiante [M. BEE *et al*, 1980]. Les mesures que nous avons réalisées par diffusion cohérente des neutrons correspondent donc aux constantes élastiques pour des fréquences très grandes, tandis que les ultrasons correspondent aux constantes $C_{ij}(0)$.

Nous avons reporté sur la figure III-10, l'évolution des largeurs des phonons acoustiques transversaux en fonction du vecteur d'onde \vec{q} . Les corrections de la fonction d'appareil n'ont pas été faites à cause du programme que nous ne possédons pas. L'augmentation des largeurs avec le vecteur d'onde montre un amortissement important provenant des échanges d'énergie entre les différents modes.

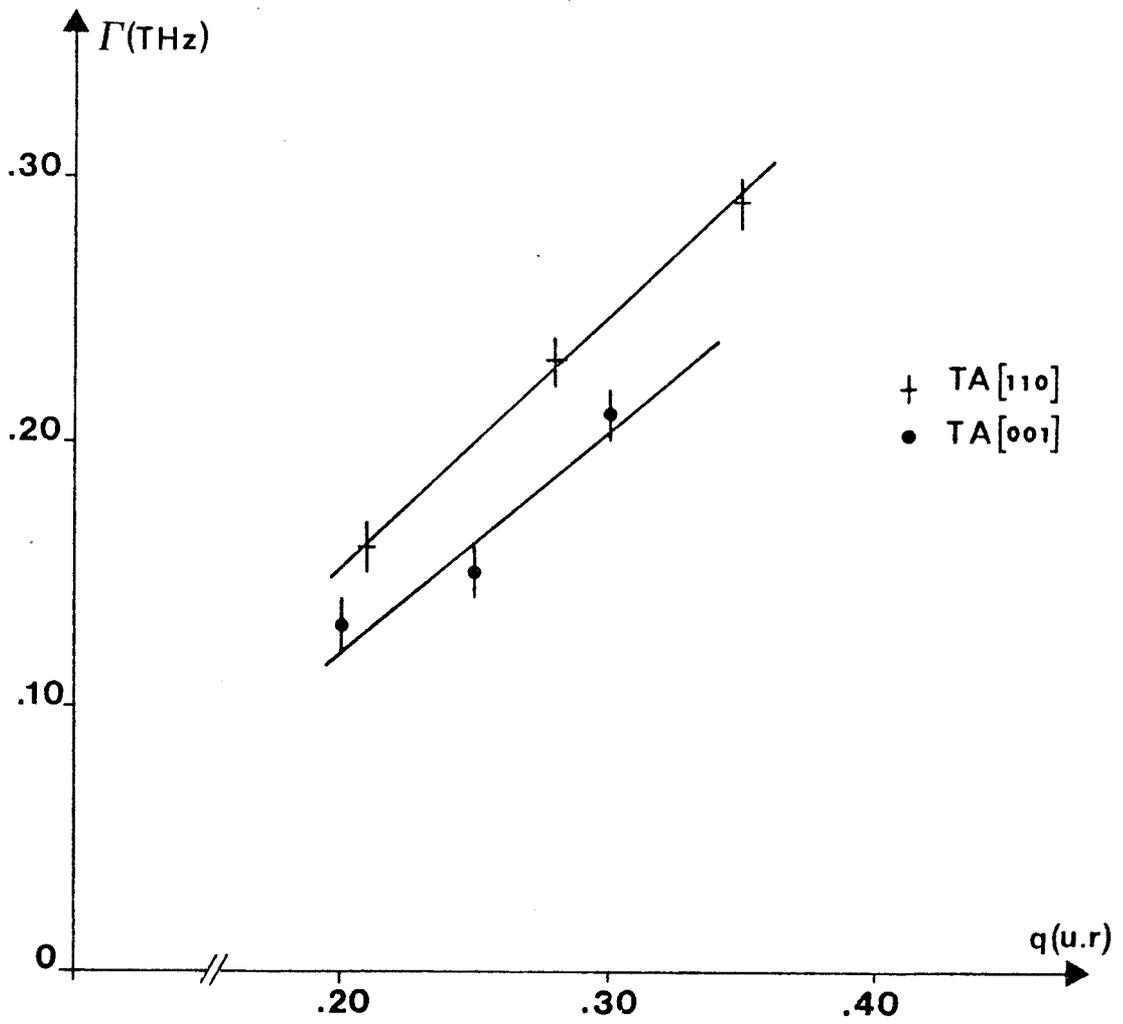


figure III.10 - Evolution des largeurs des phonons acoustiques transversaux en fonction du vecteur d'onde \vec{q} .

D'autre part, les phonons ont une intensité qui décroît relativement vite lorsque l'énergie transférée augmente. Ceci explique qu'à partir d'une certaine fréquence, les différentes branches acoustiques n'apparaissent pas.

On peut expliquer la décroissance de l'intensité des phonons de la façon suivante : lorsque v augmente, le vecteur d'onde \vec{q} augmente et la longueur d'onde λ de l'onde acoustique diminue. Pour les ondes longues, le milieu est quasiment continu et l'atténuation est faible. Lorsque la longueur d'onde devient très petite, l'onde est sensible aux fluctuations à courte portée des positions instantanées des atomes. A cause du désordre, les mouvements paraissent décorrélés et il s'ensuit une atténuation considérable du signal cohérent.

CONCLUSION

Dans le cas d'un cristal à désordre orientationnel, 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. Deux méthodes ont été ici utilisées pour résoudre cette structure.

La détermination de la structure par les fonctions adaptées à la symétrie consiste à développer la probabilité d'orientation moléculaire $P(\Omega)$ sur la base des harmoniques cubiques. Cette détermination confirme que la probabilité d'orientation des atomes d'azote est bien maximale le long des axes [100] de la maille de succinonitrile. Leur délocalisation est cependant importante car dans le plan (100), la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de probabilité d'orientation est de plus de 20°.

Le modèle de Frenkel a également été envisagé. Il revient à considérer que la molécule est répartie suivant différentes orientations discrètes. Quelques hypothèses liées à la forme de la molécule nous conduisent à introduire un paramètre d'excentrement \vec{e} dirigé suivant les axes d'ordre 2, repérant la position du centre de gravité des isomères gauches par rapport aux noeuds du réseau cristallin. Cette façon de procéder est généralement admise lorsque le centre de gravité de la molécule ne coïncide pas, pour des raisons de symétrie, avec le site moléculaire.

Ces deux modèles, utilisés conjointement, conduisent à des déterminations complémentaires. Les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique issus de ces deux déterminations rendent compte du désordre important qui règne dans la phase plastique du succinonitrile.

Dans le cas du modèle de Frenkel : $\langle u^2 \rangle = 0.27 \text{ \AA}^2$

$$\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = 10.1^\circ \quad \text{à } T = 295 \text{ K}$$

Dans le cas d'une probabilité d'orientation continue : $\langle u^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$

L'encombrement stérique montre que la maille de succinonitrile est très compacte. La prise en compte de la compacité de la structure permet d'obtenir, à partir de l'arrangement des molécules voisines,

une autre détermination de l'excentrement. En effet, nous avons montré que les interactions entre molécules premières voisines sont étroitement liées au paramètre d'excentrement. A partir de ces considérations spatiales, nous avons obtenu un paramètre d'excentrement $e = 0.36 \text{ \AA}$, alors que celui issu de l'affinement de la structure est de 0.30 \AA . D'autre part, ces effets stériques mettent en évidence l'importance des corrélations d'orientation dans la phase plastique du succinonitrile.

De façon à voir plus précisément l'influence des corrélations, nous avons étudié expérimentalement la diffusion cohérente des neutrons par le succinonitrile deutérié. Différents modèles, mis au point par M. DESCAMPS, prennent en compte dans la fonction de diffusion, les corrélations d'origine stérique. Nous avons, pour notre part, appliqué le modèle d'approximation du champ moyen à des interactions de tout ou rien. Il nécessite la définition de fonctions de corrélations individuelles. La prise en compte des interactions entre molécules premières et secondes voisines permet, moyennant quelques hypothèses, l'évaluation de l'intensité diffusée.

On constate que théorie et expérience s'accordent de façon assez satisfaisante dans le plan $(1\bar{1}0)$ excepté le long de l'axe $[110]$ où l'écart peut s'expliquer par la difficulté à caractériser l'encombrement stérique entre les molécules premières voisines. Néanmoins, l'introduction des corrélations dans la fonction de diffusion apporte une amélioration notable dans l'interprétation de la diffusion par rapport à celle calculée en négligeant les corrélations.

Enfin, la diffusion inélastique des neutrons a permis l'étude des ondes acoustiques correspondant aux mouvements de translation des molécules. Ces mouvements collectifs apparaissent correctement pour de petits vecteurs d'onde mais pour des vecteurs d'onde plus grands (à partir de $q = 0.3$ en unités réduites), les branches de phonons, quelle que soit la direction envisagée, disparaissent à cause du désordre. Les pentes des courbes de dispersion permettent la détermination des constantes élastiques haute fréquence qui diffèrent très fortement de celles de basse fréquence mesurées par H. FONTAINE ; ceci est en accord avec les mesures de temps de relaxation de la molécule de succinonitrile faites par diffusion incohérente des neutrons et diffusion Brillouin par M. BEE et H. FONTAINE.



annexe

TABLEAUX DES INTERACTIONS ENTRE MOLECULES VOISINES.

- Encombrement stérique entre molécules secondes voisines.

Le calcul des distances entre les atomes appartenant à deux molécules secondes voisines dans leurs différentes positions d'équilibre a été comparé à la somme des rayons de Van der Waals de ces mêmes atomes. Il montre que le nombre de configurations interdites est indépendant de la valeur de l'excentrement moléculaire.

Les incompatibilités d'orientation entre molécules secondes voisines prises en compte dans le modèle d'interactions sont alors données dans les tableaux suivants. La numérotation employée est celle du chapitre III (tableaux VIII et IX).

Orientation de la molécule au site origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site (1,0,0) : Ω_2^1
2	2,5,8,11,15,18,20,23,26,29,33,36
5	"
8	"
11	"
14	"
17	"
21	"
24	"
27	"
30	"
32	"
35	"

Orientation de la molécule au site origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site (0,1,0) : Ω_2^2
3	3,6,9,12,13,18,19,24,27,28,33,34
6	"
9	"
12	"
15	"
16	"
21	"
22	"
25	"
30	"
31	"
36	"

Orientations de la molécule au site origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site (0,0,1) : Ω_2^3
1	1,4,7,10,14,16,19,23,25,29,32,34
4	"
7	"
10	"
13	"
17	"
20	"
22	"
26	"
28	"
31	"
35	"

Orientation de la molécule au site origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site $(\bar{1},0,0) : \Omega_2^4$
2	2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,32,35
5	"
8	"
11	"
15	"
18	"
20	"
23	"
26	"
29	"
33	"
36	"

Orientation de la molécule au site d'origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site $(0,\bar{1},0) : \Omega_2^5$
3	3,6,9,12,15,16,21,22,25,30,31,35
6	"
9	"
12	"
13	"
18	"
19	"
24	"
27	"
28	"
33	"
34	"

Orientation de la molécule au site d'origine : Ω_2^0	Orientations non permises de la molécule au site $(0,0,\bar{1}) : \Omega_2^6$
1	1,4,7,10,13,17,20,22,26,28,31,35
4	"
7	"
10	"
14	"
16	"
19	"
23	"
25	"
29	"
32	"
34	"

- Encombrement stérique entre molécules premières voisines.

La valeur de l'excentrement moléculaire modifie fortement le nombre de configurations interdites entre molécules premières voisines (chap. I, § 5). Ce nombre est minimum pour $e = 0.36 \text{ \AA}$. Pour cette valeur de l'excentrement, 444 états (sur les 1296 possibles) sont interdits à cause du chevauchement des sphères de Van der Waals des atomes d'azote et de carbone des groupements $C \equiv N$.

Le nombre important de configurations incompatibles suggèrent de ne retenir dans le modèle d'interactions, que les cas pour lesquels la gêne est la plus forte. Les tableaux suivants donnent les incompatibilités d'orientation lorsque le recouvrement des atomes est tel que le rapport distance entre atomes/somme des rayons de Van der Waals est inférieur à 0.95. Cette valeur de coupure a été retenue dans le but de simplifier le calcul de la diffusion. Les orientations correspondant aux nombres entre parenthèses ont été considérées comme étant compatibles avec celle de la molécule origine pour des commodités de calcul. Ainsi, entre 2 molécules premières voisines, le modèle d'interactions prend en compte 192 configurations interdites.

Orientation de la molécule

au site origine : Ω_{ℓ}^0

Orientations non permises de la molécule

au site $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) : \Omega_{\ell}^I$

1	(2,3,13), 15, (20), 24, (26), 27, (28), 36
2	(1,3), 13, (14), 16, (24), 25, (27), 28, (32)
3	(1,2), 14, (15,16), 20, (25), 26, 32, (36)
4	15, 24, 27, 36
5	13, 16, 25, 28
6	14, 20, 26, 32
7	15, 24, 27, 36
8	13, 16, 25, 28
9	14, 20, 26, 32
10	15, 24, 27, 36
11	13, 16, 25, 28
12	14, 20, 26, 32
13	2, 3, 5, 8, 11, 13, 15, 20, 24, 26, 27, (29), 36
14	1, 3, 6, 9, 12, 13, 14, 16, 24, 25, 27, 28, (33)
15	1, 2, 4, 7, 10, 14, 15, 16, 20, 25, 26, 32, (34)
16	1, 2, 5, 8, 11, 14, 15, 18, 20, 26, 32, 36
17	(16,25)
18	
19	
20	2, 3, 6, 9, 12, 13, 15, 19, 24, 27, 28, 36
21	(20,26)
22	(24,27)
23	
24	1, 3, 4, 7, 10, 13, 14, 16, 23, 25, 28, 32
25	1, 2, 5, 8, 11, 14, 15, (18), 20, 25, 26, 32, 36
26	2, 3, 6, 9, 12, 13, 15, (19), 24, 26, 27, 28, 36
27	1, 3, 4, 7, 10, 13, 14, 16, (23), 25, 27, 28, 32
28	2, 3, 5, 8, 11, 15, 20, 24, 26, 27, 29, 36
29	
30	(13,28)
31	(14,32)
32	1, 3, 6, 9, 12, 13, 16, 24, 25, 27, 28, 33
33	
34	
35	(15,36)
36	1, 2, 4, 7, 10, 14, 16, 20, 25, 26, 32, 34

Orientation de la molécule
au site origine : Ω_{ℓ}^0

Orientations non permises de la molécule
au site $\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \Omega_{\ell}^{\text{II}}$

1	(2,3,14), 15, (16), 24, (25), 27, (32), 36
2	(1,3), 13, (15), 16, (20), 25, (26), 28, (36)
3	(1,2,13), 14, 20, (24), 26, (27,28), 32
4	15, 24, 27, 36
5	13, 16, 25, 28
6	14, 20, 26, 32
7	15, 24, 27, 36
8	13, 16, 25, 28
9	14, 20, 26, 32
10	15, 24, 27, 36
11	13, 16, 25, 28
12	14, 20, 26, 32
13	1, 2, 5, 8, 11, 13, 14, 20, 24, 26, 27, (30), 32
14	2, 3, 6, 9, 12, 14, 15, 16, 24, 25, 27, (31), 36
15	1, 3, 4, 7, 10, 13, 15, 16, 20, 25, 26, 28, (35)
16	2, 3, 5, 8, 11, 14, 15, 17, 24, 27, 32, 36
17	
18	(16,25)
19	(20,26)
20	1, 3, 6, 9, 12, 13, 15, 16, 21, 25, 28, 36
21	
22	
23	(24,27)
24	1, 2, 4, 7, 10, 13, 14, 20, 22, 26, 28, 32
25	2, 3, 5, 8, 11, 14, 15, (17), 24, 25, 27, 32, 36
26	1, 3, 6, 9, 12, 13, 15, 16, (21), 25, 26, 28, 36
27	1, 2, 4, 7, 10, 13, 14, 20, (22), 26, 27, 28, 32
28	1, 2, 5, 8, 11, 14, 20, 24, 26, 27, 30, 32
29	(13,28)
30	
31	
32	2, 3, 6, 9, 12, 15, 16, 24, 25, 27, 31, 36
33	(14,32)
34	(15,36)
35	
36	1, 3, 4, 7, 10, 13, 16, 20, 25, 26, 28, 35

Orientation de la molécule

au site origine : Ω_{λ}^0

Orientations non permises de la molécule

au site $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$: Ω_{λ}^{III}

1	18, 21, 30, 33
2	13, 16, 25, 28
3	17, 23, 29, 35
4	(5,6,13,17), 18, 21, (28), 30, 33, (35)
5	(4,6), 13, 16, (18,23), 25, 28, (29,33)
6	(4,5,16), 17, (21), 23, (25), 29, (30), 35
7	18, 21, 30, 33
8	13, 16, 25, 28
9	17, 23, 29, 35
10	18, 21, 30, 33
11	13, 16, 25, 28
12	17, 23, 29, 35
13	2, 5, 6, 8, 11, 14, 17, 18, 21, 30, 33, 35
14	
15	(13,28)
16	2, 4, 5, 8, 11, 16, 17, 21, 23, (27), 29, 30, 35
17	3, 5, 6, 9, 12, 13, 17, 18, 21, 28, 30, 33, (34)
18	1, 4, 6, 7, 10, 13, 16, 18, 23, 25, 28, 29, (32)
19	
20	(21,30)
21	1, 4, 5, 7, 10, 16, 17, 19, 23, 25, 29, 35
22	(23,29)
23	3, 4, 6, 9, 12, 13, 16, 18, 24, 25, 28, 33
24	
25	2, 4, 5, 8, 11, 17, 21, 23, 27, 29, 30, 35
26	(16,25)
27	
28	2, 5, 6, 8, 11, (14), 17, 18, 21, 28, 30, 33, 35
29	3, 4, 6, 9, 12, 13, 16, 18, (24), 25, 28, 29, 33
30	1, 4, 5, 7, 10, 16, 17, (19), 23, 25, 29, 30, 35
31	(18,33)
32	
33	1, 4, 6, 7, 10, 13, 16, 23, 25, 28, 29, 32
34	
35	3, 5, 6, 9, 12, 13, 18, 21, 28, 30, 33, 34
36	(17,35)

Orientation de la molécule
au site origine : Ω_{ℓ}^0

Orientations non permises de la molécule
au site $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$: Ω_{ℓ}^{IV}

1	18, 21, 30, 33
2	13, 16, 25, 28
3	17, 23, 29, 35
4	(5,6,16), 18, 21, (23,25,29), 30, 33
5	(4,6), 13, 16, (17,21), 25, 28, (30,35)
6	(4,5,13), 17, (18), 23, (28), 29, (33), 35
7	18, 21, 30, 33
8	13, 16, 25, 28
9	17, 23, 29, 35
10	18, 21, 30, 33
11	13, 16, 25, 28
12	17, 23, 29, 35
13	2, 4, 5, 8, 11, 15, 17, 18, 23, 29, 33, 35
14	(13,28)
15	
16	2, 5, 6, 8, 11, 16, 18, 21, 23, (26), 29, 30, 33
17	3, 4, 6, 9, 12, 13, 16, 17, 21, 25, 28, 30, (36)
18	1, 4, 5, 7, 10, 13, 17, 18, 23, 28, 29, (31), 35
19	(21,30)
20	
21	1, 4, 6, 7, 10, 13, 16, 17, 20, 25, 28, 35
22	
23	3, 5, 6, 9, 12, 16, 18, 21, 22, 25, 30, 33
24	(23,29)
25	2, 5, 6, 8, 11, 18, 21, 23, 26, 29, 30, 33
26	
27	(16,25)
28	2, 4, 5, 8, 11, (15), 17, 18, 23, 28, 29, 33, 35
29	3, 5, 6, 9, 12, 16, 18, 21, (22), 25, 29, 30, 33
30	1, 4, 6, 7, 10, 13, 16, 17, (20), 25, 28, 30, 35
31	
32	(18,33)
33	1, 4, 5, 7, 10, 13, 17, 23, 28, 29, 31, 35
34	(17,35)
35	3, 4, 6, 9, 12, 13, 16, 21, 25, 28, 30, 35
36	

Orientation de la molécule

au site origine : Ω_{ℓ}^0

Orientations non permises de la molécule

au site $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$: Ω_{ℓ}^V

1	18, 21, 30, 33
2	19, 22, 31, 34
3	14, 20, 26, 32
4	18, 21, 30, 33
5	19, 22, 31, 34
6	14, 20, 26, 32
7	(8,9), 18, (20), 21, (22,26), 30, (31), 33
8	(7,9,14), 19, (21), 22, (30), 31, (32), 34
9	(7,8), 14, (18,19), 20, 26, 32, (33,34)
10	18, 21, 30, 33
11	19, 22, 31, 34
12	14, 20, 26, 32
13	(14,32)
14	3, 6, 7, 9, 12, 15, 19, 21, 22, 30, 31, 34
15	
16	
17	(18,33)
18	1, 4, 7, 8, 10, 14, 16, 19, 20, 26, 32, 34
19	2, 5, 7, 8, 11, 14, 18, 19, 20, 26, 32, 33, (36)
20	3, 6, 8, 9, 12, 18, 20, 21, 22, (25), 30, 31, 33
21	1, 4, 7, 9, 10, 14, 19, 21, 22, (29), 31, 32, 34
22	2, 5, 8, 9, 11, 18, 20, 21, 23, 26, 30, 33
23	
24	(22,31)
25	
26	3, 6, 8, 9, 12, 18, 21, 22, 25, 30, 31, 33
27	(20,26)
28	(21,30)
29	
30	1, 4, 7, 9, 10, 14, 19, 22, 29, 31, 32, 34
31	2, 5, 8, 9, 11, 18, 20, 21, (23), 26, 30, 31, 33
32	3, 6, 7, 9, 12, (15), 19, 21, 22, 30, 31, 32, 34
33	1, 4, 7, 8, 10, 14, (16), 19, 20, 26, 32, 33, 34
34	2, 5, 7, 8, 11, 14, 18, 20, 26, 32, 33, 36
35	(19,34)
36	

Orientation de la molécule
au site origine : Ω_{λ}^0

Orientations non permises de la molécule
au site $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$: Ω_{λ}^{VI}

1	18, 21, 30, 33
2	19, 22, 31, 34
3	14, 20, 26, 32
4	18, 21, 30, 33
5	19, 22, 31, 34
6	14, 20, 26, 32
7	(8,9,14), 18, (19), 21, 30, (32), 33, (34)
8	(7,9,18), 19, (20), 22, (26), 31, (33), 34
9	(7,8), 14, 20, (21,22), 26, (30,31), 32
10	18, 21, 30, 33
11	19, 22, 31, 34
12	14, 20, 26, 32
13	
14	3, 6, 8, 9, 12, 13, 18, 19, 21, 30, 33, 34
15	(14,32)
16	(18,33)
17	
18	1, 4, 7, 9, 10, 17, 19, 20, 22, 26, 31, 34
19	2, 5, 8, 9, 11, 14, 18, 19, 21, 30, 32, 33, (35)
20	3, 6, 7, 9, 12, 18, 19, 20, 22, (27), 31, 33, 34
21	1, 4, 7, 8, 10, 14, 20, 21, 22, 26, (28), 31, 32
22	2, 5, 7, 8, 11, 14, 20, 21, 24, 26, 30, 32
23	(22,31)
24	
25	(20,26)
26	3, 6, 7, 9, 12, 18, 19, 22, 27, 31, 33, 34
27	
28	
29	(21,30)
30	1, 4, 7, 8, 10, 14, 20, 22, 26, 28, 31, 32
31	1, 5, 7, 8, 11, 14, 20, 21, (24), 26, 30, 31, 32
32	3, 6, 8, 9, 12, (13), 18, 19, 21, 30, 32, 33, 34
33	1, 4, 7, 9, 10, (17), 19, 20, 22, 26, 31, 33, 34
34	2, 5, 8, 9, 11, 14, 18, 21, 30, 32, 33, 35
35	
36	(19,34)

Orientation de la molécule

au site origine : Ω_2^0

Orientations non permises de la molécule

au site $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$: Ω_2^{VII}

1	15, 24, 27, 36
2	19, 22, 31, 34
3	17, 23, 29, 35
4	15, 24, 27, 36
5	19, 22, 31, 34
6	17, 23, 29, 35
7	15, 24, 27, 36
8	19, 22, 31, 34
9	17, 23, 29, 35
10	(11,12), 15, (19,23), 24, 27, (29,34), 36
11	(10,12,17), 19, 22, (24,27), 31, 34, (35)
12	(10,11,15), 17, (22), 23, 29, (31), 35, (36)
13	
14	(15,36)
15	1, 4, 7, 10, 11, 13, 17, 22, 23, 29, 31, 35
16	(17,35)
17	3, 6, 9, 10, 12, 18, 19, 22, 24, 27, 31, 34
18	
19	2, 5, 8, 11, 12, 15, 20, 23, 24, 27, 29, 36
20	
21	(19,34)
22	2, 5, 8, 10, 11, 15, 17, 22, 23, 29, (33), 35, 36
23	3, 6, 9, 11, 12, 15, 19, 23, 24, 27, (28), 34, 36
24	1, 4, 7, 10, 12, 17, 19, 22, 24, (26), 31, 34, 35
25	(24,27)
26	
27	1, 4, 7, 10, 12, 17, 19, 22, 26, 31, 34, 35
28	
29	3, 6, 9, 11, 12, 15, 19, 24, 27, 28, 34, 36
30	(23,29)
31	2, 5, 8, 10, 11, 15, 17, 23, 29, 33, 35, 36
32	(22,31)
33	
34	2, 5, 8, 11, 12, 15, (20), 23, 24, 27, 29, 34, 36
35	3, 6, 9, 10, 12, (18), 19, 22, 24, 27, 31, 34, 35
36	1, 4, 7, 10, 11, (13), 17, 22, 23, 29, 31, 35, 36

Orientation de la molécule
au site origine : Ω_{ℓ}^0

Orientations non permises de la molécule
au site $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$: $\Omega_{\ell}^{\text{VIII}}$

1	15, 24, 27, 36
2	19, 22, 31, 34
3	17, 23, 29, 35
4	15, 24, 27, 36
5	19, 22, 31, 34
6	17, 23, 29, 35
7	15, 24, 27, 36
8	19, 22, 31, 34
9	17, 23, 29, 35
10	(11,12), 15, (17,22), 24, 27, (31,35), 36
11	(10,12,15), 19, 22, (23,29), 31, 34, (36)
12	(10,11), 17, (19), 23, (24,27), 29, (34), 35
13	(15,36)
14	
15	1, 4, 7, 10, 12, 14, 19, 22, 23, 29, 31, 34
16	
17	3, 6, 9, 11, 12, 15, 16, 22, 24, 27, 31, 36
18	(17,35)
19	2, 5, 8, 10, 11, 17, 21, 23, 24, 27, 29, 35
20	(19,34)
21	
22	2, 5, 8, 11, 12, 15, 17, 22, 24, 27, (32), 35, 36
23	3, 6, 9, 10, 12, 15, 19, 22, 23, (30), 31, 34, 36
24	1, 4, 7, 10, 11, 17, 19, 23, 24, (25), 29, 34, 35
25	
26	(24,27)
27	1, 4, 7, 10, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 34, 35
28	(23,29)
29	3, 6, 9, 10, 12, 15, 19, 22, 30, 31, 34, 36
30	
31	2, 5, 8, 11, 12, 15, 17, 24, 27, 32, 35, 36
32	
33	(22,31)
34	2, 5, 8, 10, 11, 17, (21), 23, 24, 27, 29, 34, 35
35	3, 6, 9, 11, 12, 15, (16), 22, 24, 27, 31, 35, 36
36	1, 4, 7, 10, 12, (14), 19, 22, 23, 29, 31, 34, 36

BIBLIOGRAPHIE

- AMOUREUX J.P., BEE M., FOURET R., LECHNER R.E., 1977, Proceedings of the Conference on Inelastic Scattering of Neutrons, Vol. 1, (I A E A), p. 397.
- AMOUREUX J.P., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- BEE M., AMOUREUX J.P., LECHNER R.E., 1980, Mol. Phys. 39, 945.
- BEE M., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I.
- BONDI A., 1968, Physical Properties of Molecular Crystals, liquids and Glasses, Wiley, New-York, p.449.
- BOYER L., VACHER R., CECCHI L., ADAM M., BERGE P., 1971, Phys. Rev. Letters, 26, 1435.
- COULON G., DESCAMPS M., 1980, J. Phys. C. : Solid State Phys., 13, 945.
- DAMIEN J.C., 1978, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- DESCAMPS M., 1975, Chem. Phys., 10, 199.
- DESCAMPS M., COULON G., 1981, J. Phys. C : Solid State Phys., 14, 2297.
- DESCAMPS M., 1982, J. Phys. C : Solid State Phys., 15, 7265.
- DESCAMPS M., 1978, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- DORNER B., 1972, Acta Cryst., A.28, 319.
- FINBAK C., VIERVOLL, 1942, Struct. Reports, 9, 338.
- FONTAINE H., MORIAMEZ C., 1968, J. Chim. Phys., 65, 969.
- FONTAINE H., LONGUEVILLE W., WALLART F., 1971, J. Chim. Phys., 68, 1593.
- FONTAINE H., FOURET R., BOYER L., VACHER R., 1972, J. de Physique, 33, 1115.
- FONTAINE H., BEE M., 1972, Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr., 95, 441.

- FONTAINE H., 1973, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- GUINIER A., 1956, Théorie et Technique de la Radiocristallographie.
Dunod.
- International Tables for X-ray Crystallography, 1962, Vol.III.
Birmingham : Kynoch Press.
- LECHNER R.E., AMOUREUX J.P., BEE M., FOURET R., 1977, Comm. on Phys. 2,
207.
- LEFEBVRE J., 1976, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- LONGUEVILLE W., FONTAINE H., CHAPOTON A., 1971, J. Chim. Phys. 68, 436.
- MARSHALL W., LOVESEY S.W., 1971, Theory of thermal neutron scattering
Oxford. Clarendon Press.
- MORE M., LEFEBVRE J., FOURET R., 1977, Acta Cryst., B 33, 3862.
- MORE M., 1982, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- POWLES J.G., BEGUM A., NORRIS M.O., 1969, Mol. Phys., 17, 489.
- PRESS W., HÜLLER A., 1973, Acta Cryst., A 29, 252
- PRESS W., 1973, Acta Cryst., A 29, 257.
- PRESS W., GRIMM H., HÜLLER A., 1979, Acta Cryst., A 35, 881.
- SAUVAJOL J.L., 1983, Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Lille I.
- WESTRUM E.F. Jr, 1966, J. Chem. Phys., 62, 46.
- WILLIS B.T.M., PAWLEY G.S., 1970, Acta Cryst., A 26, 254.
- WULFF C.A., WESTRUM E.F. Jr, 1963, J. Chem. Phys. 67, 2376.

