

N° d'ordre : 374

50376
1985
109

50376
1985
109

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jean-Pierre ROLLAND

EXCITATIONS THERMIQUES DANS LA PHASE «CRISTAL VITREUX» DU 1-CYANOADAMANTANE



Soutenue le 23 Septembre 1985 devant la Commission d'Examen

Président :	R. FOURET, Professeur U.S.T. Lille
Rapporteur :	J. LEFEBVRE, Professeur U.S.T. Lille
Rapporteur :	J.L. SAUVAJOL, Chargé de Recherche U.S.T. Montpellier
Examineur :	J. LAJRZEROWICZ, Professeur Saint Martin d'Herès
Examineur :	G. MARTIN, Docteur C.E.C.M. Vitry-sur-Seine
Examineur :	G. WEIL, Professeur Strasbourg

A Agnès et Joran.

A mes parents.

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université de LILLE I, dans le laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (U.A. 801) que dirige le Professeur FOURET.

Je remercie Monsieur FOURET de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et les conseils avisés qu'il m'a prodigués.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur LEFEBVRE qui m'a fait bénéficier de sa grande compétence et de son importante expérience scientifique. Je lui suis reconnaissant pour l'aide efficace qu'il m'a apportée lors de la conduite de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur SAUVAJOL qui m'a fait profiter de son expérience de très grande qualité avec compétence et constante disponibilité. Je lui suis extrêmement redevable et tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Madame LAJRZEROWICZ Professeur à l'Université de SAINT MARTIN D'HERES, Monsieur MARTIN Docteur au C.E.C.M. de VITRY SUR SEINE ET Monsieur WEIL Professeur à l'Université de STRASBOURG ont accepté de faire partie de mon jury et de juger ce travail. J'en suis sincèrement honoré et je leur exprime ma reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur FONTAINE qui m'a initié à la technique de la diffusion RAMAN ainsi qu'à Monsieur HENNION du laboratoire Léon Brillouin pour son aide précieuse lors des expériences de diffusion des neutrons.

Je tiens à remercier tous mes collègues de laboratoire, en particulier Monsieur ODOU pour son intervention dans la résolution des problèmes d'appareillage, Monsieur MULLER pour la réalisation de monocristaux d'excellente qualité et Monsieur MORE qui m'a initié aux microprocesseurs.

J'adresse enfin mes vifs remerciements à Madame PARSY, qui a assuré avec beaucoup de gentillesse et de compétence la dactylographie de ce mémoire, à Monsieur RAFFAUD pour la qualité de ses dessins et à Monsieur FAUQUEMBERGUE et son équipe qui se sont chargés de la reproduction et la confection de ce mémoire.

INTRODUCTION

Ce travail a pour objet l'étude de la diffusion cohérente des neutrons et de la diffusion Raman de la phase "cristal vitreux" du 1-Cyanoadamantane.

Les verres sont généralement obtenus par la trempe d'un liquide. Lors d'une trempe, le liquide transite à travers un état surfondu vers un état vitreux en-dessous d'une température appelée température de transition vitreuse (T_g) dont la valeur est fonction de l'histoire thermique du liquide trempé. A l'instabilité thermodynamique que traduit cette variation de T_g est couplé un désordre structural (figure I-1).

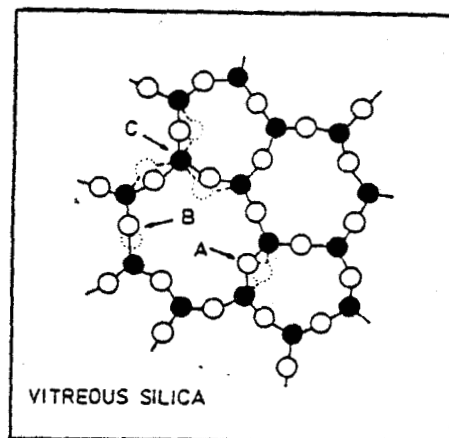


Fig. I.1 : Représentation bi-dimensionnelle de la silice vitreuse ; les cercles pleins représentent les atomes de silicium et les cercles ouverts les atomes d'oxygène. Trois types possibles de défauts sont indiqués par des flèches.

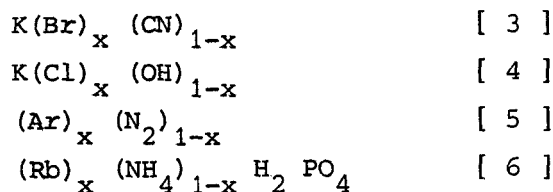
On assiste depuis quelques années à un engouement pour l'étude des verres dans la mesure où les mêmes raisons qui les avaient écartés des préoccupations des physiciens se révèlent maintenant porteuses de perspectives intéressantes. On peut citer la dépendance des propriétés physiques avec l'histoire thermique de l'échantillon qui est, en rapport le caractère métastable, une étude intéressante en elle-même. On peut également citer le

problème posé par le désordre : localisation, coopérativité en dépit de forces antagonistes, non ergodicité qui est nouvelle et préconise la mise au point de concepts nouveaux [1].

Il apparaît clairement que la conjugaison instabilité thermodynamique et désordre structurel fait des verres des objets difficiles à étudier dans la mesure où les variables pertinentes capables de décrire les propriétés de l'état vitreux peuvent être difficiles à appréhender. D'où l'idée de chercher des systèmes plus simples mais présentant les caractéristiques de l'état vitreux qui de ce fait pourraient servir de "modèle à l'état vitreux".

Partant de l'idée qu'une phase à désordre orientationnel, qualifiée habituellement de plastique pour un cristal moléculaire, peut être considérée comme un état intermédiaire entre l'état cristal ordonné et l'état liquide, SEKI [2] a énoncé l'hypothèse de la formation d'un verre par la trempe d'une phase à désordre orientationnel. Les centres de masse des ions ou molécules sont aux noeuds d'un réseau de symétrie donnée alors que les orientations des ions ou molécules sont "gelées" au hasard. On se débarrasse ainsi du désordre structurel lié aux centres de masse et on peut supposer que le caractère vitreux n'a rapport qu'avec le gel des orientations. Par la suite un nombre important de "verres orientationnels" ont été obtenus par la trempe de la phase plastique. Très récemment, l'étude de ces systèmes s'est considérablement développée. On peut toutefois classer en deux catégories les études réalisées :

(i) celles, les plus nombreuses, qui concernent le gel d'ions ou molécules anisotropes dans une matrice isotrope donnée. On peut citer :



Par analogie, liée à la notion de dilution, l'interprétation du comportement de ces composés semble s'inspirer des verres de spin [5]

(ii) les études des verres orientationnels moléculaires obtenus par la trempe de phases plastiques dont deux cas ont été principalement étudiés :

Le Cyclohexanol [2]
Le 1-Cyanoadamantane

Les études relatives aux gels d'impuretés moléculaires dans une matrice isotrope posent une question fondamentale sur l'existence même d'une vraie phase vitreuse dans ces systèmes ainsi que sur la définition de l'état vitreux pour de tels systèmes. Un critère possible doit être l'existence d'un comportement collectif dans le processus qui pilote la transition vitreuse. A ce titre le ralentissement, même critique en-dessous de la température dite de transition vitreuse, des réorientations individuelles des ions CN dans $K(\text{Br})_x (\text{CN})_{1-x}$ n'évoquerait pas une transition vitreuse.

Cette même question est ouverte pour les systèmes obtenus par la trempe des phases plastiques des cristaux moléculaires.

Un certain nombre de résultats obtenus sur le cyclohexanol montrent qu'aucun paramètre local ne régit la transition vitreuse et que celle-ci ne résulterait donc que de processus coopératifs. Par rapport au critère annoncé le cyclohexanol aurait une phase vitreuse.

Le travail de cette thèse est une contribution à la caractérisation de la phase particulière du 1-Cyanoadamantane, notée I_g , obtenue par trempe de la phase plastique (phase I).

Dans le chapitre II, nous présenterons les résultats préliminaires sur la phase vitreuse du cyanoadamantane obtenus par des techniques différentes que celles présentées dans ce travail. Nous verrons que certains résultats montrent que le cyanoadamantane trempé présente des caractéristiques d'un verre.

Au chapitre III, sont présentées les techniques expérimentales (diffusion Raman et diffusion cohérente des neutrons) que nous avons utilisées lors de ce travail.

Les mesures de diffusion élastique cohérente des neutrons (chapitre IV) et leur comparaison avec des mesures de diffusion des rayons X vont permettre de mettre en évidence l'existence dans la phase vitreuse de domaines ordonnés de symétrie quadratique.

Nous présenterons également les expériences de diffusion Raman sur les modes internes du Cyanoadamantane (chapitre V). En particulier nous étudierons la raie d'élongation du CN dans les phases vitreuse et plastique.

L'étude des phonons acoustiques par diffusion cohérente des neutrons (chapitre VI) permettra d'obtenir les variations des vitesses de propagation des ondes acoustiques ainsi que des constantes élastiques en fonction de la température. Nous comparerons ces résultats aux mesures effectuées par diffusion Brillouin.

Nous verrons ensuite que les courbes de dispersion de fréquences présentent un bon accord avec le modèle phénoménologique de Born-Von-Karman (chapitre VII).

L'étude des mouvements de libration par diffusion inélastique des neutrons va nous permettre d'avancer une explication sur la forme de la bande inélastique, attribuée à la densité d'état des modes de libration, observée dans le spectre Raman basse fréquence du 1-Cyanoadamantane dans sa phase cristal vitreux (chapitre VIII).

Dans le chapitre IX, nous concluons sur ce travail en insistant sur les divers aspects qui devront être développés, en particulier le comportement du cyanoadamantane dans sa phase vitreuse aux très basses températures ainsi que l'étude de mélanges tels que le mélange cyanoadamantane-adamantane.

II Résultats préliminaires

sur le

1-cyanoadamantane

L'étude de la phase cristal vitreux du 1-cyanoadamantane a fait l'objet au laboratoire d'une étude systématique à l'aide de différentes techniques expérimentales regroupant des chercheurs du groupe de dynamique des cristaux moléculaires. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat D.R.E.T.

Dans ce chapitre sont rappelés brièvement les résultats obtenus, antérieurement à notre propre travail en diffusion Raman et neutronique, par d'autres chercheurs du laboratoire. Ces données nous serviront de base de départ pour l'interprétation de nos résultats.

Nous présenterons tout d'abord les résultats d'analyse thermique différentielle [7] afin d'introduire les différentes phases du 1-cyanoadamantane.

II.1 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La figure II-1 montre la courbe d'A.T.D. enregistrée au réchauffement après trempe brutale d'un échantillon polycristallin. On remarque :

- Une anomalie endothermique à $T_g = 170$ K correspondant à la transition de la phase vitreuse I_g à une phase I' métastable. La hauteur du pic, appelé "cusp" dépend du temps de recuit et de la température à laquelle il a été effectué ;

- Une transition exothermique irréversible à 205 K. Le solide passe dans la phase II ordonnée ; c'est la recristallisation ;

- Un pic endothermique à $T_c = 283$ K correspondant à la transition de la phase stable II à la phase plastique I.

La transition endothermique à $T_m = 465$ K du passage à la phase liquide n'est pas ici représentée.

Par refroidissement lent de l'échantillon, on obtient au réchauffement la transition de phase II vers I à $T_c = 283$ K.

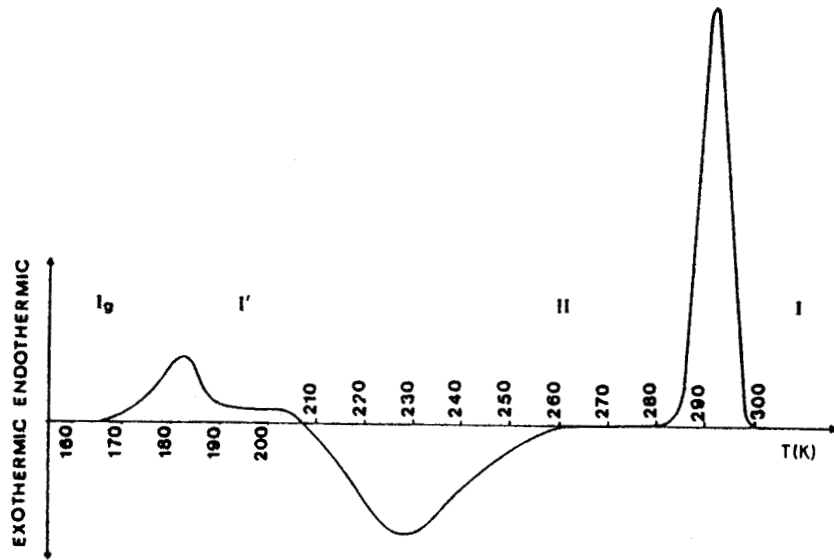


Fig. II.1 : Courbe de DSC correspondant à une trempe de 300 K à 90 K suivie d'un réchauffement (40 K/min).

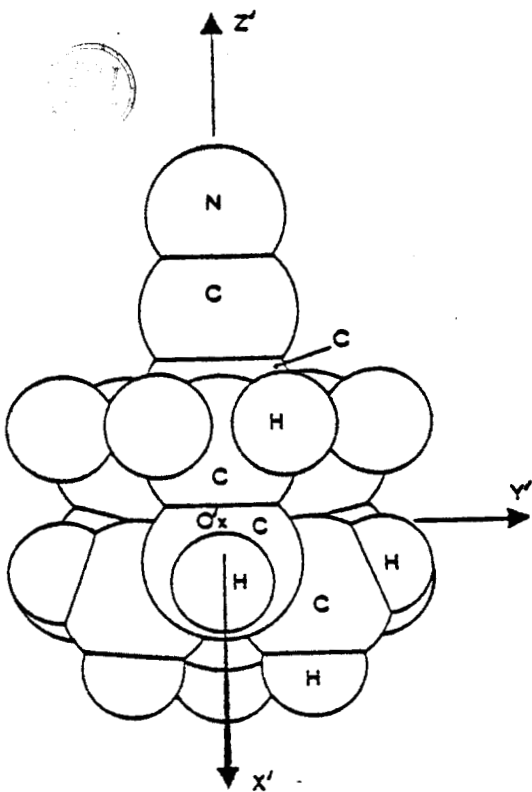


Fig. II.2.a :
Molécule de 1-Cyanoadamantane

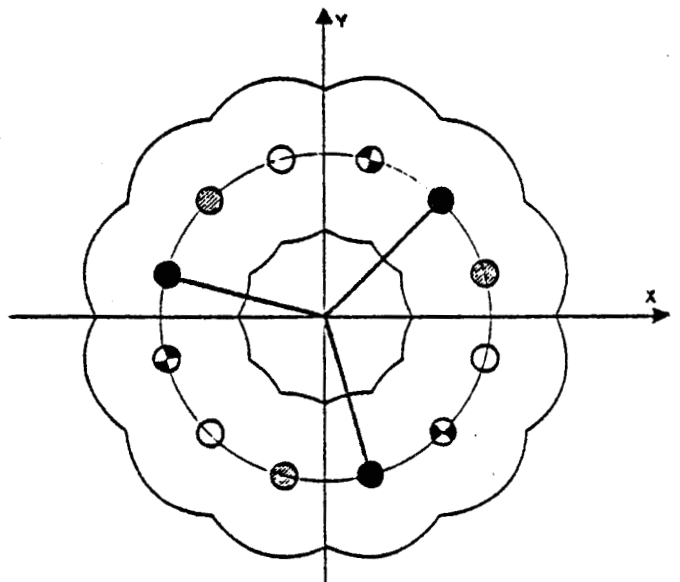


Fig. II.2.b :
Orientation uniaxiale

II.2 - STRUCTURES DES DIFFERENTES PHASES

Les structures des différentes phases ont été obtenues à partir des données de diffraction X enregistrées sur un diffractomètre automatique 4 cercles Philips "PW 1100".

La phase plastique I, qui est la phase stable à température ambiante, possède une structure moyenne cubique à faces centrées [8]. Le groupe spatial est Fm3m avec $z = 4$. Les axes moléculaires d'ordre trois sont fortement localisés le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube, l'amplitude de la libration ($\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2}$) étant de 3° . Autour de chaque direction $\langle 1,0,0 \rangle$ la molécule possède 12 orientations (4 discernables se correspondant par des rotations de 30° (figure II-2-b).

La phase stable basse température, phase II, présente une structure monoclinique de groupe spatial C_2/m avec $z = 4$ [9]. Le passage de la phase plastique (I) à la phase ordonnée monoclinique est une transition du premier ordre.

Comme dans la phase plastique, le cyanoadamantane dans sa phase cristal vitreux possède une structure cubique à faces centrées de groupe spatial Fm3m avec $z = 4$. Les axes dipolaires sont également fortement localisés sur les directions $\langle 100 \rangle$ ($\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2} = 2^\circ$) [10].

III.3 - RELAXATION DIELECTRIQUE

Les mouvements de réorientation du dipole ont été étudiés par relaxation diélectrique [11]. La molécule rigide de cyanoadamantane possédant un important moment dipolaire $\mu = 3.9$ Debye suivant son axe d'ordre 3 : C-C≡N, ces mesures ont permis une mesure directe de la fréquence F_C de réorientation de ce dipole pour des températures allant de 77 à 400 K. Pour toutes ces températures, le mouvement de basculement du dipole est toujours très lent :

- Au-dessus de 220 K, F_C suit une loi d'Arrhénius classique avec une énergie d'activation très élevée correspondant à un encombrement stérique de ces dipôles très important :

$$F_C = 2.03 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-5940}{T}\right) \text{ Hz}$$

par exemple, à température ambiante $F_C = 3.6 \times 10^5$ Hz

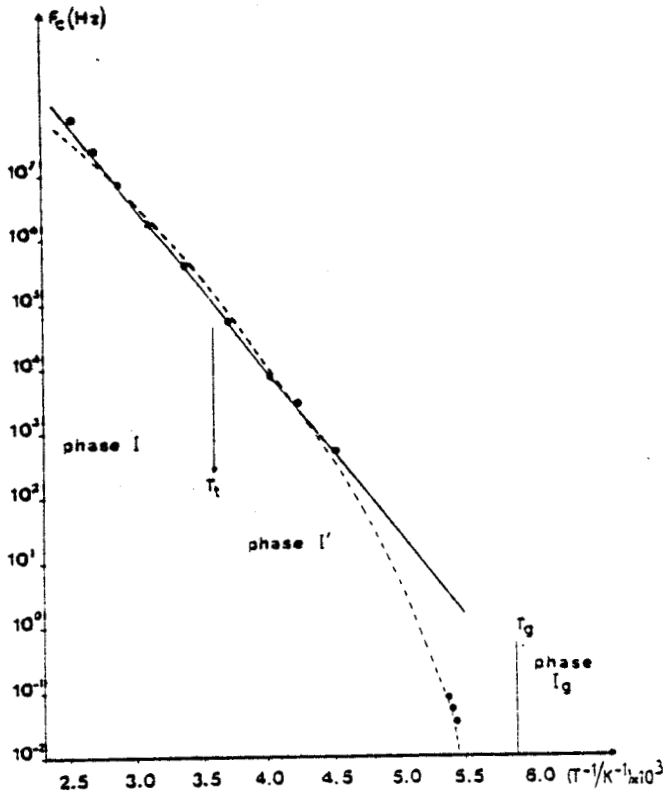


Fig. II.3 : Fréquence de réorientation en fonction de $10^3/T$ (K). Le trait continu correspond à la loi d'Arrhénius, les pointillés à la loi de Vogel-Fulcher-Tamman.

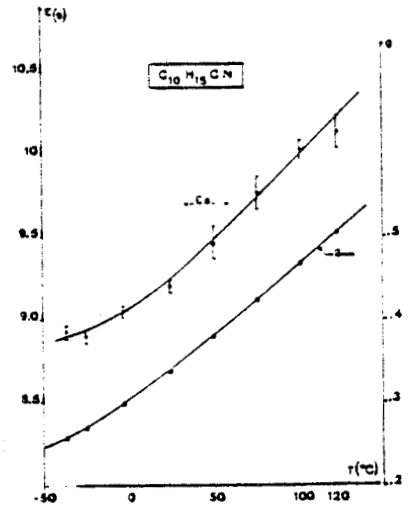


Fig. II.4 : La susceptibilité statique ϵ_s et le facteur de corrélation de Kirkwood-Frohlich g en fonction de la température T (°C).

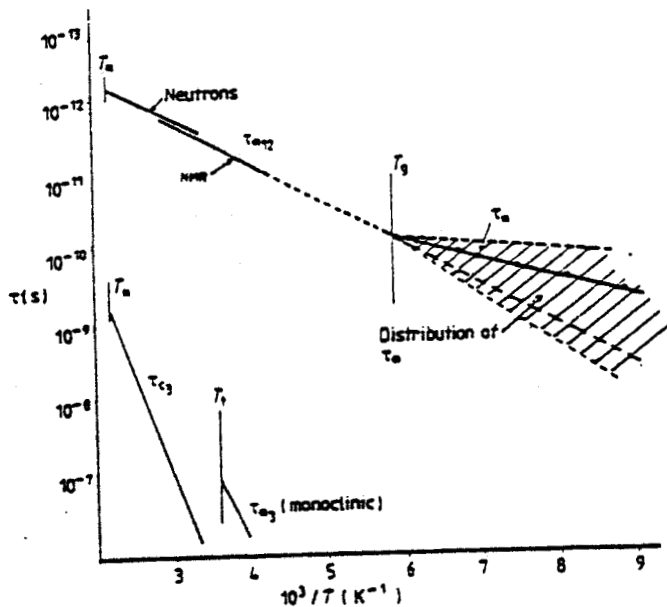


Fig. II.5 : Les temps de résidence correspondant aux mouvements de réorientation dans les phases cristallines du CN-ADM. Dans la phase vitreuse les deux hypothèses concernant la rotation uniaxiale sont représentées par un temps de résidence τ_m distribué ou non.

- Entre T_g et 220 K la fréquence F_c décroît rapidement ($F_c = 33$ mHz à 184 K). La variation de F_c entre T_g et 400 K peut être décrite par une loi phénoménologique de Vogel-Fulcher-Tamman :

$$F_c = 6.02 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{2176}{T-107.1}\right) \text{ Hz}$$

Cette variation est caractéristique dans les verres (figure II-3)

- Dans la phase vitreuse comme dans la phase monoclinique on n'observe aucun mouvement du dipole à des fréquences supérieures à 10^5 Hz. La phase vitreuse correspond donc à un gel des axes dipolaires.

Le facteur de corrélation de Kirkwood $g = \frac{1}{\mu^2} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \rangle$ (figure II-4) croît lentement de 0.15 à 190 K à 0.55 à la fusion ce qui met en évidence un ordre local des dipôles qui devient de plus en plus antiparallèle lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse.

II.4 - R.M.N. ET DIFFUSION INCOHERENTE DES NEUTRONS

Le mouvement de rotation de la molécule autour de son axe dipolaire a été analysé en Résonance Magnétique Nucléaire [9] et en diffusion incohérente des neutrons [12]. Ces mesures ont permis d'obtenir le temps de résidence correspondant à la rotation uniaxiale τ_m . La figure II-5 montre l'évolution de τ_m dans les phases plastiques et vitreuses. L'extrapolation des valeurs expérimentales observées entre 330 et 238 K jusqu'à T_g montre qu'il n'y a pas de saut brutal à la transition. Les valeurs expérimentales étant, pour $T < 150$ K, toujours inférieures à celles calculées en supposant un temps de résidence unique, on peut supposer qu'il existe dans la phase vitreuse une distribution de temps de résidence pour la rotation uniaxiale (relaxation β dans les verres classiques). Ceci implique que chaque molécule "voit" un ordre local différent.

II.5 - PROPRIETES DE LA PHASE CRISTAL VITREUX AUX TRES BASSES TEMPERATURES

De nombreuses expériences ont montré l'existence dans les verres d'excitations de basse énergie qui impliquent une variation anormale aux

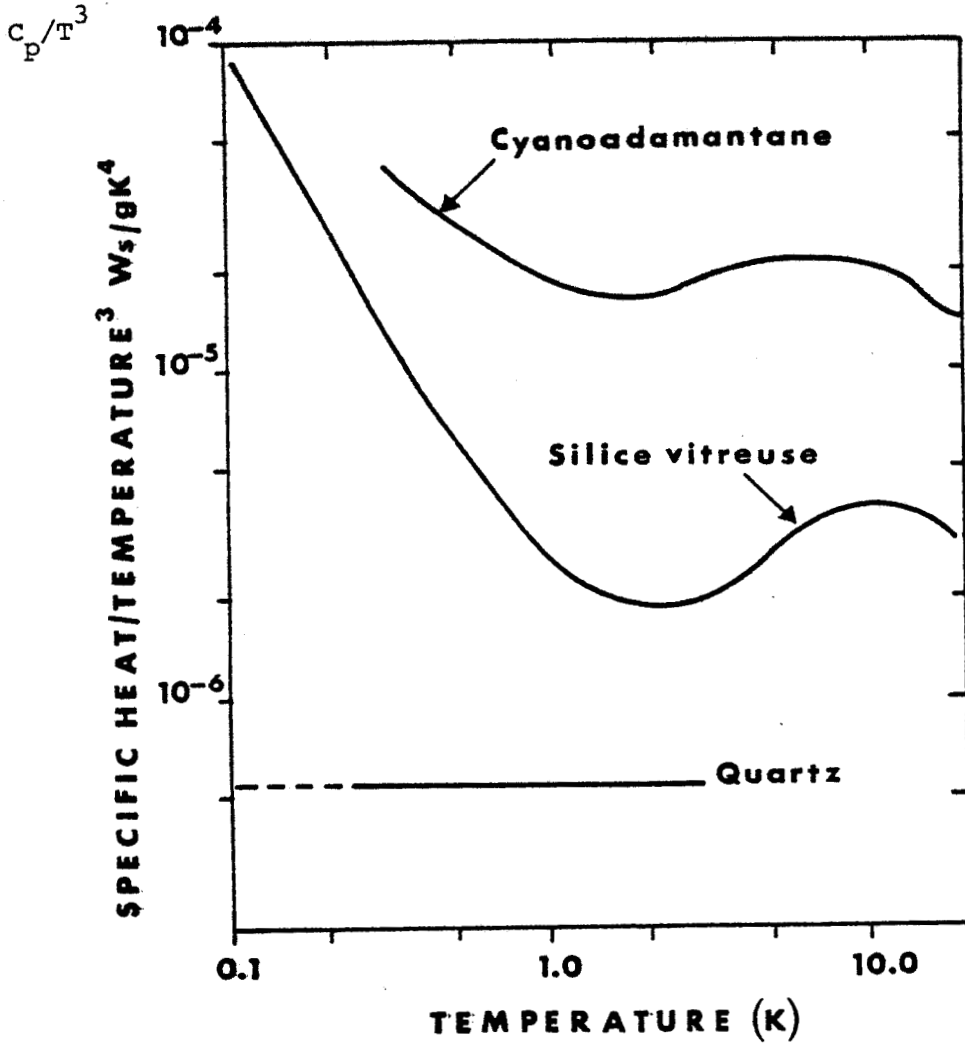


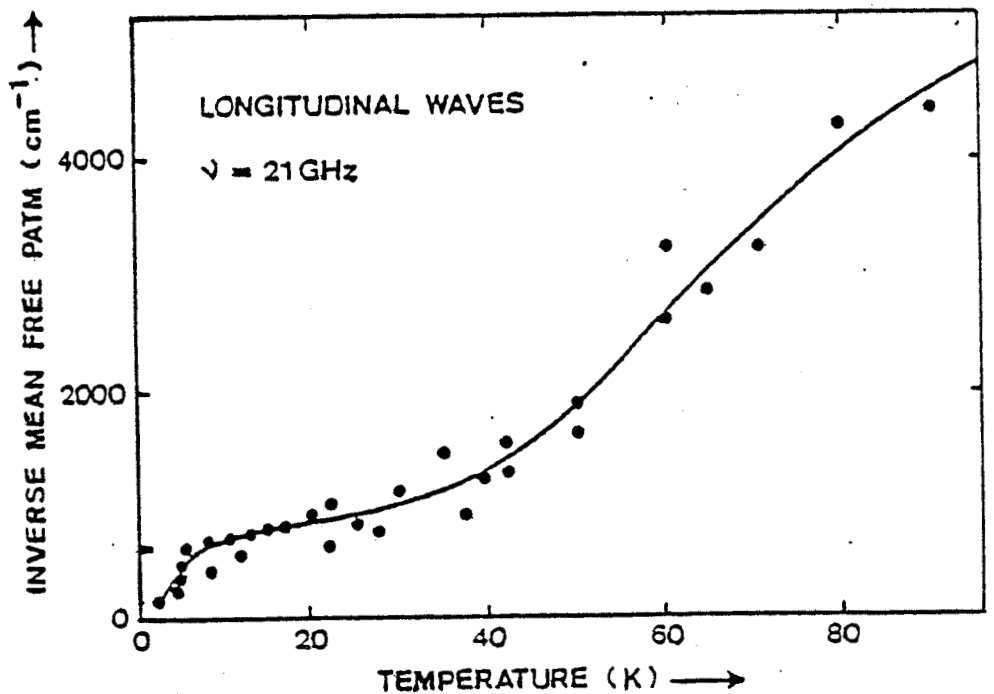
Fig. II.6 :

Mesures de chaleur spécifique à très basse température.



Fig. II.7 :

Courbe de l'absorption α du mode longitudinal L_{100} en fonction de la température.



basses températures de la chaleur spécifique C_p , qui varie comme T au lieu de T^3 pour un cristal parfait, ou de l'atténuation des ondes acoustiques. Ces propriétés peuvent s'expliquer par un modèle de système à deux niveaux (voir annexe I). On a donc cherché à savoir s'il existait dans la phase cristal vitreux des propriétés analogues à celles des verres.

II.5.a - Mesures de chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique à très basse température ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de Bonjour à Grenoble. Les premiers résultats obtenus sont reportés sur la figure II-6. Sur cette courbe sont également reportés les résultats concernant la silice vitreuse. On note que le cyanoadamantane présente le même type de comportement. On peut donc dire que le cyanoadamantane présente les caractéristiques d'un verre dans cette gamme de températures. Sur cette figure est montrée la variation de la chaleur spécifique du quartz afin de montrer la variation en T^3 de C_p pour les cristaux ordonnés.

II.5.b - Mesures des atténuations des ondes hypersonores

Ces mesures ont été effectuées par diffusion Brillouin, en collaboration avec l'équipe de Vacher de Montpellier [13]. La courbe de l'absorption α du mode longitudinal L_{100} en fonction de la température est représentée figure II-7.

On peut observer que dans tout le domaine de températures, la valeur de l'absorption est en moyenne 5 fois plus forte que pour les cristaux moléculaires et correspond à une valeur usuellement observée dans les verres ou les polymères.

D'autre part, la courbe d'absorption présente deux domaines de variation :

- (i) une croissance monotone de 30 K à 80 K
- (ii) un plateau s'étendant de 8 K à 30 K.

Ce plateau correspond dans la théorie du système à deux niveaux au régime de relaxation tunnel par les phonons ($\omega T_1 \ll 1$ où T_1 représente le temps de relaxation des systèmes à deux niveaux - voir Annexe I). La mise en évidence dans le cyanoadamantane de ce régime est un résultat original car rarement observé dans les verres. Il ne permet cependant pas de décrire tous les paramètres du système à deux niveaux. Il faudrait pour cela mettre en évidence, à plus basse température, le régime d'interaction résonnante.

Des études par diffusion cohérente des neutrons et par diffusion Raman ont été réalisées sur la phase plastique. Nous reviendrons sur ces résultats dans les chapitres correspondants pour la phase cristal vitreux. Nous reviendrons également dans le chapitre IV sur les mesures de diffusion des rayons X effectuées sur la phase cristal vitreux du cyanoadamantane.

III Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrirons les différents spectromètres que nous avons utilisés : spectromètre Raman pour les expériences de diffusion de la lumière, spectromètre à "trois axes" pour les études en diffusion cohérente des neutrons. Nous préciserons également les conditions de trempe des échantillons, ce dernier point se révélant important dans une comparaison de résultats d'origines différentes.

III.1 - DIFFUSION RAMAN

III.1.a - Description du spectromètre Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide du montage suivant :

- un laser à Argon ionisé "Spectra Physics" délivrant un faisceau de lumière monochromatique ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$) polarisé verticalement ;

- une lame demi-onde permet d'obtenir, par rotation de 45° de ses lignes neutres, deux directions de polarisation perpendiculaires. Sur le faisceau diffusé un analyseur permet d'obtenir soit la composante horizontale, soit la composante verticale du champ électrique. Une lame quart-d'onde dont les lignes neutres sont à 45° des directions précédentes transforme la lumière polarisée rectilignement en lumière circulaire ;

- un spectromètre CODERG T 800, triple monochromateur à montage symétrique. Chaque monochromateur comprend une fente d'entrée, deux miroirs sphériques concaves et un réseau plan de 1800 traits/mn.

Un schéma optique du spectromètre est représenté figure III-1.

III.1.b - Techniques d'enregistrement

Deux techniques de traitement du signal issu du photomultiplicateur RCA ont été utilisées :

- Enregistrement conventionnel

Le signal est intégré par un circuit R.C et envoyé sur une table traçante $x(t)$. Cette technique nécessitant une puissance incidente du laser assez élevée, et afin d'éviter les dégradations du cristal sous l'effet du rayonnement, n'a été utilisée que pour effectuer un contrôle des polarisations ou des qualités de trempe.

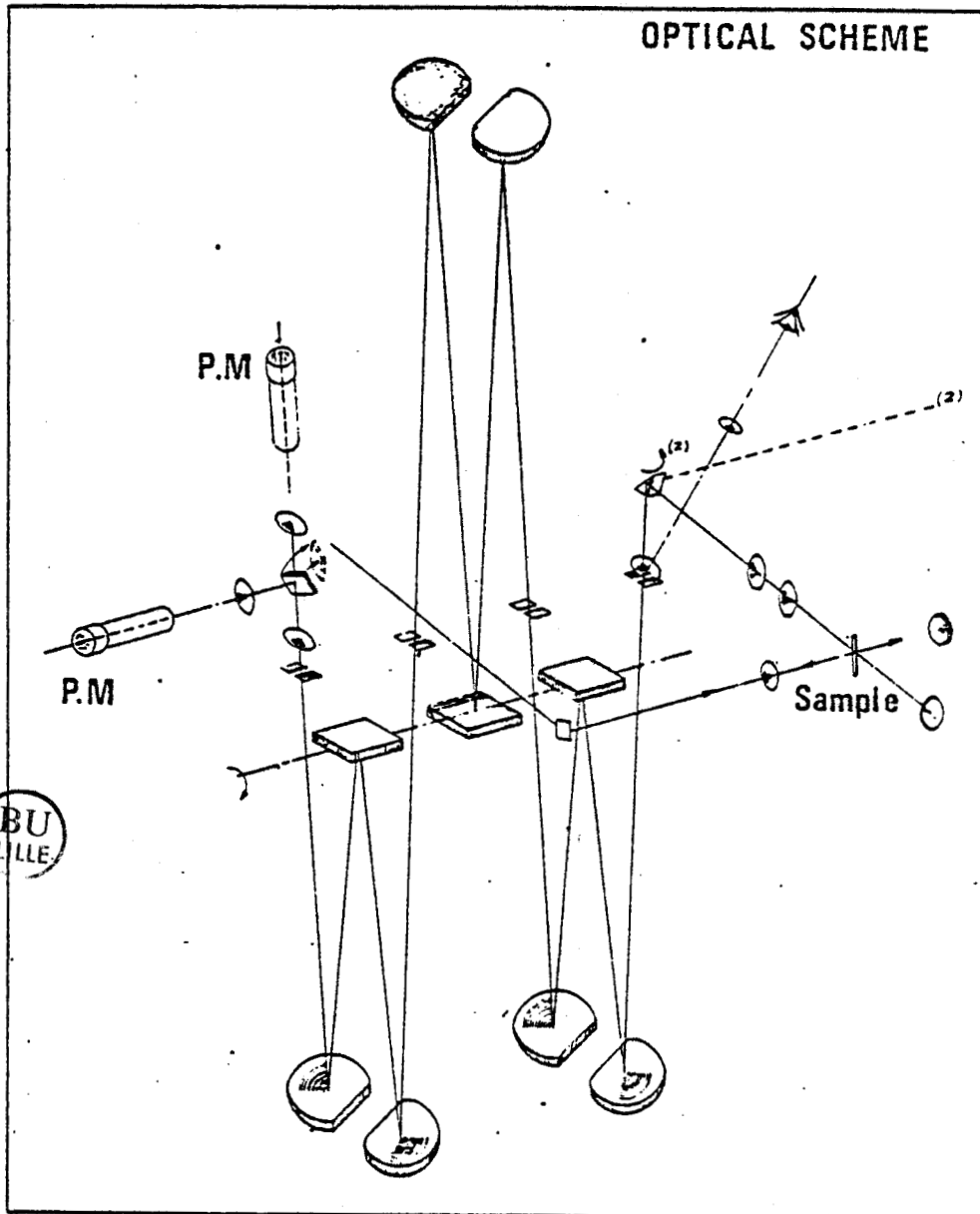


Fig. III.1 : Schéma optique du spectromètre Raman.

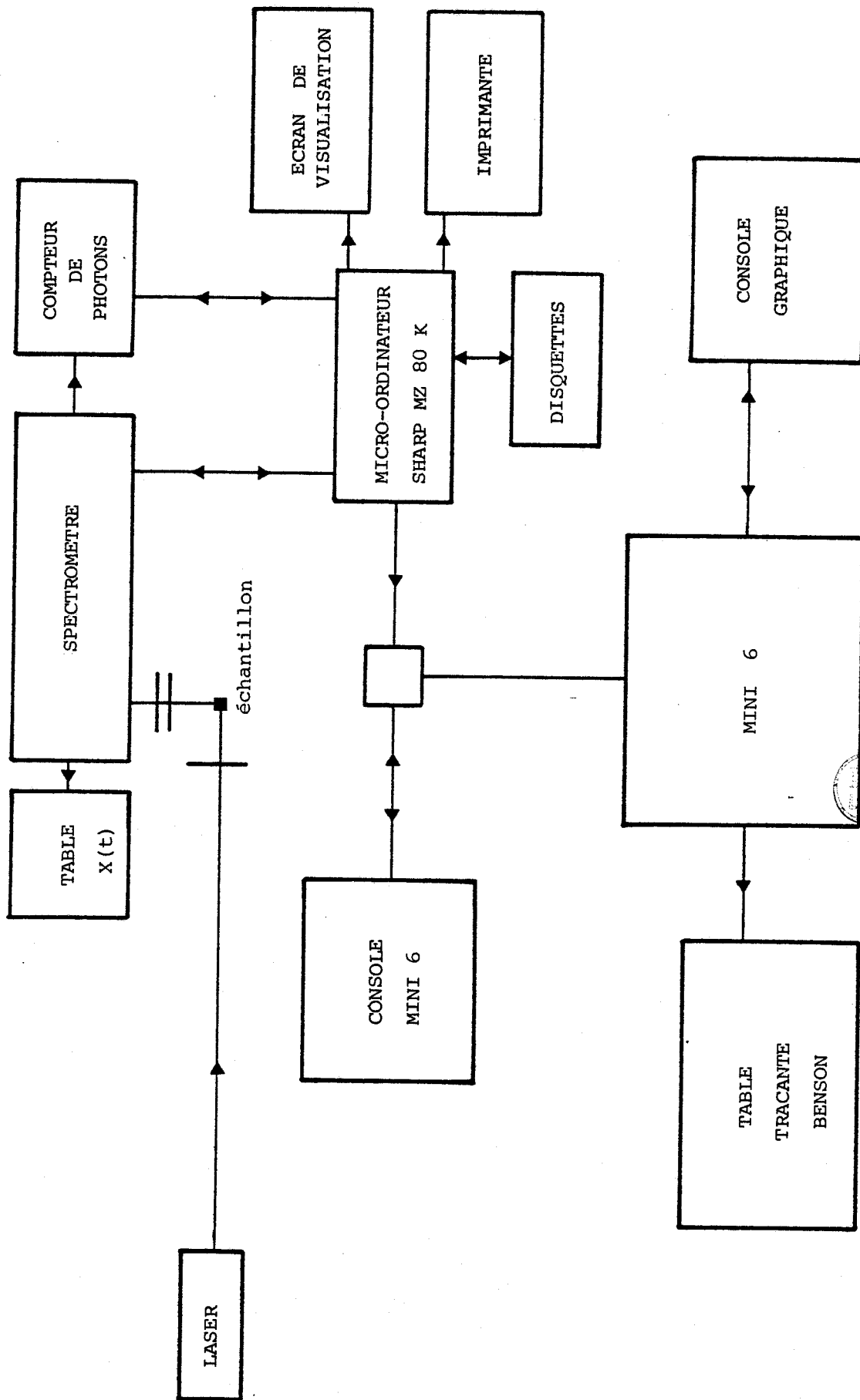


Fig. III.2 : Gestion des spectres Raman

- Système informatisé

Un microordinateur SHARP MZ 80 K est à la base de ce système. Il est chargé d'une part, de l'avance pas à pas d'un moteur couplé aux réseaux du spectromètre, d'autre part, de la programmation et de la gestion des données d'un compteur de photons EGG (le comptage est effectué après discrimination et mise en forme du signal issu du photomultiplicateur). Les spectres sont visualisés sur l'écran ou copiés sur imprimante. Le logiciel de traitement des données permet d'effectuer les opérations courantes telles que : stockage sur disquettes, effet de loupe, sommation et soustraction de spectres...

Ce système permet d'utiliser des temps de comptage longs et d'accumuler les données. On peut donc travailler avec un faisceau incident de puissance réduite limitant ainsi les dégradations et l'échauffement des cristaux.

III.1.c - Gestion des données

Les données des spectres Raman sont stockées sur disquettes par le microordinateur pilotant les spectromètres. Grâce à un système d'interface mis au point par M. MORE, ces données peuvent être transférées sur le miniordinateur MINI-6 de l'U.E.R.

J'ai été amené à élaborer un programme permettant la mise en forme de ces données en fichiers utilisables en FORTRAN. Les spectres peuvent alors être ajustés à des fonctions classiques telles que oscillateur amorti, lorentzienne ou gaussienne par des programmes de "fit". Une table traçante BENSON étant maintenant connectée au MINI-6, j'ai mis au point des programmes permettant le tracé des points expérimentaux ainsi que des courbes calculées. Quelques exemples des possibilités de ce système de traitement sont montrés figure III-3.

III.1.d - Conditions de trempe et mesures en température

Nous avons utilisé pour tremper les échantillons et effectuer les mesures en température une chambre basse-température Leybold-Heraus. Le refroidissement est obtenu par un flux d'azote gazeux froid envoyé sur

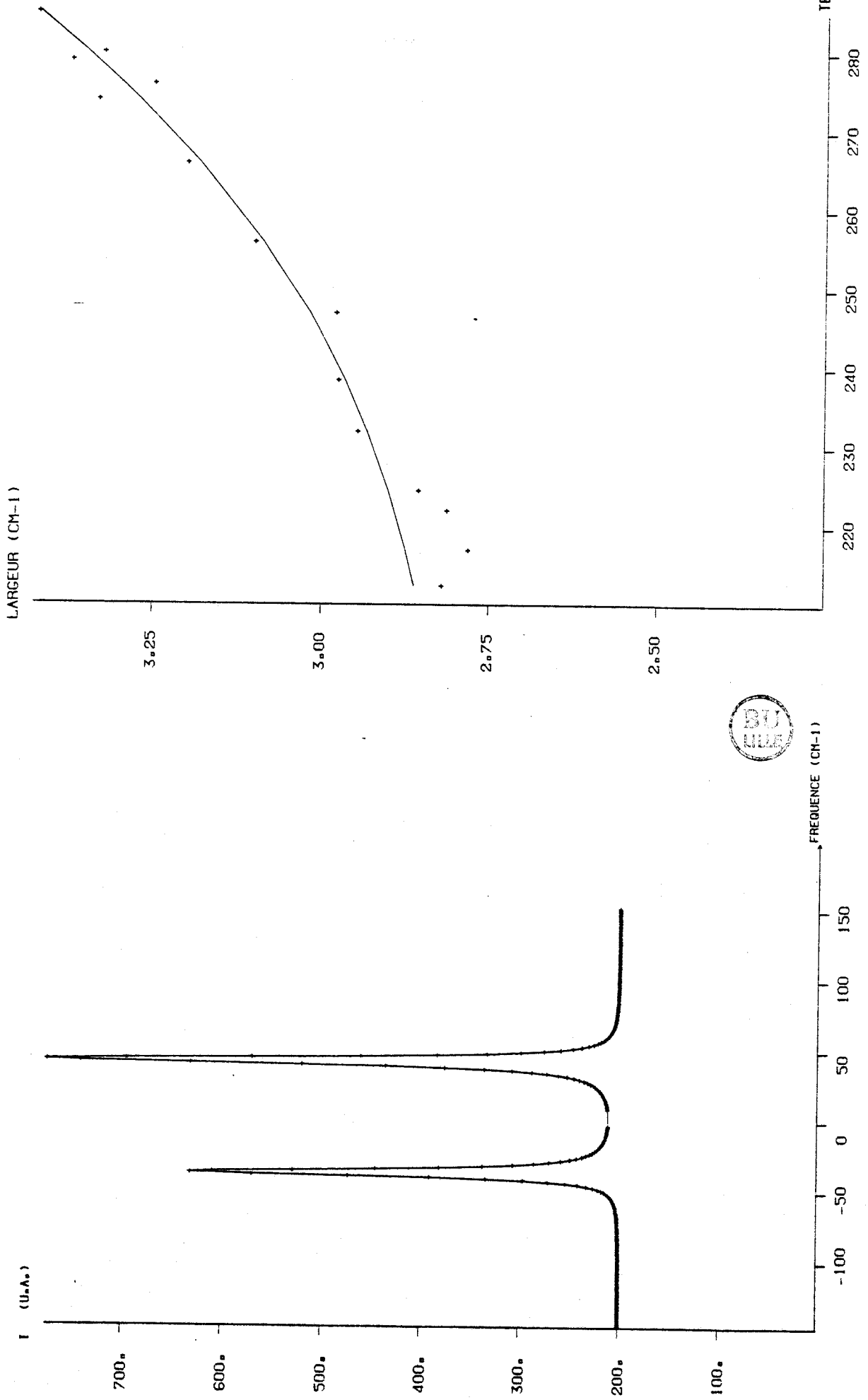
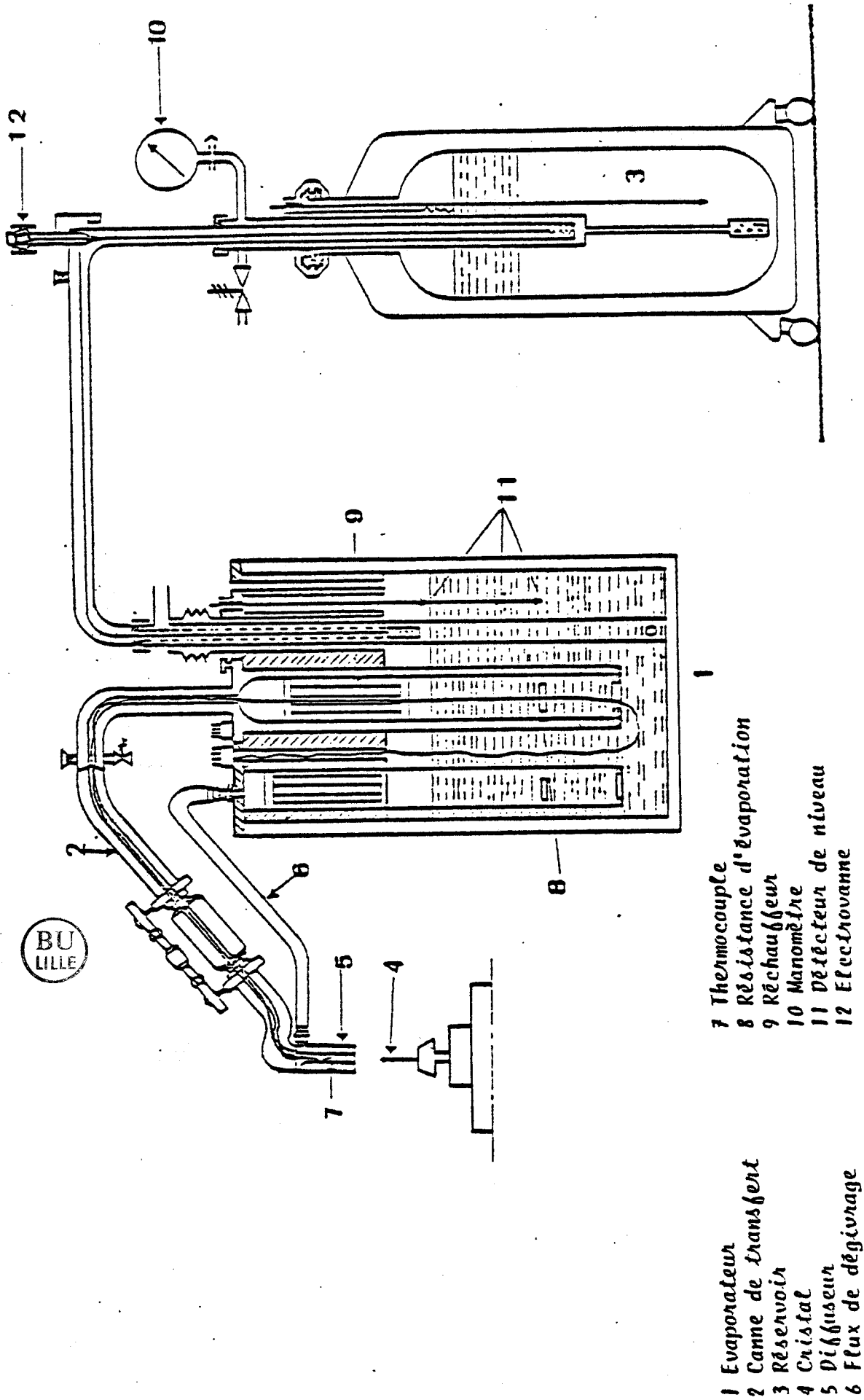


Fig. III.3 : Exemple de traitement de fichiers Raman ; Ajustement d'un spectre stoke-antistoke ou de la largeur de la raie 2248 cm⁻¹ du cyanure de tertio-butyl.



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage
- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrode

Fig. III.4 : Chambre basse température.

l'échantillon (figure III-4). La température du courant de gaz froid peut être choisie et contrôlée en continu pour des valeurs s'étendant de l'ambiante à -180°C . Nous avons expérimenté deux techniques de trempe :

- une trempe rapide est obtenue en plongeant brutalement le cristal sous le flux gazeux régulé à -180°C (vitesse de trempe $> 150^{\circ}\text{C/s}$) ;

- une trempe plus lente est obtenue en mettant le cristal dans le flux régulé à 20°C puis en abaissant la température avec une vitesse de trempe d'au maximum 10 degrés par minute.

III.2 - DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS

III.2.a - Description du spectromètre

Les expériences de diffusion cohérente neutronique ont été menées sur le spectromètre à 3 axes 1T du réacteur ORPHEE en collaboration avec B. HENNION du laboratoire Léon Brillouin (C.E.A. Saclay).

Un schéma du spectromètre est montré figure III-5. L'appareil se compose de 3 ensembles, tournant chacun autour d'un axe :

- 1) Un ensemble monochromateur définissant la longueur d'onde des neutrons incidents arrivant sur l'échantillon. Cet ensemble est enfermé dans une enceinte mobile (tambour) assurant la protection biologique.
- 2) Un ensemble échantillon permettant l'orientation de celui-ci par rapport au faisceau incident.
- 3) Un ensemble analyseur permettant l'analyse en longueur d'onde des neutrons diffusés par l'échantillon. Cet ensemble comprend un module porte-analyseur mobile, permettant de choisir la direction de diffusion et un détecteur de neutrons.

Sur chaque segment du parcours des neutrons (source-monochromateur, monochromateur-échantillon, échantillon-analyseur, analyseur-détecteur) peuvent être interposés des collimateurs à lames (fentes de Soller) permettant de choisir la divergence angulaire horizontale des faisceaux.

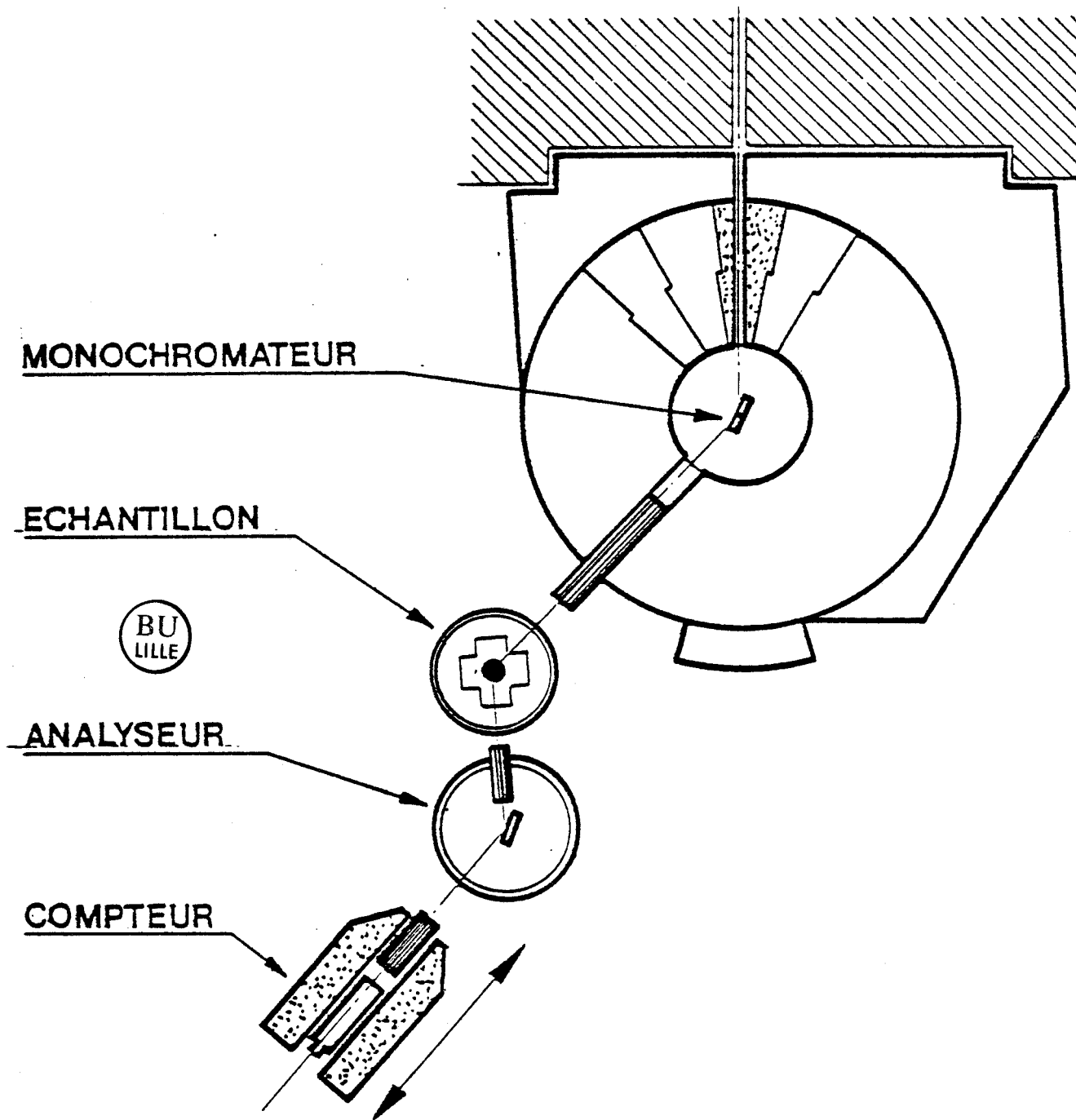


Fig. III.5 : Le spectromètre à trois axes ITI.

Ce spectromètre est implanté sur une source de neutrons thermique et permet ainsi des études de transfert d'énergie dans la gamme 0.3 à 20 THz.

Afin de palier aux instabilités de puissance du réacteur les expériences de diffusion neutronique sont réalisées à intensité constante du moniteur. Le moniteur prélève une infime partie des neutrons issus du monochromateur et fournit une information sur le nombre de neutrons qui arrivent sur l'échantillon par unité de temps. On peut donc, en faisant varier le temps de comptage, travailler avec un nombre constant de neutrons incidents.

Nous avons utilisé, lors de nos deux expériences, un monochromateur constitué d'un cristal de Germanium (111) (mosaïcité $\eta = 0.3^\circ$) qui a un taux de transmission du second ordre par rapport au premier ordre d'environ 10^{-3} et cela afin d'éliminer la diffusion du deuxième ordre. L'analyseur était constitué d'un cristal de Graphite Pyrolitique : PG (002) (mosaïcité $\eta = 0.4^\circ$).

III.2.b - Technique expérimentale

Le spectromètre à trois axes est principalement destiné à mesurer les relations de dispersion $\nu = f(\vec{Q})$ par diffusion inélastique des neutrons. L'interaction neutron-matière entraîne des transferts de moments et d'énergie entre le neutron et le cristal. Cette interaction est caractérisée par les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q} = \vec{G} + \vec{q} \quad (\text{III.2.1})$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} (k_i^2 - k_f^2) = h \nu \quad (\text{III.2.2})$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_f représentent les quantités de mouvement des neutrons incident et diffusé, \vec{Q} est le vecteur de diffusion, \vec{G} un vecteur du réseau réciproque et \vec{q} le vecteur d'onde.

$h\nu$ correspond à l'énergie transférée par le neutron au cristal. Suivant les valeurs relatives de k_i et k_f , ν peut être soit positif, le neutron perd de l'énergie au profit d'un phonon qui est créé, soit négatif, le neutron gagne de l'énergie grâce à l'annihilation d'un phonon.

Le 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 un plan, l'équation vectorielle III.2.1 se réduit à deux équations scalaires :

$$k_{ix} - k_{fx} = Q_x = G_x + q_x$$

$$k_{iy} - k_{fy} = Q_y = G_y + q_y$$

Comme le monochromateur et l'analyseur déterminent k_i et k_f par la loi de Bragg :

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

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

il est plus judicieux de choisir comme inconnues k_i , k_f , Ψ l'angle entre le faisceau incident et la direction y du réseau réciproque et ϕ l'angle entre les faisceaux incident et diffusé. Les équations de conservation s'écrivent alors :

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

$$Q_y = k_i \cos \Psi - k_f \cos(\phi - \Psi) \quad (\text{III.3})$$

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

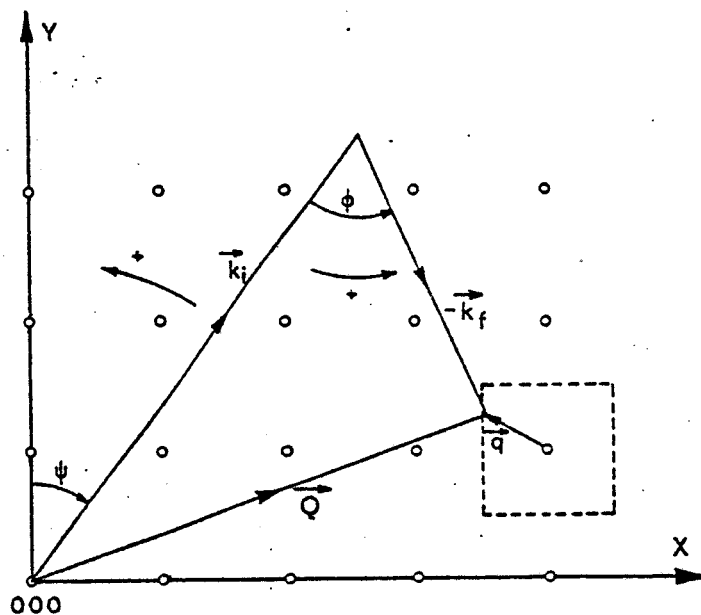


Fig. III.6 :

Le plan de diffusion.

La méthode de détermination des courbes de dispersion consiste à parcourir point par point un segment de l'espace (\vec{q}, ν) et pour chacun de ces points résoudre le système III-3 en fixant l'une des quatre inconnues. Lorsque le segment coupe une courbe de dispersion l'intensité mesurée au détecteur devient plus importante. On utilise deux possibilités de parcours :

- la méthode à \vec{Q} constant et à fréquence ν variable,
- la méthode à énergie constante (ou ν constante) avec le vecteur de diffusion variable.

Le choix de la méthode est guidé par la pente de la courbe de dispersion à mesurer. Du fait de la divergence des collimateurs et de la mosaïcité des cristaux monochromateur et analyseur et de l'échantillon, une mesure ne correspond pas à un point de l'espace (\vec{Q}, ν) mais à un petit volume autour du point moyen.

La probabilité qu'un neutron soit détecté au voisinage du point (\vec{Q}_0, ν_0) est définie comme la fonction de résolution du spectromètre : $R(\vec{Q}, \nu)$.

L'intensité détectée est donc le résultat de la convolution de la fonction de résolution avec la section efficace de diffusion inélastique des neutrons

$$I = \int R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \nu - \nu_0) \sigma(\vec{Q}, \nu) d\vec{Q} d\nu$$

On montre [14] qu'en supposant la répartition spectrale du faisceau à la sortie de la source, les fonctions de transmission des collimateurs et les mosaïcités des cristaux monochromateurs et analyseur comme des distributions gaussiennes, la fonction de résolution prend la forme :

$$R(\vec{Q}, \nu) = R_0(\vec{Q}_0, \nu_0) \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_{ij} X_i A_{ij} X_j \right]$$

où $X_i = k_i - k_{0i} \quad i = 1, 3$

$$X_4 = \nu - \nu_0$$

Les indices $i = 1, 2, 3$ se réfèrent à un système d'axes orthonormés $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$. (\vec{x}_1, \vec{x}_2) est dans le plan de diffusion et \vec{x}_3 est l'axe vertical. On montre que $A_{i3} = 0$ pour $i \neq 3$.

Les surfaces d'équiprobabilité $R(\vec{Q}, \nu) = \text{cste}$ sont des ellipsoïdes à 4 dimensions centrées sur Q_0, ν_0 . L'ellipsoïde $R(\vec{Q}, \nu) = \frac{1}{2} R_0$ est appelé ellipsoïde de résolution (mi-hauteur des gaussiennes). Bien que la fonction de résolution soit à quatre dimensions, on peut montrer que le terme vertical est indépendant du terme horizontal si bien que la fonction de résolution correspondant au plan de diffusion et à $\Delta\nu$ (fonction à trois dimensions) suffit à décrire les caractéristiques importantes de la résolution.

L'excentricité de l'ellipsoïde conduit à des effets de focalisation car la largeur en q et en énergie du pic de neutrons observé dépendra fortement de l'orientation de l'ellipsoïde de résolution par rapport au plan tangent de la surface de dispersion au point de traversée.

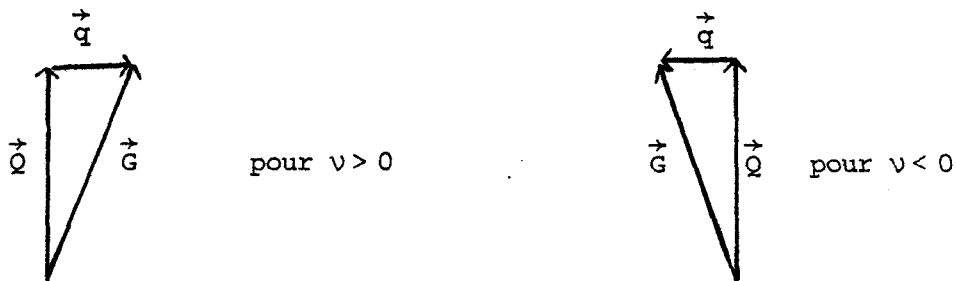
On montre d'autre part que le facteur de transmission $R_0(\vec{Q}_0, \nu_0)$ au centre de l'ellipsoïde est relié aux volumes de diffusion V_i et V_f :

$$R_0(Q_0, \nu_0) = \frac{V_i V_f}{4 \prod_{i=1}^3 a_i}$$

avec $V_i \propto k_i^3 \cotg \theta_M$ et $V_f \propto k_f^3 \cotg \theta_A$.

Pour $\nu > 0$, à k_i constant k_f diminue quand ν augmente (relation III.2.2), il faut donc trouver un compromis entre l'augmentation de k_f et l'augmentation du facteur de population.

Les règles de focalisation dépendent de la configuration du spectromètre. Dans le cas de 1T de configuration W inversé (notée conventionnellement -1,1,1) et pour une branche transverse (pour laquelle la règle de focalisation s'applique strictement), nous avons :



III.2.c - Conditions de trempe

Nous avons utilisé, pour les expériences de diffusion cohérente des neutrons sur la phase cristal vitreux, un cryostat à circulation monté sur le spectromètre. La trempe du cristal a été obtenue en le plongeant rapidement dans le cryostat réglé à 70 K. Lors de l'introduction du cristal il se produit un réchauffement dû à l'admission d'hélium gazeux "chaud". Le cristal est ensuite refroidi lentement (25 K par heure) jusqu'à la température de l'expérience (107 K pour la première, 80 K pour la seconde). La réussite de la trempe est vérifiée d'une part, par la largeur des pics de Bragg, de l'ordre de la résolution du spectromètre, d'autre part, par l'absence de cristallites.

III.3 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux de cyanoadamantane $C_{10}H_{15}C \equiv N$ utilisés pour les mesures de diffusion Raman ont été fabriqués par le groupe de cristallogénèse du laboratoire par la technique de "transport en phase vapeur" à l'aide du montage à bain d'huile représenté sur la figure III-7 ; la température du bain (point chaud du système est réglée à mieux que 0.5°). En émergeant lentement de l'air libre l'extrémité supérieure de l'ampoule contenant le produit en poudre, on crée un point froid. L'abaissement lent du niveau d'huile permet la croissance du monocristal. Celui-ci est ensuite orienté grâce à des clichés de Laüé.

Le cyanoadamantane deutérié $C_{10}D_{15}C \equiv N$ utilisé pour les expériences de diffusion cohérente des neutrons est obtenu à partir de

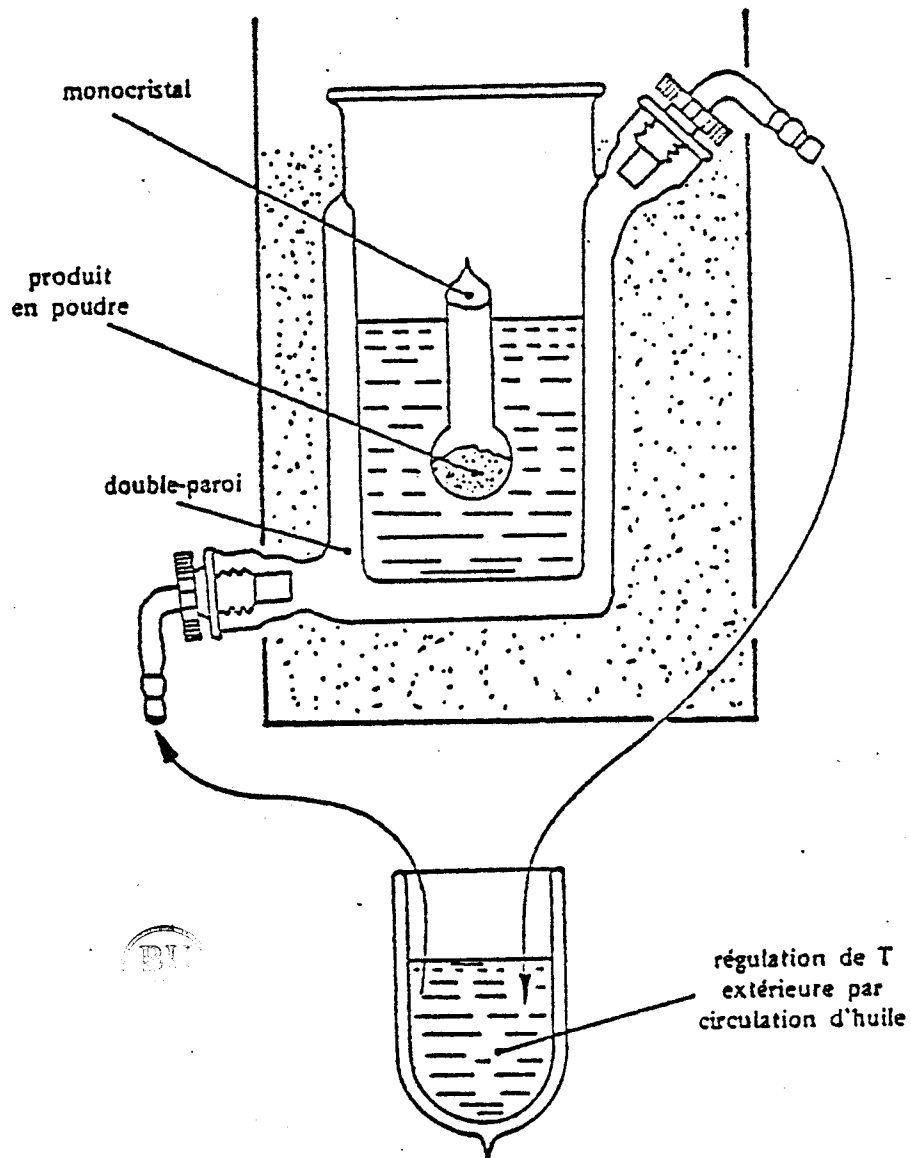


Fig. III.7 : Thermostat à bain d'huile.

l'adamantane deutérié fourni par la société Merck, Sharp et Dohne (taux de deutériation 99 %) en substituant à un atome de deutérium tertiaire (liaison C-D le long d'un axe trois moléculaire) un groupement $C \equiv N$ [15] (rendement de la synthèse ≈ 35 %, taux de deutériation ≈ 98 %). Un cristal de 1 cm^3 a été fabriqué de la même façon que le cyanoadamantane hydrogéné.

IV Diffusion cohérente

 lastique

L'étude en diffusion élastique des neutrons de la phase cristal vitreuse avait plusieurs objectifs :

- comparer, en relation avec les résultats structuraux le profil de la diffusion en phases plastique et vitreuse (position et intensité de la diffusion) ;

- confirmer dans un premier temps les résultats obtenus par M. DESCAMPS et al. [16] à l'aide d'expériences de diffusion X et qui mettaient en évidence la présence de pics de diffusion en certains points X du réseau réciproque ;

- par la suite, tenter d'observer les effets d'un traitement thermique (recuit au voisinage de T_g) sur l'allure de la diffusion.

IV.1 - POSITION DU PROBLEME

Compte-tenu de la résolution en énergie, la section de diffusion élastique cohérente des neutrons est donnée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^v F(S_i^n) \exp \{i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{X}_i^n)\} \right|^2 \right\rangle$$

la moyenne étant prise sur toutes les configurations du cristal

- S_i^n est l'état d'orientation de la molécule i dans la maille n ; la maille n est repérée par \vec{R}_n , la molécule i par X_i^n ;

- $F(S_i^n)$ est un facteur de structure moléculaire défini par :

$$F(S_i^n) = \sum_k b_k \exp \{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_{ik}^n(S_i^n)\}$$

la sommation portant sur tous les atomes de la molécule dans l'orientation S_i^n repérés par \vec{r}_{ik}^n

b_k est la longueur de diffusion cohérente de l'atome k

- \vec{Q} est le vecteur de diffusion

Comme N est très grand, le résultat est indépendant de la maille prise pour origine on peut donc écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle N \sum_{n=1}^N \left[\sum_{i=1}^v F(S_i^1) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{X}_i^1) \right] \left[\sum_{j=1}^v F^*(S_j^n) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{X}_j^n) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \right] \rangle$$

Si l'on définit les fonctions de corrélation $C(S_i^1, S_j^n)$ à l'aide des probabilités simple $P(S_i^1)$ et double $P(S_i^1, S_j^n)$:

$$C(S_i^1, S_j^n) = P(S_i^1, S_j^n) - P(S_i^1) \cdot P(S_j^n)$$

il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & N \sum_{n=1}^N \left| \sum_{i=1}^v \langle F_i \rangle \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{X}_i) \right|^2 \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \\ & + N \sum_{n=1}^N \sum_{S_i^1} \sum_{S_j^n} \left[\sum_{i=1}^v F(S_i^1) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{X}_i^1) \right] \left[\sum_{j=1}^v F^*(S_j^n) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{X}_j^n) \right] \\ & \times C(S_i^1, S_j^n) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \end{aligned}$$

Soit $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$ le vecteur joignant une des molécules de la maille prise pour origine à une quelconque des molécules du cristal. La section efficace de diffusion élastique cohérente des neutrons peut être exprimée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = S_{\text{Bragg}} + S_{\text{Diffus}}$$

$$\text{où } S_{\text{Bragg}} = N^2 \left| \sum_{i=1}^v \langle F_i \rangle \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{X}_i) \right|^2 \Delta \vec{Q}$$

représente la diffraction de Bragg par le cristal désordonné, et

$$S_{\text{Diffus}} = N \sum_{i=1}^v \sum_{R_{ij}=0}^{(vN)} \sum_{S_i} \sum_{S_j} F(S_i) F^*(S_j) C(S_i, S_j) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})$$

représente la diffusion élastique diffuse due au désordre, modulée par les corrélations spatiales.

En fait le désordre moléculaire conduit à de la diffusion quasi-élastique. Dans la plupart des cas, la dépendance en énergie de cette diffusion quasi-élastique peut être approchée par une Lorentzienne dont la demi-largeur Γ est reliée au temps de relaxation τ par $2\hbar \Gamma \tau = 1$. Dans le cas du

cyanoadamantane vitreux, le désordre dipolaire est quasi-statique et la rotation uniaxiale de la molécule autour de son axe dipolaire a un temps de relaxation moyen de 10^{-10} s (cf. chapitre II). La résolution en énergie du spectromètre étant, avec nos conditions expérimentales, de l'ordre de 0.20 THz, les mesures de diffusion élastique intègrent la diffusion quasi-élastique due aux deux composantes du désordre.

IV.2 - MESURES DE DIFFUSION ELASTIQUE

Les deux expériences effectuées sur la phase vitreuse du cyanoadamantane nous ont permis au préalable de mesurer le paramètre de la maille cubique à l'aide de la réflexion de Bragg (4,0,0) pour différentes températures. La figure IV-1 compare l'évolution du paramètre en fonction de la température obtenue par diffusion neutronique et diffraction des rayons X. L'écart entre les valeurs obtenues par ces deux méthodes est minime, de l'ordre de 0,2 % et est dû à l'effet isotopique.

Dans la première expérience effectuée sur la phase vitreuse à $T = 107$ K, la diffusion élastique a été mesurée le long des trois directions de plus haute symétrie du système cubique ainsi qu'au voisinage de quelques points choisis du plan de diffusion (figures IV-2 à IV-5). Sur la figure IV-2 est reportée également la courbe de diffusion élastique le long de l'axe d'ordre quatre pour le cyanoadamantane dans sa phase plastique.

Comme pour la phase plastique, la diffusion élastique est importante essentiellement le long de l'axe d'ordre quatre avec deux maximums localisés en $\vec{Q} = (4.7, 0, 0)$ et $(6.2, 0, 0)$. Il apparaît de plus dans la phase vitreuse des pics fins de diffusion autour de chaque point X de l'axe d'ordre quatre : $(3,0,0)$; $(5,0,0)$ et $(7,0,0)$. De tels maximums sont aussi observés autour d'autres points X du réseau réciproque tels que $(1,2,2)$ et $(2,1,1)$ mais aucun pic de diffusion n'apparaît dans cette expérience autour des points X de l'axe d'ordre deux.

Afin de s'assurer que ces pics ne sont pas liés à une contamination du second ordre, nous avons pris les précautions expérimentales suivantes :

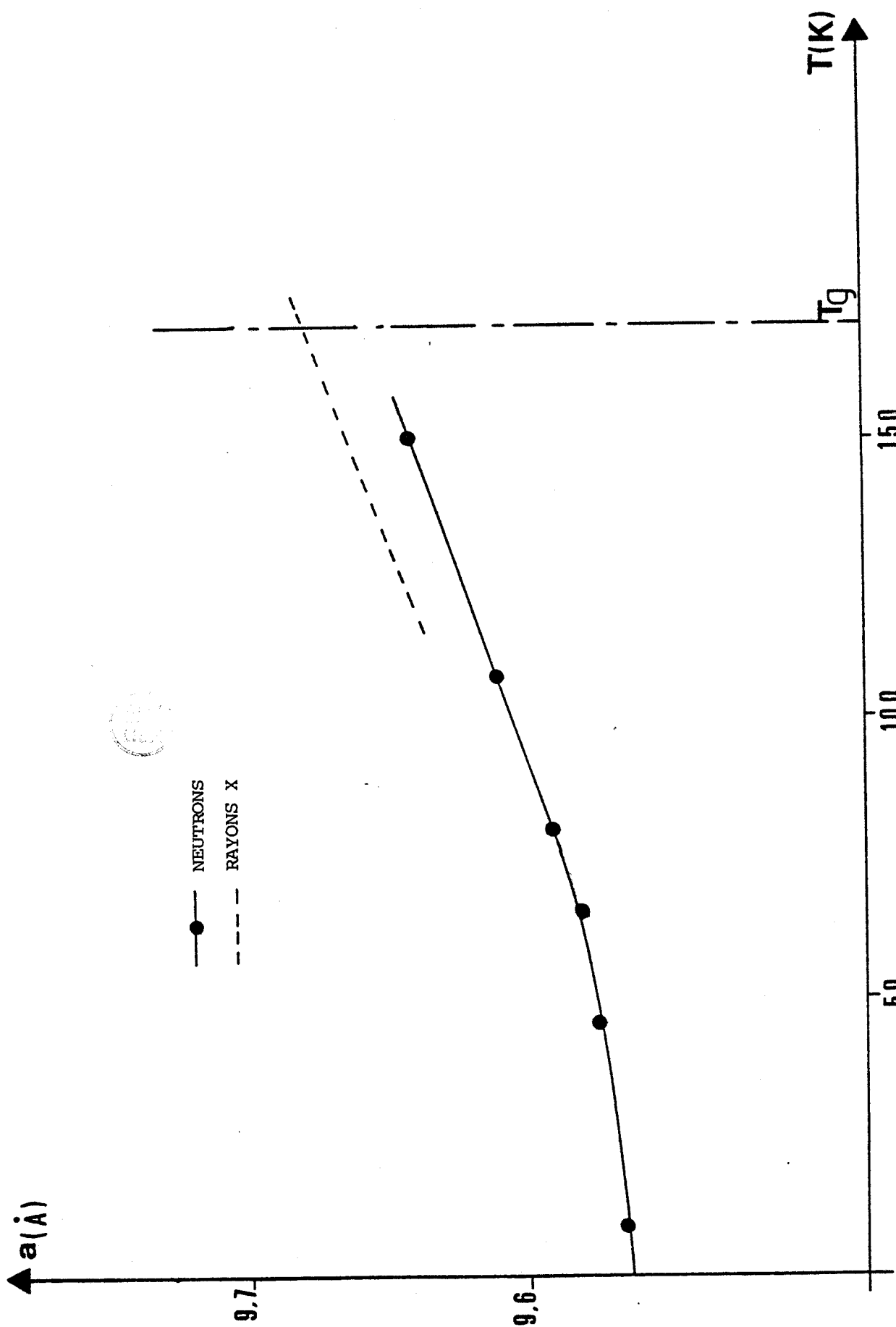


Fig. IV.1 : Courbe d'évolution du paramètre mesuré par diffusion des neutrons en fonction de la température. Comparaison avec les mesures de Rayons X.

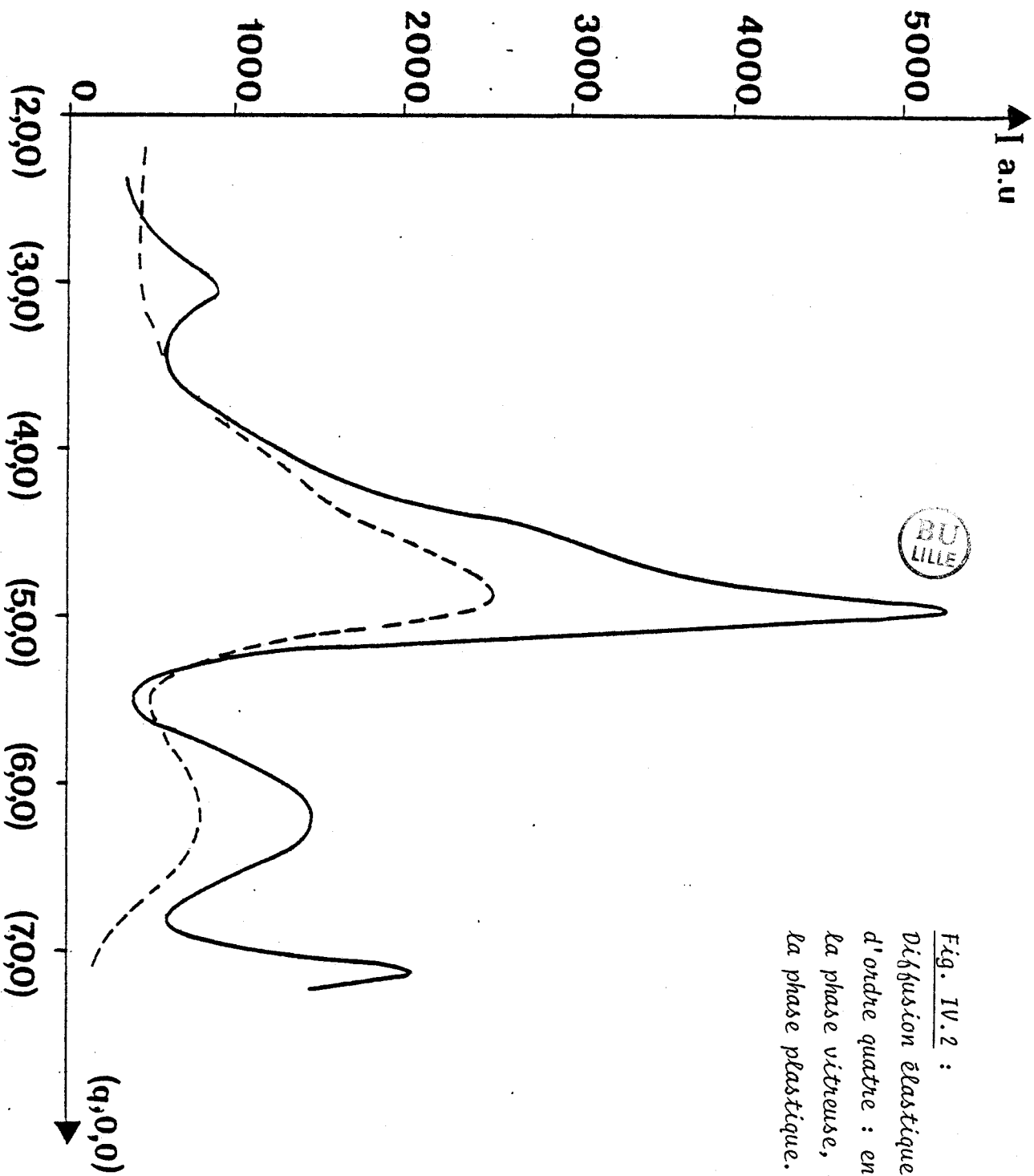


Fig. IV.2 :
Diffusion élastique le long de l'axe
d'ordre quatre : en trait plein pour
la phase vitreuse, en pointillé pour
la phase plastique.

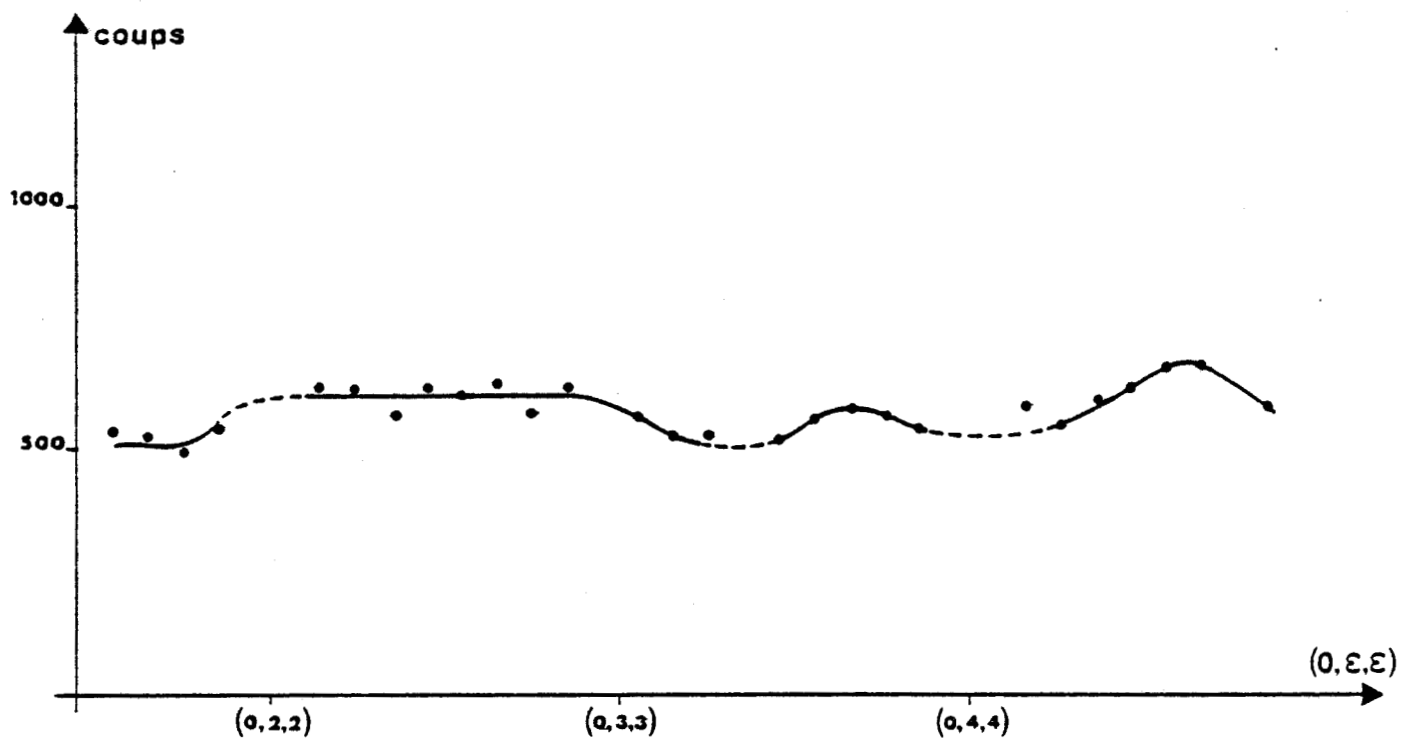


Fig. IV.3 : Diffusion élastique le long de l'axe d'ordre deux.

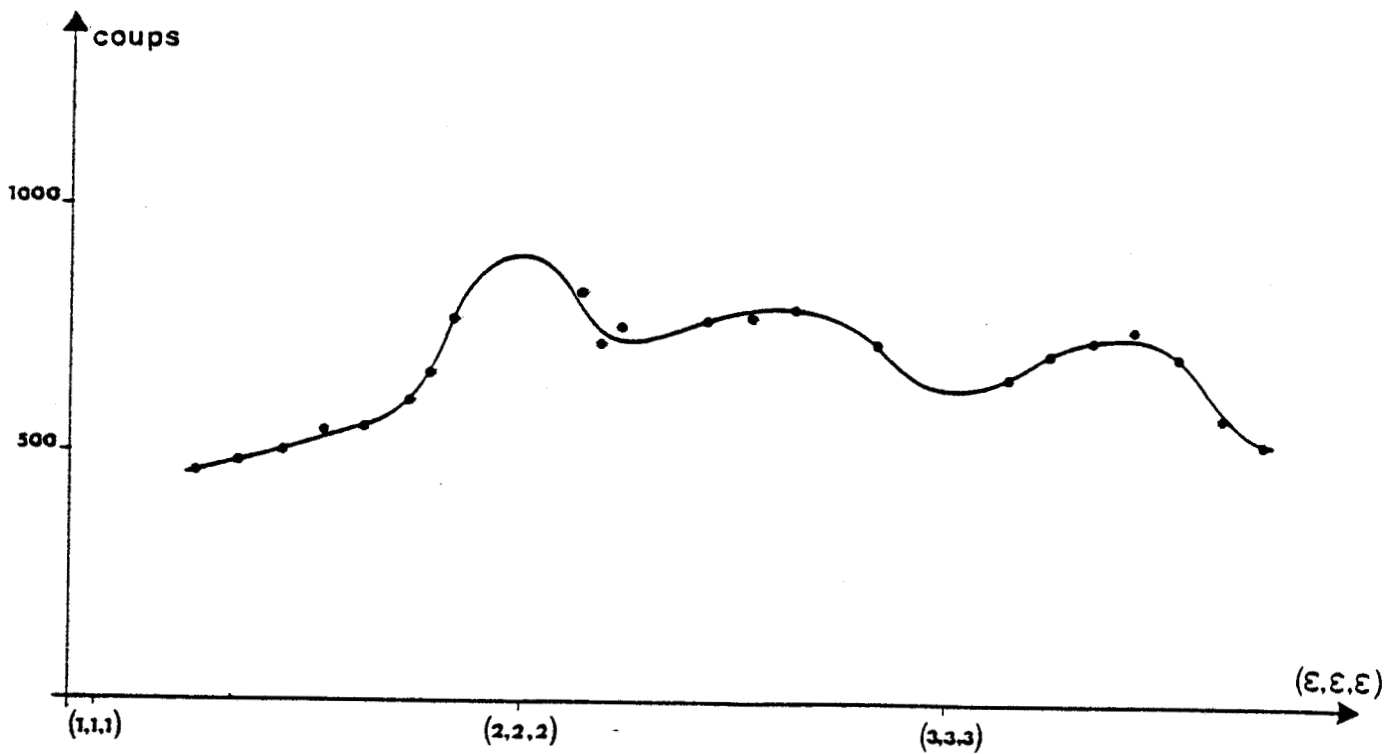


Fig. IV.4 : Diffusion élastique le long de l'axe d'ordre trois.

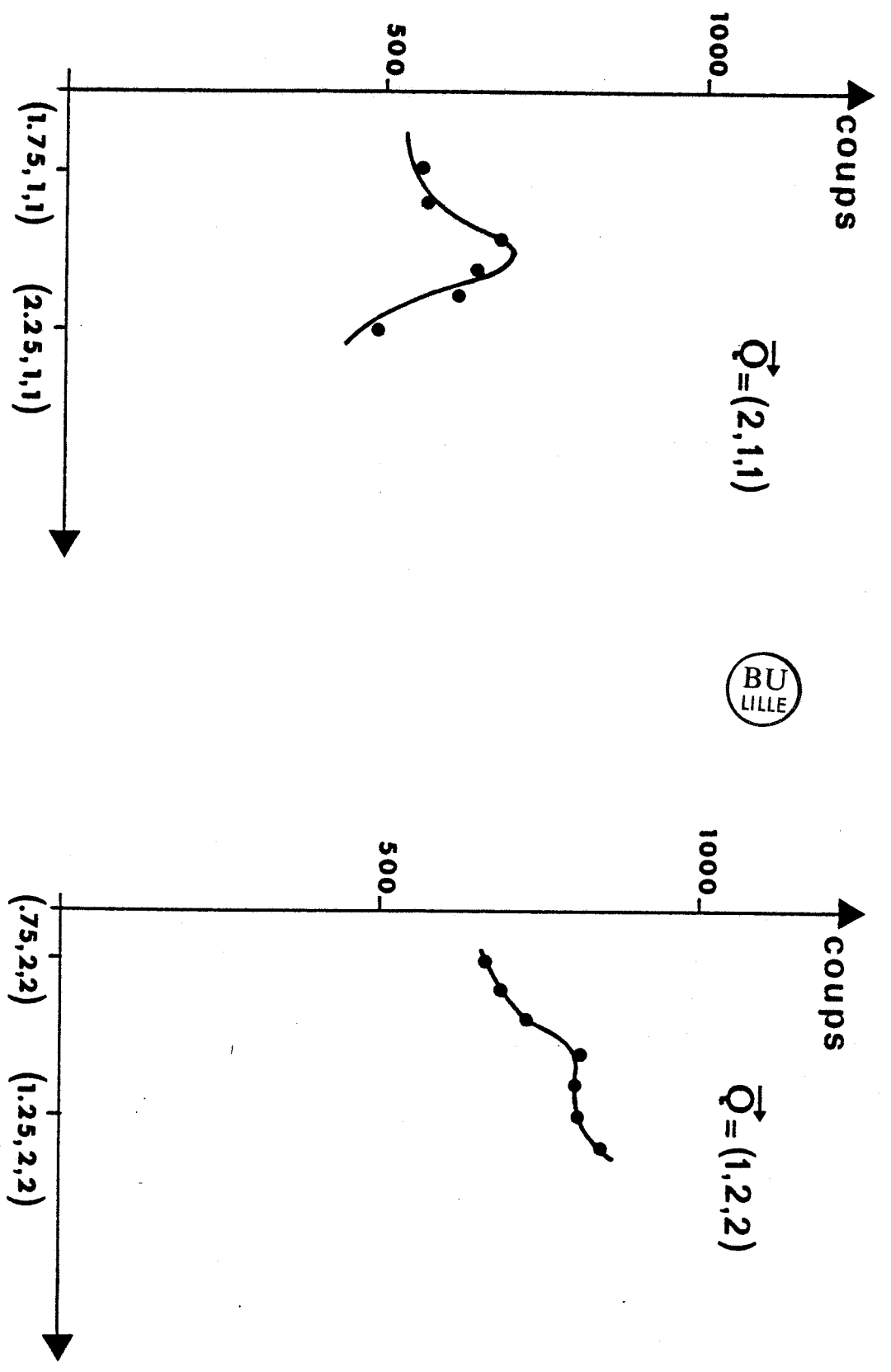


Fig. IV.5 : Diffusion élastique aux points X.

- un filtre graphite pyrolitique a été ajouté au monochromateur germanium (1,1,1) afin de supprimer complètement le second ordre pour le $k_I = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ utilisé.

Nous avons vérifié systématiquement que les intensités des pics de Bragg dont le vecteur de diffusion est double de celui des points X ne sont pas dans le même rapport que les intensités des pics de diffusion. Par exemple l'intensité de (0,6,6) est non nulle alors que (0,3,3) a une intensité nulle.

- la largeur des pics de diffusion est bien plus importante que la largeur expérimentale des pics de diffraction qui sont de l'ordre de 0.015 en unité réduite le long de l'axe d'ordre quatre.

De plus, ces pics de diffusion ne sont pas situés exactement sur les points X. Le pic de diffusion apparaît par exemple un peu avant (5,0,0) et un peu après (7,0,0). On peut montrer que ce décalage est dû au facteur de forme moléculaire.

Ces mesures sont à comparer aux mesures effectuées par M. DESCAMPS et CAUCHETEUX en diffusion des rayons X [17]. Ceux-ci ont observé en phase vitreuse la présence de taches localisées autour des réflexions interdites du réseau cubique à faces centrées, aux points X. La figure IV-6 qui donne un exemple de balayage le long de la direction réciproque $[h, 2, 1]^*$, indique la présence de trois taches diffuses pour $h = 0, 1$ et 2 correspondant aux points X des zones de Brillouin (2,0,0), (1,1,1) et (2,2,0). Cette figure permet également de constater qu'un échantillon trempé en cinq minutes donne lieu à des taches plus fines et plus intenses qu'un échantillon trempé rapidement. Par des expériences effectuées près de la transition vitreuse ils ont d'autre part montré que les diffusions observées aux points X ont dans ce domaine de température une dépendance temporelle. Une lente augmentation de l'intensité diffusée est observée ; elle semble approcher une valeur limite atteinte après un temps de l'ordre de 5 à 15 jours. A chaque température, ils ont tenté de représenter l'évolution temporelle mesurée en un point \vec{Q} par une loi du type :

$$s(\vec{Q}, t) = [s(\vec{Q}, 0) - s(\vec{Q}, \infty)] e^{-t/\tau(\vec{Q})} + s(\vec{Q}, \infty)$$

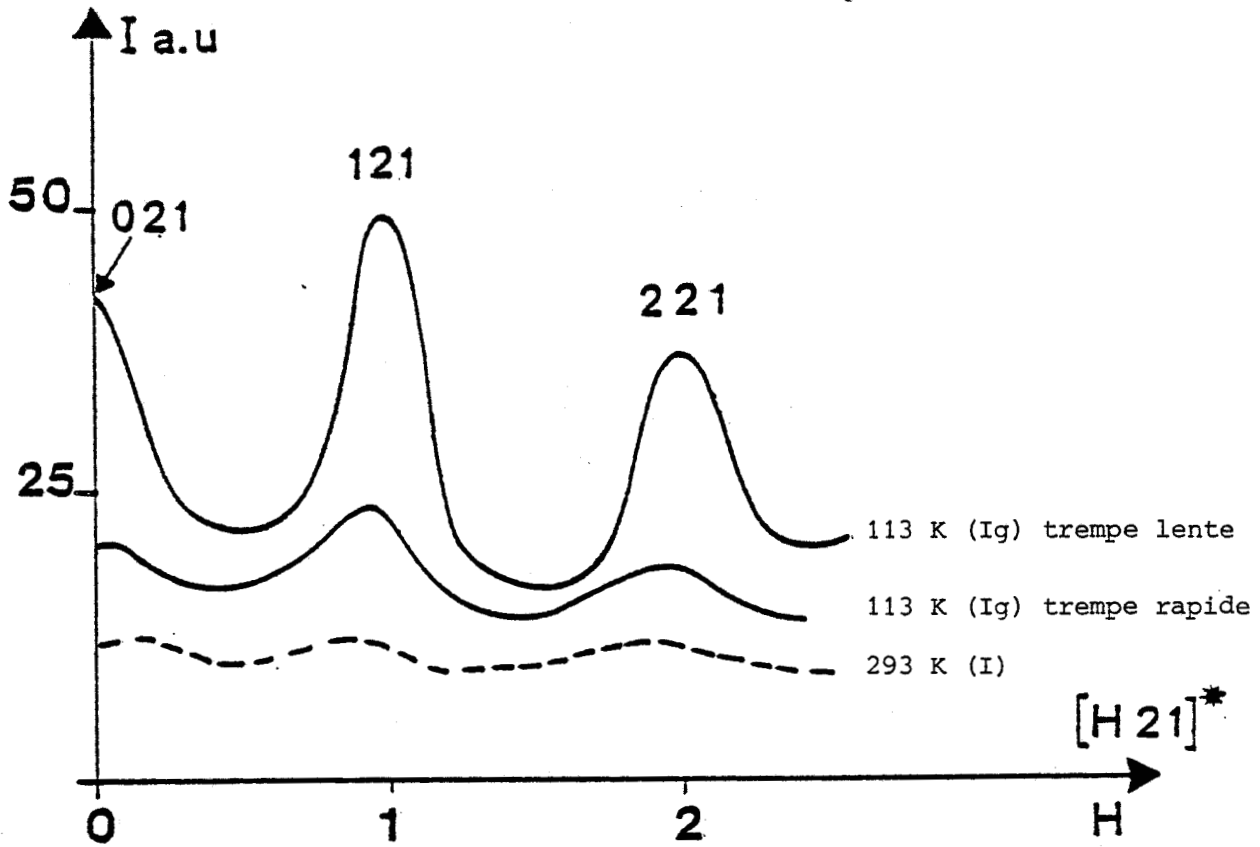


Fig. IV.6 : Balayage de l'espace réciproque selon la direction $H21^*$ en phase plastique (I) et vitreuse (I_g).

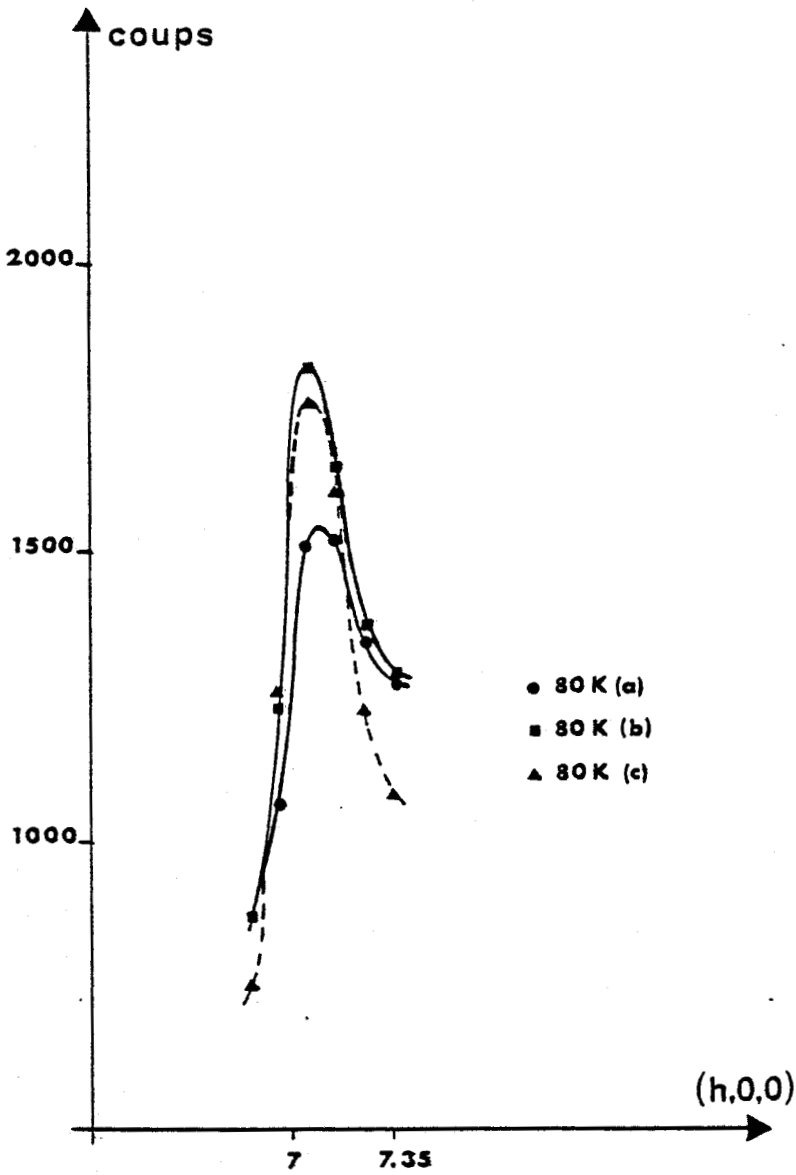


Fig. IV.7 : Evolution de la diffusion élastique à 80 K en fonction du recuit : (b) de 44 heures (c) de 61 heures.

où $\tau(\vec{Q})$ est un temps de relaxation et $S(\vec{Q}, \infty)$ la valeur de la diffusion à l'équilibre. Ceci rend nécessaire l'introduction de deux temps de relaxation :

τ_D représentatif du domaine 0.5-7 heures
 τ_F représentatif du domaine 50-200 heures

ils ont obtenu à $T = 156 \text{ K}$ ($T_g - 14$) : $\tau_D = 44$ heures, $\tau_F = 145$ heures
à $T = 160 \text{ K}$ ($T_g - 10$) : $\tau_D = 32$ heures, $\tau_F = 126$ heures.

Etant donné ces considérations, nous avons tenté d'observer l'effet du recuit sur la diffusion cohérente élastique. Un échantillon trempé et amené à 80 K a subi un premier recuit de 44 heures à 150 K ($T_g - 20$). Après le retour à 80 K, il a subi un deuxième recuit à 150 K de 17 heures avant d'être ramené à 80 K. La figure IV-7 montre l'évolution de la diffusion élastique à 80 K autour de (7,0,0) en fonction du nombre de recuit. On note une légère augmentation de l'intensité après le premier recuit; le deuxième recuit n'ayant lui pas d'effet. On peut penser par ailleurs, qu'étant donné nos conditions de trempe, une part importante de recuit intervient au cours de celle-ci, ce qui explique le peu de sensibilité de notre expérience sur ce point précis en comparaison avec les résultats de diffusion X. Une preuve de la part importante du recuit lors de nos trempes est apportée par la mise en évidence dès le début de nos expériences de pics de diffusion aux points X intenses, contrairement à ce qui a été observé en diffusion des rayons X lors de trempes brutales, mais confirmé par ces mêmes expériences par des trempes lentes ($> 180\text{K/s}$).

IV.3 - INTERPRETATION DE LA DIFFUSION ELASTIQUE

Comme dans la phase plastique, la diffusion diffuse est due essentiellement à l'encombrement stérique des dipôles CN. Des calculs effectués par M. DESCAMPS sur la phase plastique [18] utilisant un traitement en champ moyen des répulsions de sphères dures ont été répétés sur la phase vitreuse. Par rapport à la phase plastique seuls les facteurs de Debye Waller, la position des centres de masse et le paramètre de réseau ont été changés. La structure de la diffusion élastique le long de l'axe d'ordre quatre obtenue par ce calcul est la même que dans la phase plastique. Les intensités sont plus importantes du fait de la diminution de l'agitation thermique.

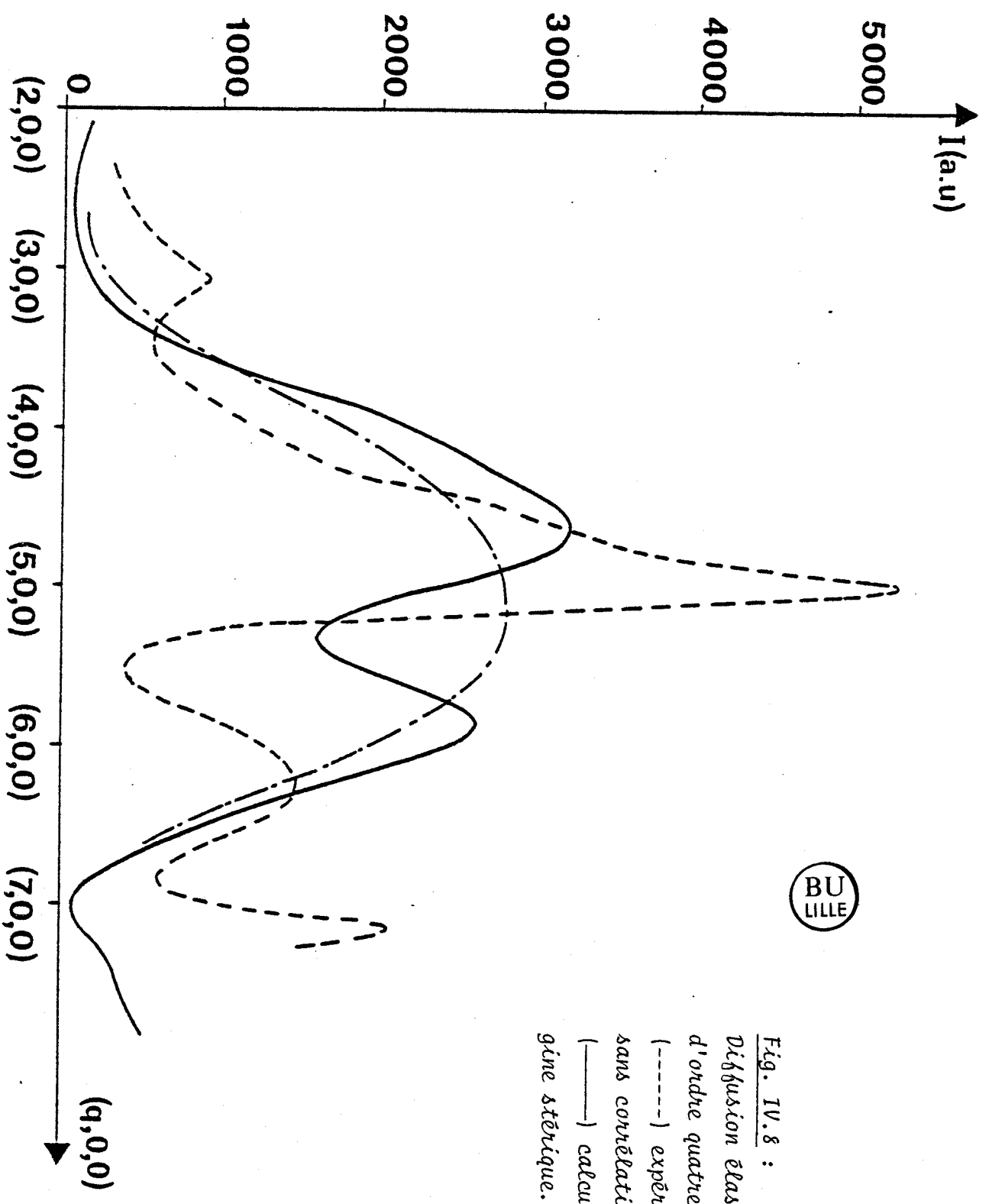


Fig. IV.8 :
Diffusion élastique le long de l'axe
d'ordre quatre.
(- - - -) expérimental ; (— — —) calcul
sans corrélation d'origine stérique ;
(———) calcul avec corrélation d'ori-
gine stérique.

La figure IV-8 montre une comparaison entre les valeurs calculées et mesurées de la diffusion élastique le long de l'axe quatre.

On note que ce calcul ne peut rendre compte des pics de diffusion. Etant donné la finesse de ces pics, seule l'existence de domaines "ordonnés" peut expliquer leur présence. Comme le suggère la faible valeur du facteur de Kirckwood mesuré en diélectrique dans la phase métastable près de T_g on peut admettre un arrangement antiferroélectrique des dipôles avec une symétrie quadratique pour ces domaines : seul un axe d'ordre quatre est conservé. On suppose donc l'existence de trois types de domaines que l'on notera T_1, T_2, T_3 .

Soit T_3 le domaine où l'axe quatre conservé lors du passage à la maille quadratique est l'axe (001) . Dans ce domaine toutes les molécules situées dans les plans $(0,0,\ell)$ avec ℓ entier ont la même orientation (par exemple avec leurs dipôles situés le long de $[0,0,1]$ et dirigés vers le haut) et toutes les molécules situées dans les plans $(0,0,\ell + 1/2)$ ont l'orientation antiparallèle. On obtient bien une maille quadratique avec deux molécules par maille. Par la suite l'indice c caractérisera le système cubique, l'indice t le système quadratique.

Les relations de passage de la phase cubique à la phase quadratique sont :

$$\vec{a}_t = \frac{\vec{a}_c - \vec{b}_c}{2}$$

$$\vec{b}_t = \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}$$

$$\vec{c}_t = \vec{c}_c$$

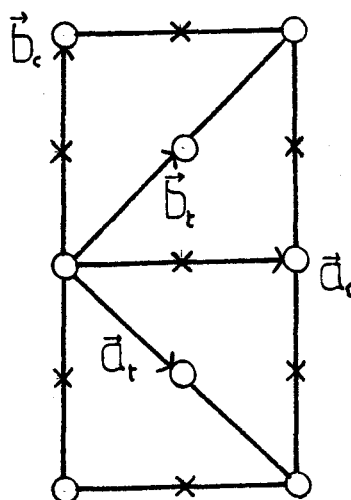
soit pour le réseau réciproque

$$\vec{a}_t^* = \vec{a}_c^* - \vec{b}_c^* ; \vec{b}_t^* = \vec{a}_c^* + \vec{b}_c^* ; \vec{c}_t^* = \vec{c}_c^*$$

ou inversement

$$\vec{a}_c^* = \frac{\vec{a}_t^* + \vec{b}_t^*}{2}$$

$$\vec{b}_c^* = \frac{-\vec{a}_t^* + \vec{b}_t^*}{2}$$



O : cote 0

X : cote 1/2

les relations entre les indices de Miller des deux réseaux sont :

$$h_c = h_t + k_t \quad k_c = -h_t + k_t \quad l_c = l_t$$

La maille quadratique réciproque a un volume moitié de la maille cubique réciproque ; il existe donc des noeuds de surstructure. h_t et k_t devant être entiers, cela impose que h_c et k_c doivent être de même parité. On peut donc dire que pour ce type de domaine, les noeuds (h_c, k_c, l_c) - où h_c, k_c, l_c sont de même parité - sont des noeuds fondamentaux c'est à dire que ce sont des noeuds de la phase cubique et les noeuds (h_c, k_c, l_c) où h_c et k_c sont de même parité et l_c de parité différente sont des noeuds de surstructure. Il s'agit alors de points X mais tous les points X ne sont pas des noeuds de surstructure pour ce domaine.

En tenant compte des trois domaines et par rapport aux indices de la phase quadratique, un noeud sera fondamental si

$$h_t + k_t + l_t = 2n$$

et sera un noeud de surstructure si

$$h_t + k_t + l_t = 2n + 1$$

Par exemple les noeuds de la phase cubique $(h, 0, 0)$ avec h impair, $(2, 1, 1)$ ou $(1, 2, 2)$ sont des noeuds de surstructure (tableau I).

Dans la maille cubique et pour le domaine T_3 , les coordonnées des atomes du groupement C-C≡N sont de type $(0, 0, z)$ et $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z)$, ce qui donne pour la maille quadratique $(0, 0, z)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z)$. Si l'on admet une possibilité de translation de l'origine de la maille (x_0, y_0, z_0) , ceci devient (x_0, y_0, z_0) et $(x_0 + \frac{1}{2}, y_0 + \frac{1}{2}, z_0 + \frac{1}{2} - z)$. Parmi les groupes quadratiques primitifs les seuls groupes spatiaux compatibles avec cette condition sont : $P \frac{4}{n}$, $P42_12$, $P \bar{4}$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}m2$ et $P \frac{4}{n} mm$. Le groupe de plus haute symétrie $P \frac{4}{n} mm$ convient.

Pour ce groupe on a, pour le plan $(h_t, k_t, 0)$ la condition d'extinction :

$$h_t + k_t = 2n$$

Table I

Correspondance entre les indices

C	T_1	T_2	T_3
(h, o, o) h = 2n+1 X	(o, o, h)		
(h, o, o) Γ	(o, o, h)	$(-\frac{h}{2}, \frac{h}{2}, o)$	$(\frac{h}{2}, \frac{h}{2}, o)$
(o, k, k) k = 2n+1 X	(o, k, o)		
(o, k, k) Γ	(o, k, o)	$(\frac{k}{2}, \frac{k}{2}, k)$	$(-\frac{k}{2}, \frac{k}{2}, k)$
(h, k, k) h = 2n X	(o, k, h)		
k = 2n+1			
(h, k, k) h = 2n+1 X	(o, k, h)		
k = 2n			
(h, k, l) k et l de même X	$(\frac{k-1}{2}, \frac{k+1}{2}, h)$		
parité différente de celle de h			
(h, k, l) h et k de même X			$(\frac{h-k}{2}, \frac{h+k}{2}, 1)$
parité différente de celle de l			
(o, h+k, -h+k) X	(h, h, o)		
h+h impair			

BU
LILLE

Pour le plan $(0,1,\bar{1})$ de la maille cubique les noeuds de surstructure du domaine T_1 sont éteints. Ceci expliquerait l'absence de pics de diffusion aux points X de l'axe d'ordre 2.

Il est à noter que la structure de ces domaines n'est pas rémanente de la structure de la phase stable (phase II) à la même température. Cette dernière étant monoclinique, groupe spatial C2/m avec deux unités formulaires par maille primitive, l'axe d'ordre trois moléculaire étant aligné le long des directions $\langle 1,1,1 \rangle$ du réseau pseudo-cubique construit sur le réseau monoclinique [9].

IV.4 - CONCLUSION

Les mesures de diffusion cohérente élastique ont permis de confirmer les mesures de diffusion des rayons X, en particulier l'apparition dans la phase vitreuse du 1-Cyanoadamantane de pics de diffusion aux points X du réseau cubique.

L'hypothèse de l'existence, dans la phase vitreuse, de domaines d'arrangement antiferroélectrique des dipôles de symétrie quadratique a été avancée.

Cette hypothèse nous permettra, en outre, d'expliquer l'allure des bandes de libration observées en diffusion cohérente inélastique et en diffusion Raman.

V Etude des modes internes
du cyanoadamantane

Ce chapitre est consacré à l'étude par diffusion Raman des modes internes du 1-Cyanoadamantane dans ses différentes phases. Nous verrons qu'aucun mode nouveau caractéristique de la phase vitreuse n'a été mis en évidence et que la structure de raies "satellites" dans la raie d'élongation du CN se réfère à une diffusion du deuxième ordre.

V.1 - RECHERCHE DE MODES NOUVEAUX DANS LA PHASE TREMPEE

Nous avons, dans un premier temps, entrepris une étude de l'évolution des modes internes avec la température dans les phases plastique, vitreuse et monoclinique. En effet, compte-tenu du nombre important de modes internes dans cette molécule, une étude de ceux-ci se révèle relativement aisée même si l'on travaille sur de petits échantillons comme cela a été le cas au début de l'étude du 1-Cyanoadamantane vitreux.

En ce qui concerne la phase vitreuse, l'objectif de cette expérience était de mettre en évidence par rapport aux spectres des deux phases stables d'éventuelles raies supplémentaires, des "splitting" de raies existantes ou des déplacements notables de certaines fréquences et cela en relation avec la mise en place de l'ordre local antiferroélectrique évoqué dans le chapitre précédent. En effet, un article récent consacré à l'étude de la phase "trempeée" du cyclohexane [19] met en évidence des raies supplémentaires dans cette phase dont l'intensité est fonction du traitement thermique (recuit à une température donnée). Cette intensité varie temporellement et disparaît à la recristallisation dans la phase stable basse température. Nous avons donc tenté de mettre en évidence un comportement analogue dans le cyanoadamantane.

Le tableau I permet la comparaison des fréquences des modes internes enregistrés dans les phases plastique et vitreuse. On peut noter qu'aucun mode nouveau n'apparaît dans la phase vitreuse. Le nombre plus important de modes dans la phase plastique est simplement dû au fait que les enregistrements ont été réalisés avec une meilleure résolution que dans la phase vitreuse et permettent d'observer des modes très faibles ou contenus dans le pied de modes plus intenses.

Le résultat observé ne nous paraît pas contradictoire avec l'existence de domaines quadratiques évoqués précédemment. En effet dans une structure

Tableau I : Modes internes du 1-Cyanoadamantane

Phase plastique I	Phase vitreuse I _G	Phase I	Phase I _G	Phase I	Phase I _G
150 cm ⁻¹	150 cm ⁻¹	963	964.5	1458.5	1454
314	312	980	981	1476	1476
316	317	985	986.5		
382.5	382	1040	1041	2176	
404.2	403	1085		2212.5	2216
406.2		1101.5	1104.5	2222	2226.5
440.5	440	1106		2233.5	2237.5
505	506	1128	1130	2255	2260
546.5	547	1189.4	1187		
649	650	1191.4	1193	2866	2865
694	704	1245	1250	2894	2896
702		1260	1262	2912	2915
769		1294	1296	2930	2930
775	778	1319.5	1318	2933	
888	889	1416	1420	2955	2950
900	900	1440.5	1441		
936.5	938	1442			

quadratique de groupe ponctuel D_{4h} ayant deux molécules par maille une raie de symétrie de la molécule doit donner deux raies distinctes, une active en Raman et l'autre en Infrarouge. Ainsi aucun mode nouveau n'est attendu du fait de l'ordre antiferroélectrique. Toutefois, nous verrons dans les chapitres suivants que le modèle proposé comme structure de la phase vitreuse est celui d'une phase inhomogène constitué d'une matrice gelée dans laquelle des domaines quadratiques seraient nucléés. On pourrait s'attendre de ce fait à une certaine disymétrie de raies déjà existantes dans la phase plastique. Compte-tenu des résolutions utilisées (2 cm^{-1}) et des qualités de trempe, aucun résultat significatif dans ce sens n'a pu être observé. Il semble qu'une expérience d'absorption Infrarouge devrait être tentée afin de voir si les fréquences Infrarouges sont différentes des fréquences Raman correspondantes.

D'autre part l'influence du traitement thermique relié avec la taille des domaines quadratiques permettaient d'espérer en rapport avec la discussion précédente une évolution du profil, de la disymétrie ou de la fréquence de certaines bandes. Un tel effet n'a également pas été mis en évidence. Nos conditions de trempe pour ce type d'expérience (trempe lente) peuvent expliquer qu'une part non négligeable de traitement thermique intervienne lors de l'abaissement de température comme l'ont montrés les résultats de diffusion des rayons X et des neutrons.

Par la suite, nous nous sommes attachés à étudier de façon plus précise deux modes caractéristiques de la molécule : le mode de "Bending" du $C\equiv N$ à 150 cm^{-1} et la bande observée dans la région 2250 cm^{-1} . Cette gamme de fréquence correspond à la raie d'élongation du CN .

V.2 - ETUDE DE LA RAIE D'ELONGATION DU $C\equiv N$ (symétrie A_1)

La présence de quatre pics au lieu d'un est surprenante, déjà dans la phase plastique. Nous avons donc, au préalable d'une étude de cette région dans la phase vitreuse, effectué une expérience d'absorption Infrarouge sur la phase plastique afin de confirmer ce résultat dans la mesure où, compte-tenu de la symétrie moléculaire, les modes internes de symétrie A_1 et E sont actifs aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption Infrarouge.

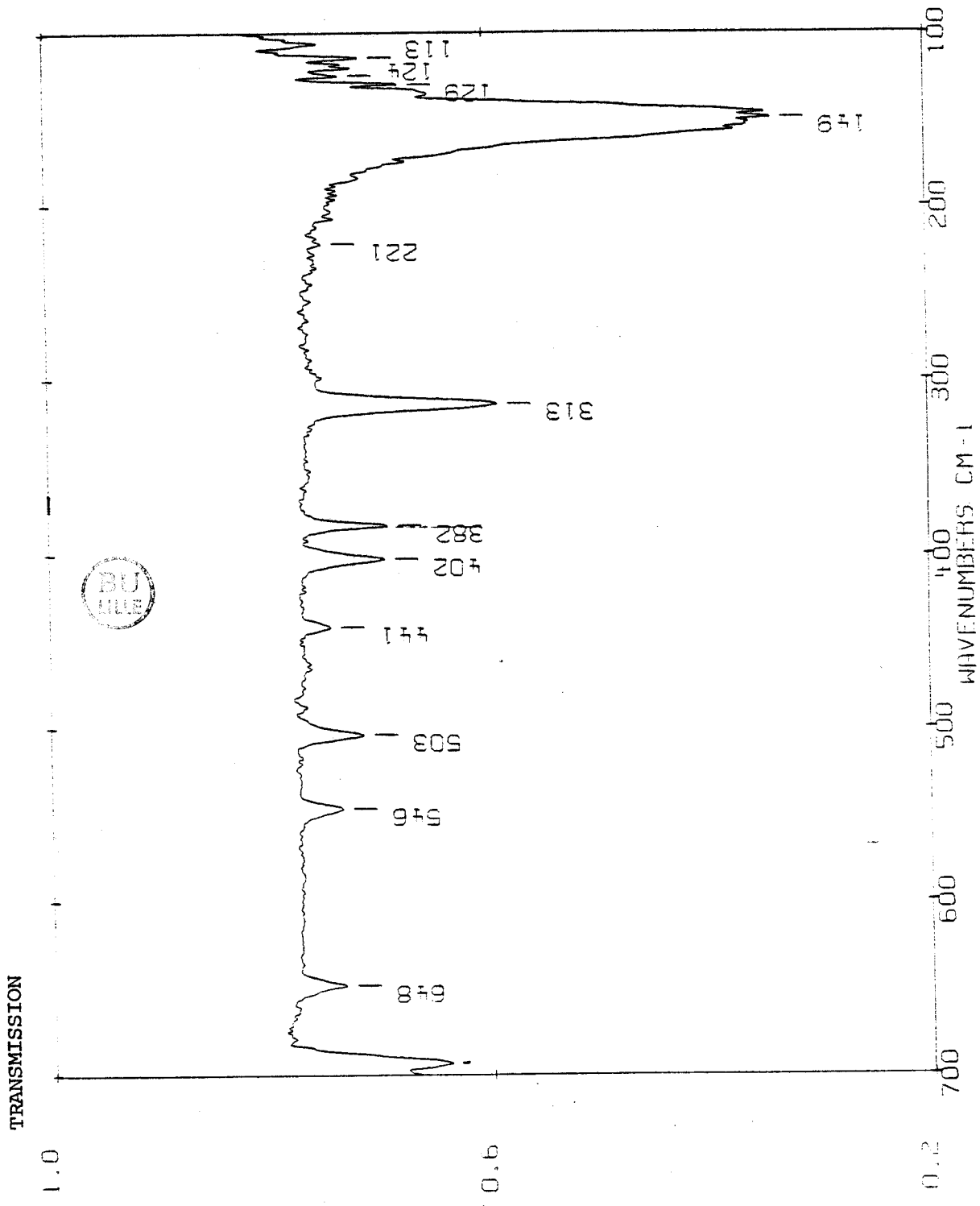


Fig. V.1 : Exemple d'un spectre d'absorption Infrarouge de la phase plastique.

V.2.a - Etude par absorption Infrarouge dans la phase plastique

Un enregistrement du spectre d'absorption de la poudre de cyanoadamantane dans sa phase plastique a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge de M. TURELL. La figure V.1 montre l'exemple d'un spectre de la région $120 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des fréquences que nous avons tiré de ces enregistrements :

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$
149	701	1082	1420
313	766	1100	1432
382	772	1188	1455
402	813	1225	<u>2219</u>
441	934	1252	<u>2231</u>
503	964	1292	<u>2253</u>
546	977	1317	2662
648	984	1346	2857
692	1041	1357	2928

On note principalement la présence de trois pics dans la région de fréquences correspondants à la bande d'élongation du CN. On peut même penser, en regardant une loupe de cette gamme de fréquence -figure V.2- qu'il existe un quatrième pic dans le pied de la raie à 2219 cm^{-1} .

Ces mesures d'absorption Infrarouge confirment donc les résultats de diffusion Raman. Nous avons donc étudié l'évolution de cette raie en température dans la phase cristal vitreux.

V.2.b - Etude en température de la raie d'élongation du CN dans la phase vitreuse

Nous avons trempé un cristal de Cyanoadamantane à partir de sa phase plastique jusqu'à la température de 110 K. Après avoir contrôlé la réussite de la trempe sur la bande basse fréquence, nous avons enregistré le spectre de la région $2180-2300 \text{ cm}^{-1}$ en remontant en température. Les figures V.3

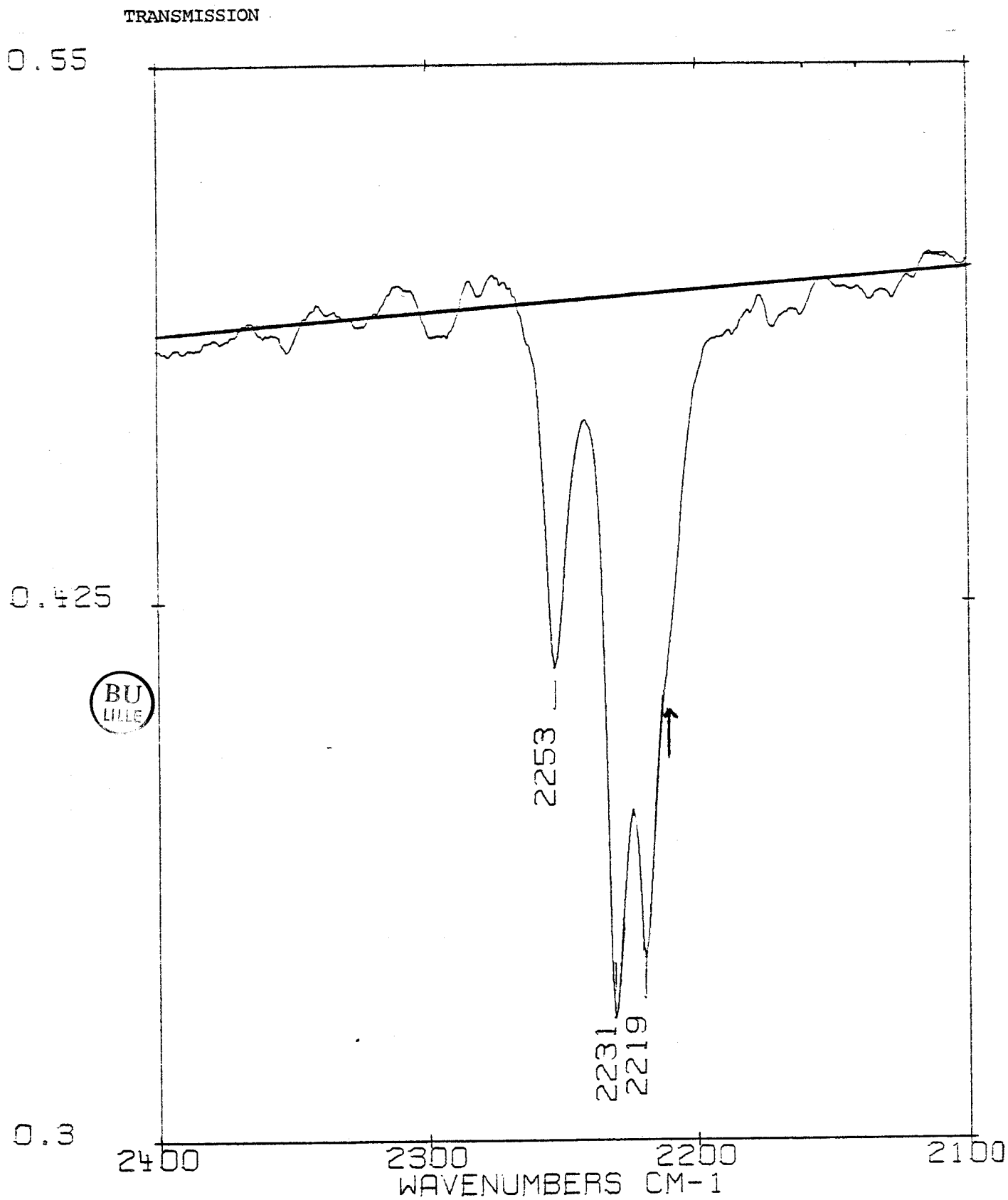


Fig. V.2 : Spectre Infrarouge de la bande d'élongation du CN. La flèche indique la présence probable d'un quatrième pic.

à V.6 montrent l'allure des spectres, ainsi que leur ajustement par quatre oscillateurs amortis, pour les températures $T = 110$ K, $T = 156.5$ K au temps t , $T = 156.5$ K à $t + 8h$, $T = 253$ K. L'allure différente des deux spectres à 156.5 K est un effet de la recristallisation. Les figures V.3 et V.4 correspondent donc à la phase vitreuse, les figures V.5 et V.6 à la phase monoclinique.

L'ajustement de ces spectres a permis d'obtenir les caractéristiques des quatre oscillateurs correspondant aux quatre pics. Les valeurs de fréquences 2216.3 cm^{-1} , 2226.5 cm^{-1} , 2237.5 cm^{-1} et 2261 cm^{-1} sont constantes en fonction de la température dans la phase vitreuse. La figure V.3 permet de constater sur la raie à 2237.5 cm^{-1} que ces fréquences n'évoluent pratiquement pas dans la phase monoclinique. On peut enfin noter que le rapport des intensités des deux pics les plus intenses est constant dans chacune des deux phases -figure V.8-

V.2.c - Discussion

La présence de raies satellites dans la raie d'élongation du CN a déjà été observée dans le cyanure de tertio-butyl par A. MIERZEJEWSKI et J.L. SAUVAJOL. La figure V.9 montre l'allure de cette bande. Dans ce cas le rapport des intensités ainsi que la position des fréquences a permis d'attribuer la présence de cette deuxième raie à l'abondance en isotope du carbone.

Dans le cas du Cyanoadamantane, les intensités des deux pics les plus importants étant du même ordre de grandeur, cette explication doit être écartée.

Le fait que l'on trouve quatre bandes dans la phase monoclinique ordonnée au lieu d'une seule permet de conclure que la structure observée dans les phases vitreuses et plastiques ne provient pas d'un effet de champ local mais d'une diffusion du deuxième ordre active aussi bien dans la phase monoclinique que dans les phases désordonnées mais avec toutefois des activités différentes. La finesse de ces pics n'est pas un argument contraire car on montre [20] que dans les cristaux moléculaires la diffusion du deuxième ordre peut donner des pics

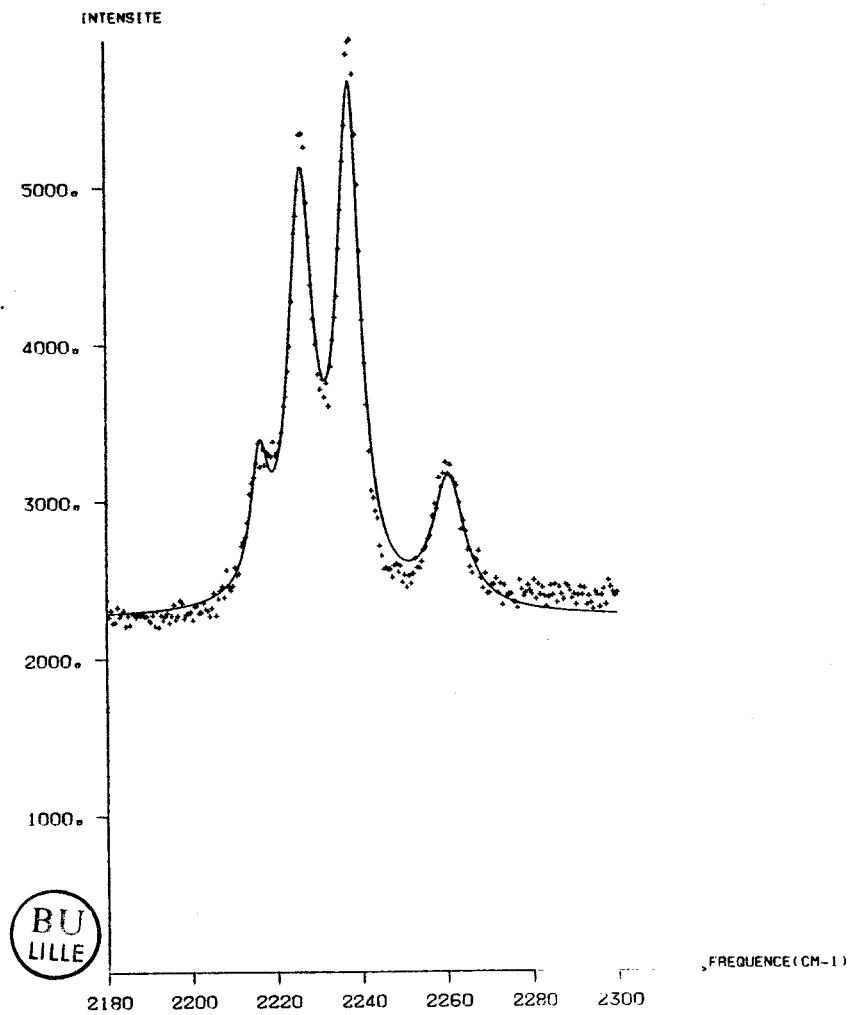


Fig. V.3 :

Spectre de la raie
d'élongation du CN
dans la phase vitreuse.

CYA19F (CN-ADM T= 156.5 K (VV)

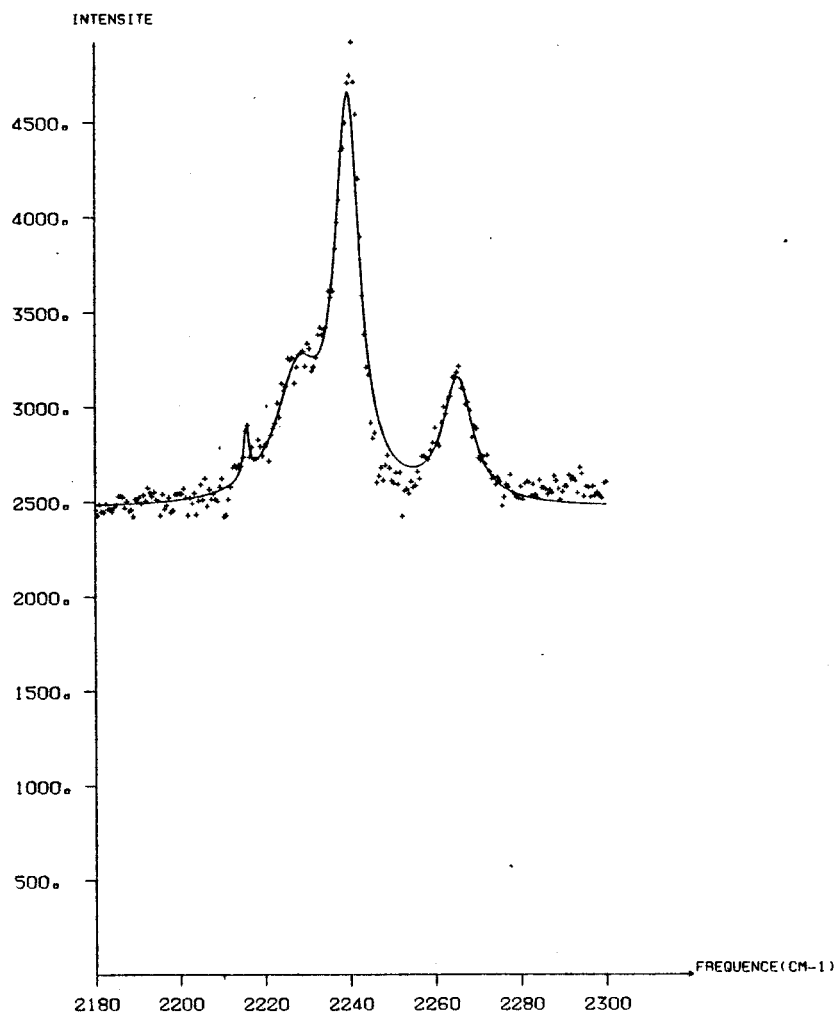


Fig. V.6 :

Phase monoclinique.

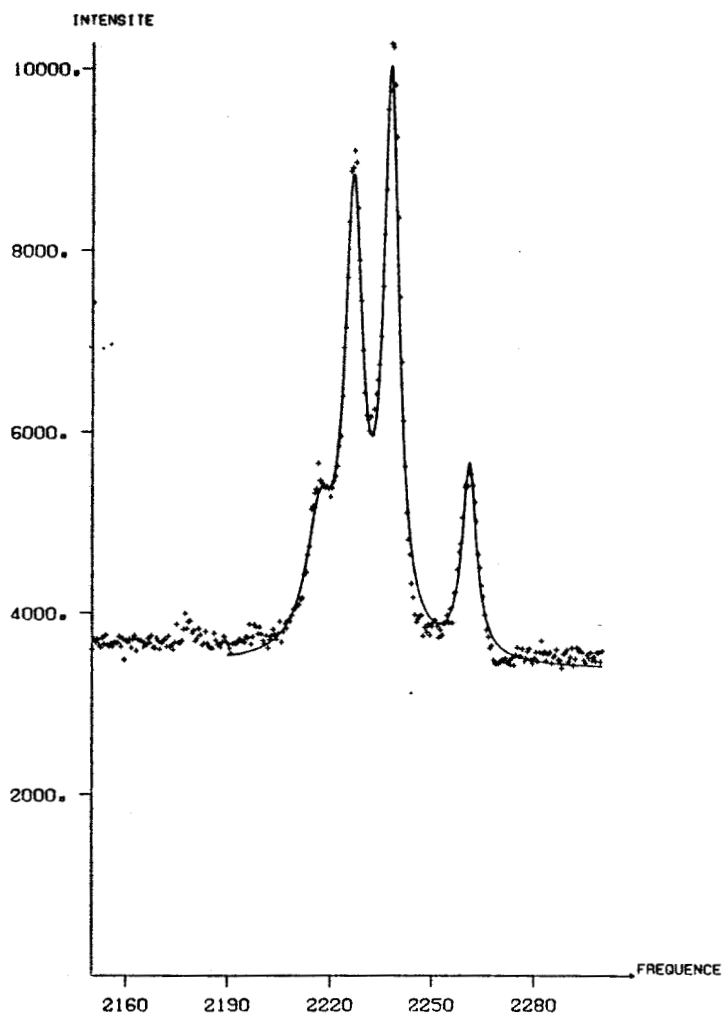


Fig. V.4 :
Phase vitreuse juste
avant la transition.

CYA112F CN-ADM T= 253 K (VV)

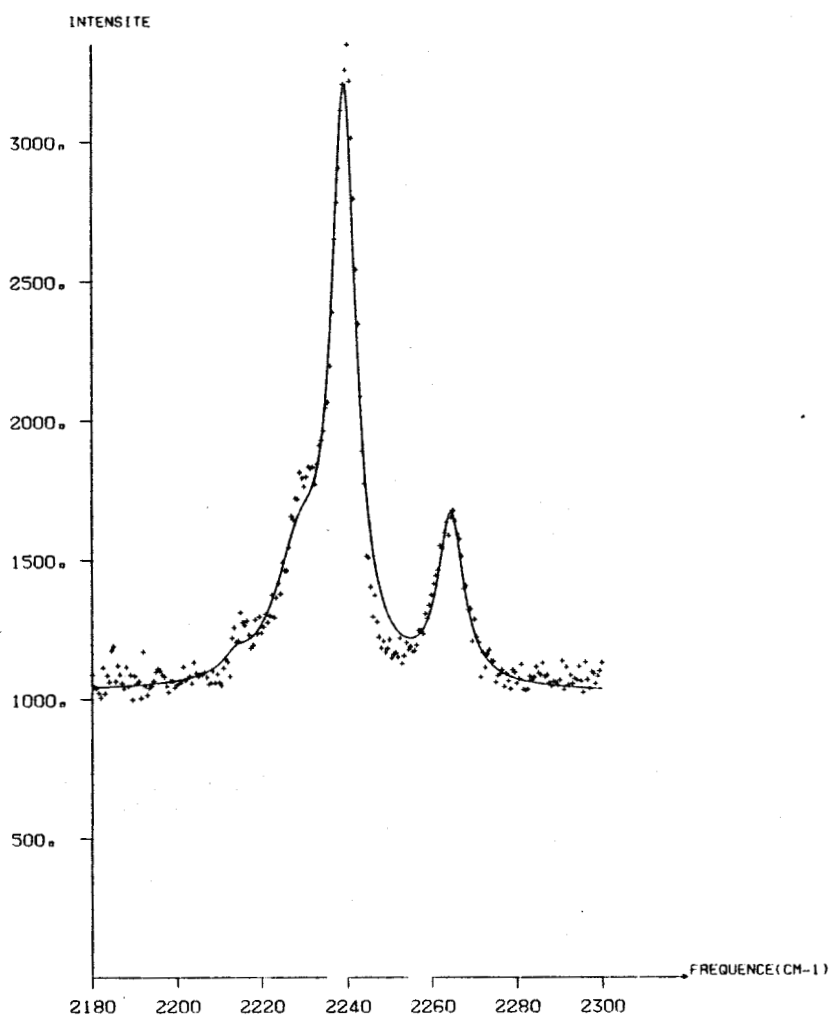


Fig. V.5 :
Phase monoclinique à
la transition.

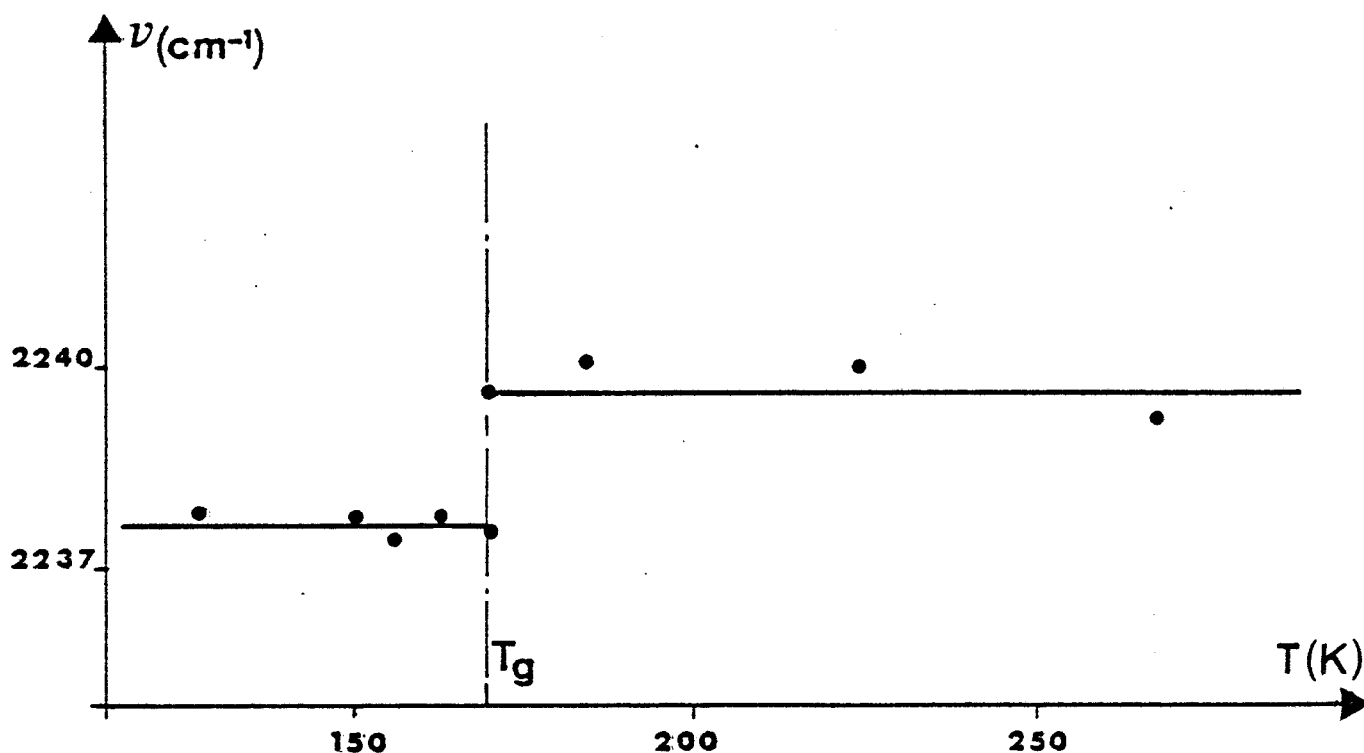


Fig. V.7 : Evolution de la fréquence de la raie 2237.5 cm^{-1} en fonction de la température.

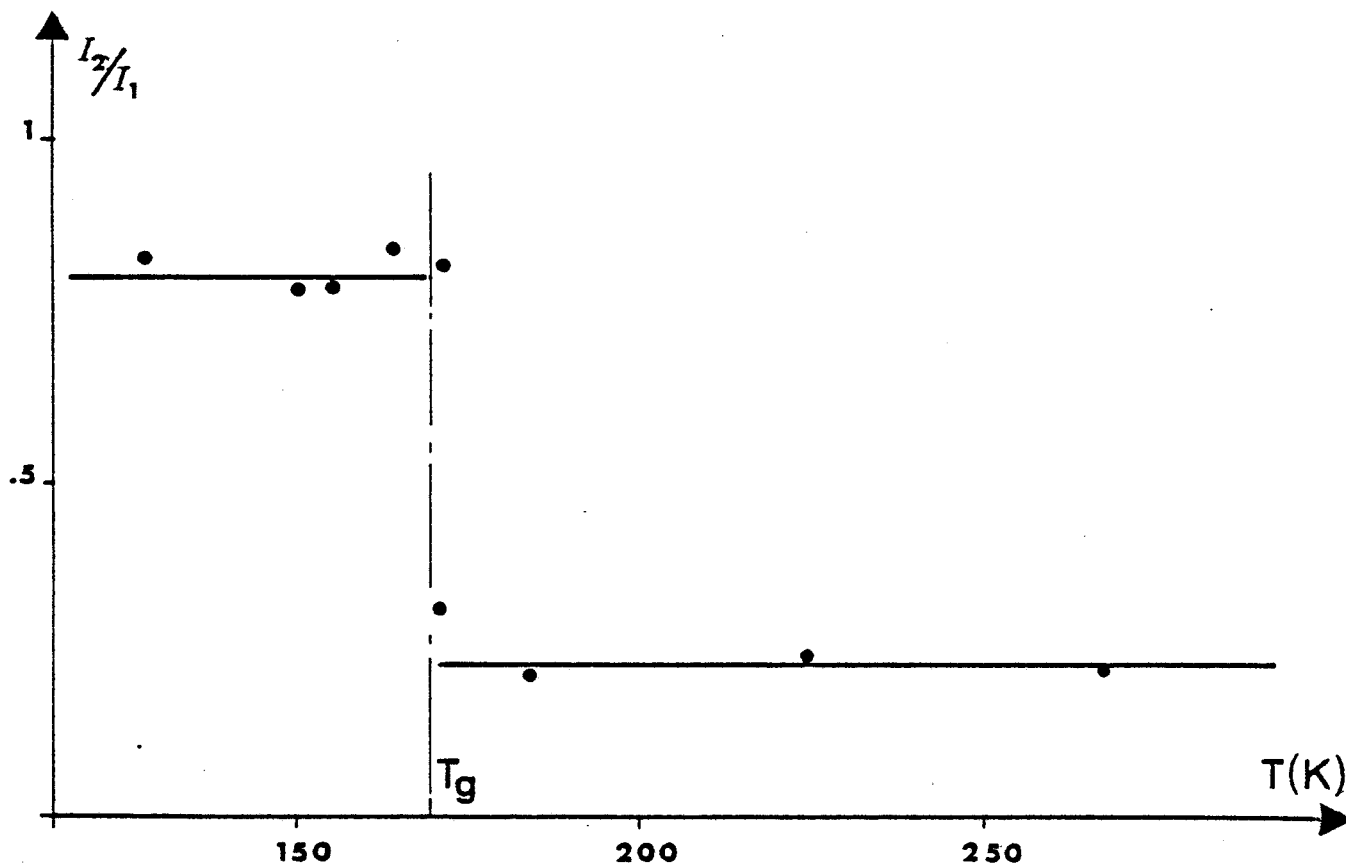


Fig. V.8 : Evolution du rapport des intensités des deux pics les plus intenses en fonction de la température.

d'une finesse comparable à celle obtenue par diffusion du premier ordre. La variation de l'intensité en fonction de la température est en général un bon test pour séparer la diffusion du premier et du second ordre. En effet, si la diffusion stokes du premier ordre varie comme $n(\nu)+1$ la diffusion du second ordre varie en température comme le montre le tableau ci-dessous.

Variation avec la température de la diffusion Raman du second ordre

2ω	$(n(\nu)+1)^2$ pour les raies stokes
$\omega_1 + \omega_2$	$(n(\nu_1)+1) (n(\nu_2)+1)$ "
$\omega_1 - \omega_2$	$(n(\nu_1)+1) n(\nu_2)$ "

Cependant, étant donnée la forte valeur de la fréquence de ces raies le facteur $n(\nu)+1$ est très voisin de 1 dans toute la gamme de température 110-295 K. Ceci ne permet donc pas de confirmer ni d'infirmer cette hypothèse car le rapport des intensités est semblable dans les phases plastique et vitreuse (figure V.8).

D'autre part, le nombre important de modes dans le cas du Cyanoadamantane permet de trouver des combinaisons acceptables, avec des fréquences telles que le facteur de population reste sensiblement égal à 1 dans le domaine de température étudié, qui donnent des pics aux fréquences expérimentales observées, sans que cela apporte un argument définitif sur cette attribution. Des exemples de combinaisons sont montrés ci-dessous.

fréquence observée	combinaison
2222 cm^{-1}	1259 + 963 cm^{-1}
2213 cm^{-1}	1128 + 1085 cm^{-1}
2255 cm^{-1}	1319 + 936 cm^{-1}

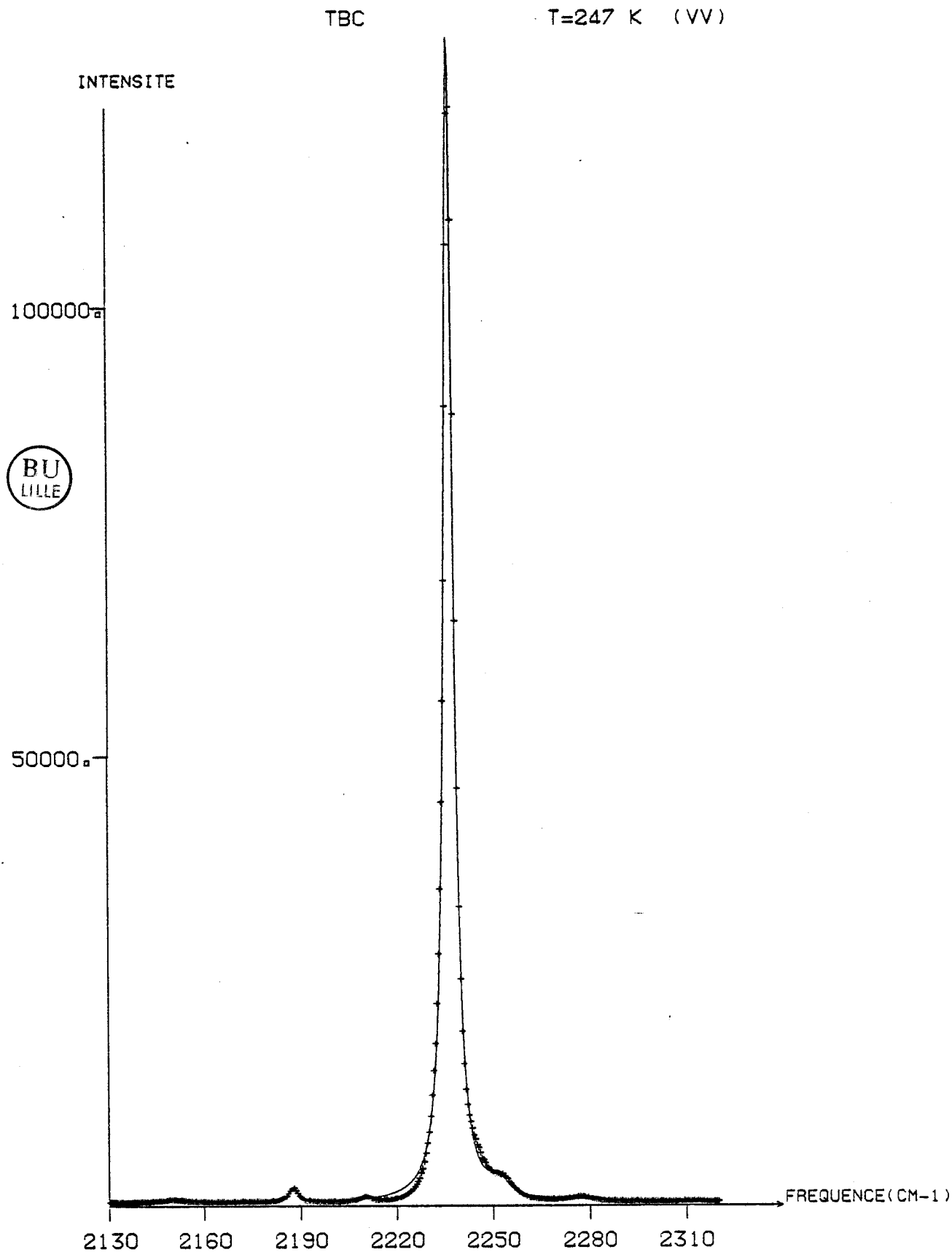


Fig. V.9 : Raie d'élargissement du CN dans le cyanure de tertiobutyl.

V.3 - ETUDE DE LA RAIE DE "BENDING" DU CN (symétrie E)

Le profil de la raie de "Bending" du CN dans la phase plastique est représenté figure V.10. On observe une raie unique dissymétrique située à environ 150 cm^{-1} . On s'attendait cependant, étant donné qu'il y a une molécule par maille et donc un seul mouvement de "Bending" à observer une lorentzienne symétrique et de largeur plus faible. De plus il est nécessaire d'introduire deux fonctions lorentziennes, dont le rapport d'intensité n'est pas très bien défini, pour ajuster cette raie par le calcul. Cette dissymétrie peut être attribuée à un effet d'ordre local, autrement dit, la structure de la bande proviendrait de la densité de fréquences de ce mouvement dans différents environnements locaux.

En général la raie observée dans une phase plastique est l'enveloppe des raies de la phase stable ordonnée basse température. Dans le cas du Cyanoadamantane la bande correspondante dans la phase monoclinique contient deux raies : une située vers 150 cm^{-1} fréquence qui n'évolue pas en température, la deuxième à une fréquence plus importante qui diminue lorsqu'on augmente la température. La figure V.11 montre l'allure de cette bande à 272 K. Ceci explique donc la largeur importante ainsi que la dissymétrie vers les hautes fréquences de la raie du "Bending" dans la phase plastique.

Dans la phase cristal vitreux la raie du "Bending" du CN présente le même profil que dans la phase plastique (figure V.12). On note cependant que la dissymétrie de la raie est plus importante et que sa largeur est constante en fonction de la température (figure V.14). Ces arguments ne permettent pas de conclure sur l'ordre local dont cette bande est rémanente. En effet, on peut noter sur la courbe montrant la variation des fréquences des deux raies observées dans la phase monoclinique (figure V.15) que le splitting augmente lorsque la température diminue. Le fait que la dissymétrie de la raie est plus importante dans la phase vitreuse que dans la phase plastique indiquerait donc, en accord avec cette variation, que la phase vitreuse est également rémanente de l'ordre local monoclinique. Cette hypothèse est cependant contredite par la variation constante de la largeur de la raie en fonction de la température dans la phase cristal vitreux.

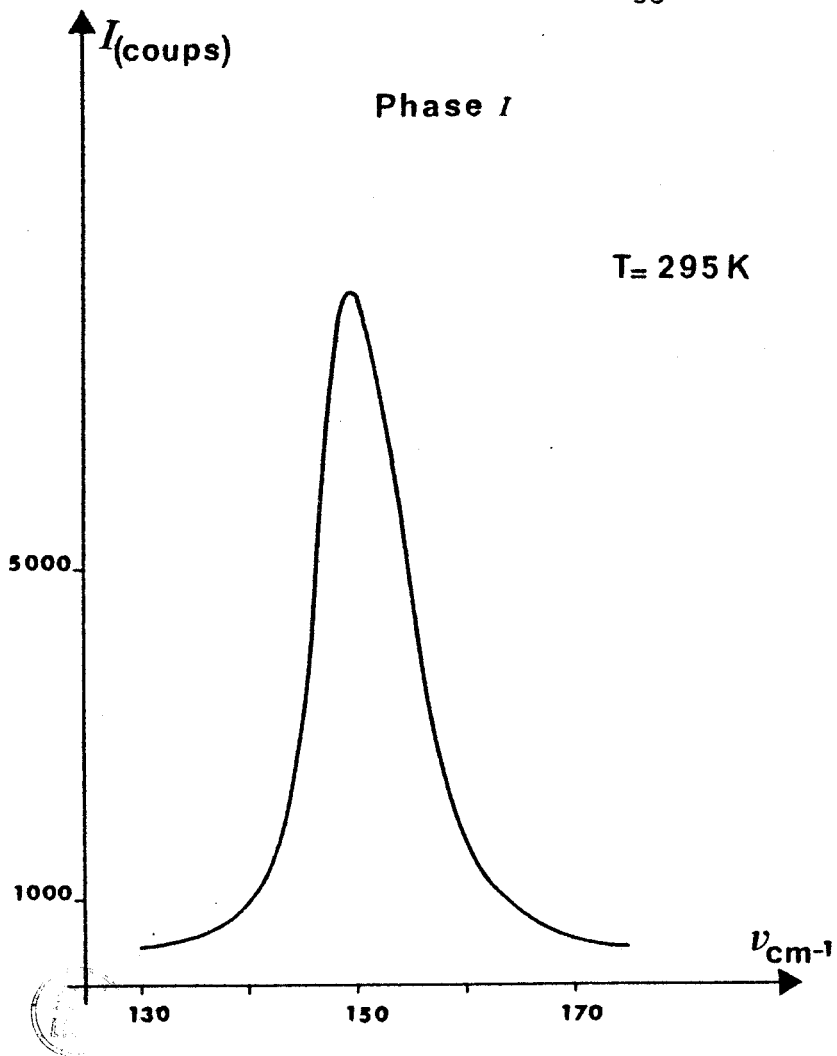


Fig. V.10 :
Raie de "Bending" du CN
dans la phase plastique.

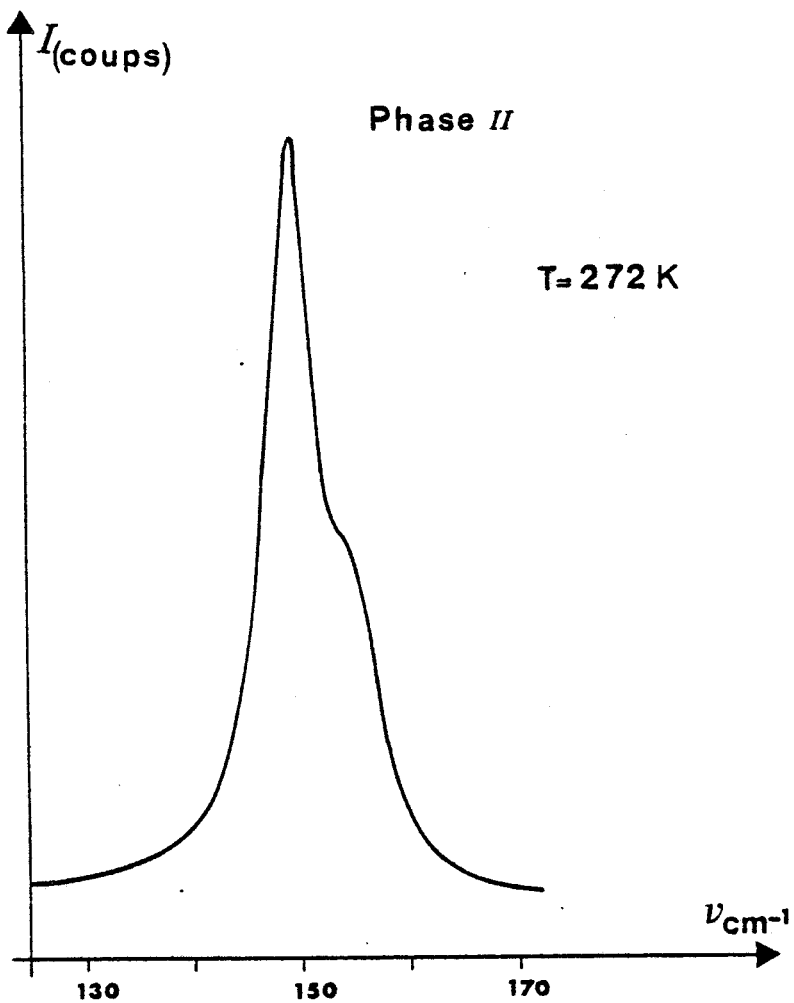


Fig. V.11 :
Phase monoclinique
d'après [21].

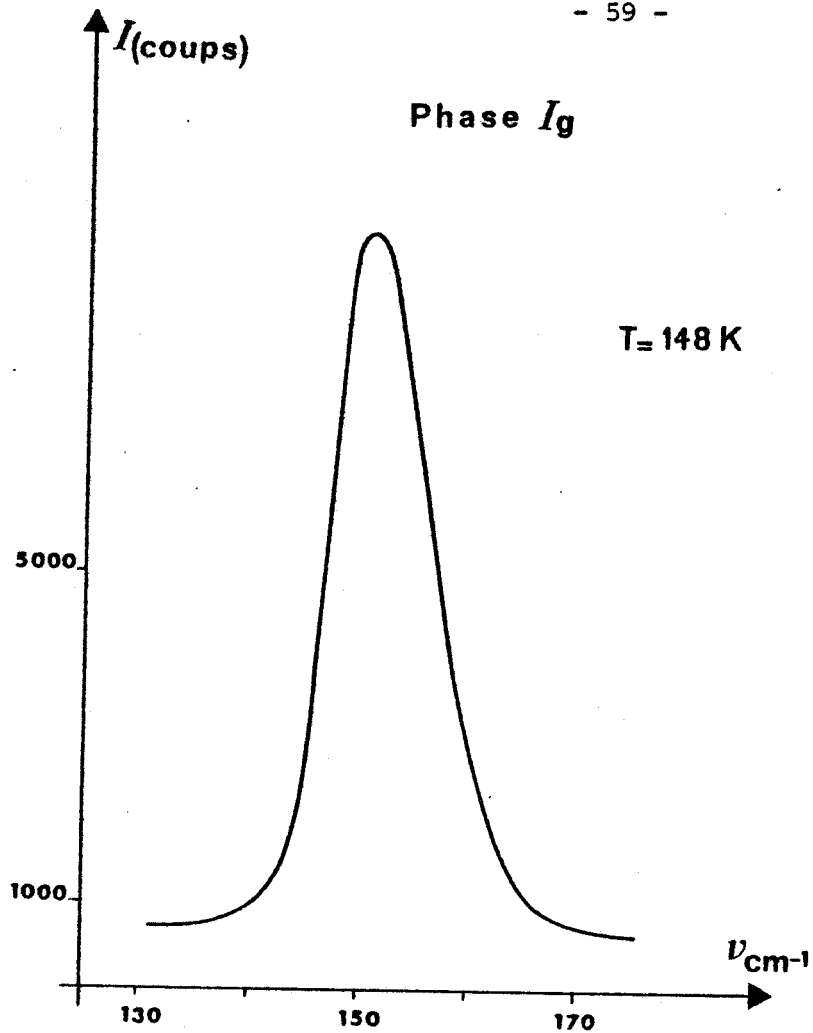


Fig. V.12 :
Raie de "Bending" du
CN dans la phase vitreuse.

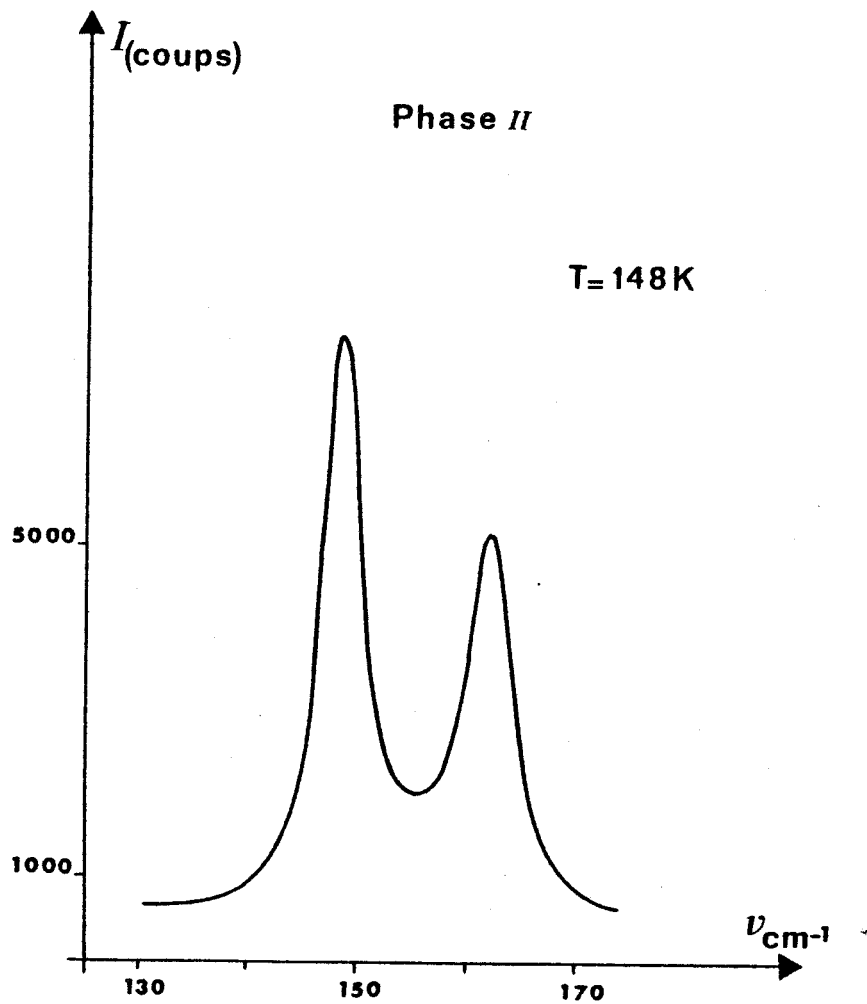


Fig. V.13 :
Phase monoclinique à
la même température
d'après [21].

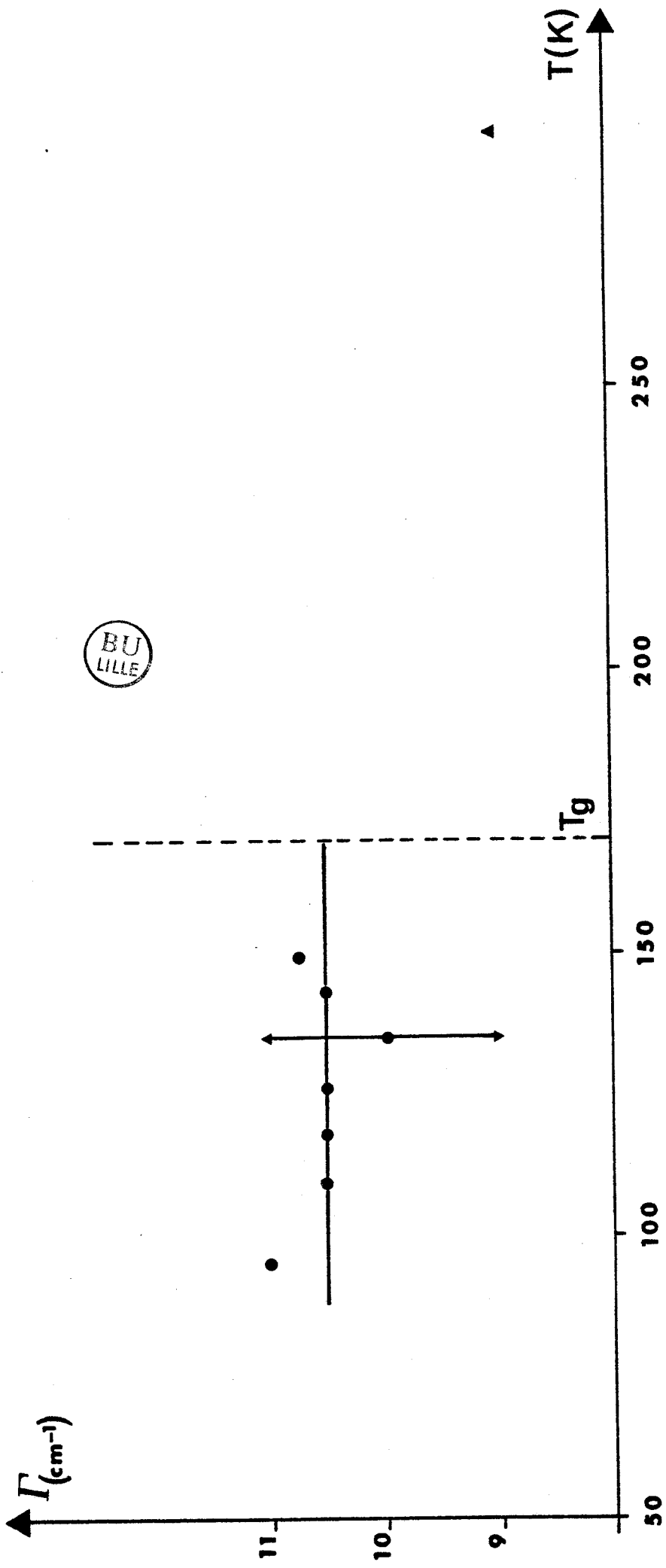


Fig. V.14 : Evolution de la largeur de la raie de "bending" en fonction de la température dans la phase vitreuse (ronds). Le triangle représente la largeur mesurée dans la phase plastique.

PHASE MONOCLINIQUE

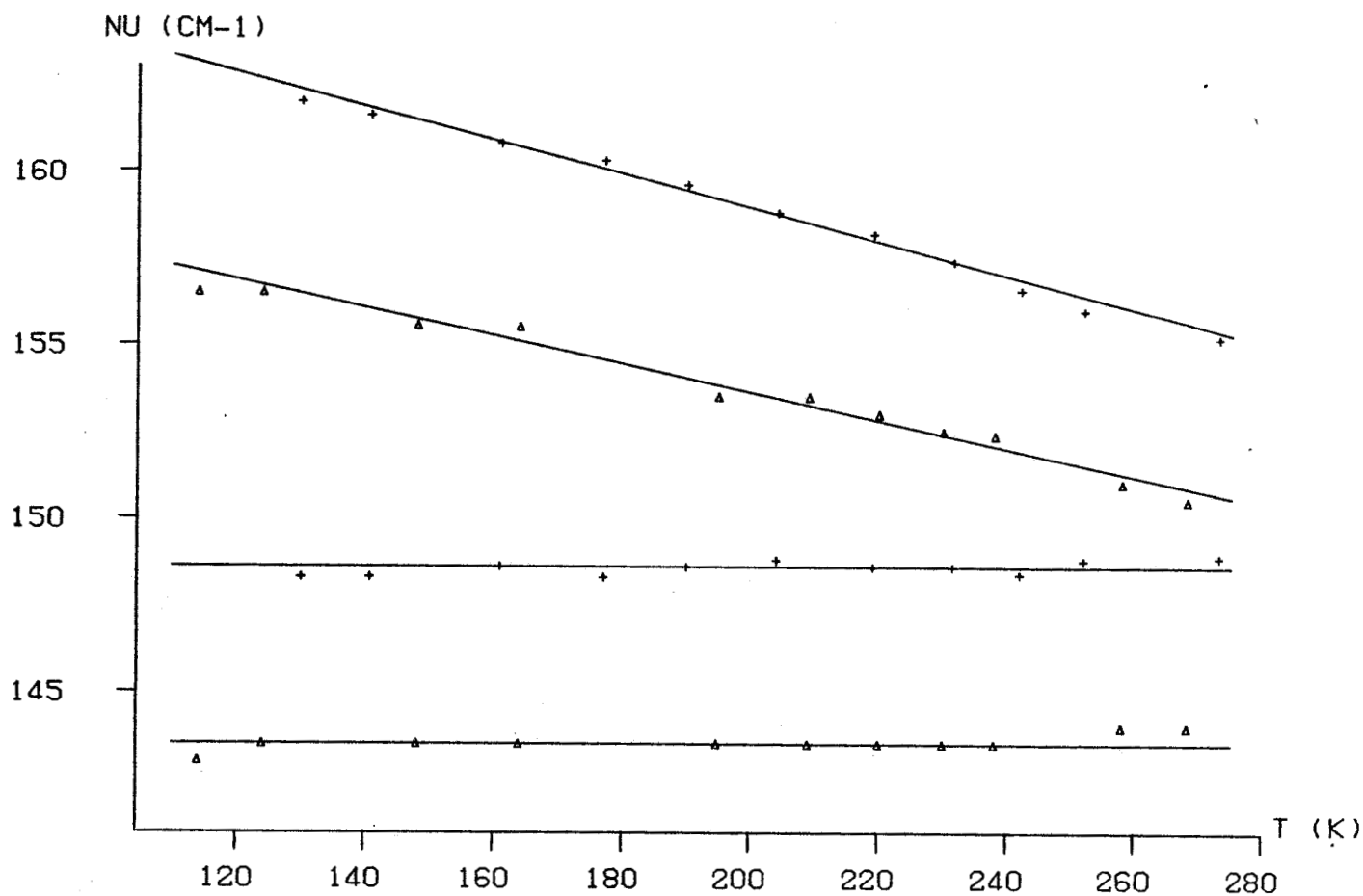


Fig. V.15 : Evolution des fréquences des deux raies "bending" du CN dans la phase monoclinique pour un composé deutérié (triangle) et pour un composé hydrogéné (croix) d'après [21].

VI Diffusion cohérente

inélastique :

les phonons acoustiques

La mesure des pentes des courbes de dispersion des phonons acoustiques suivant différentes directions de propagation permet d'avoir accès aux vitesses hypersonores correspondantes ainsi qu'aux valeurs des constantes élastiques. Cette étude a été réalisée sur la phase vitreuse du 1-Cyanoadamantane à différentes températures. Une comparaison avec des résultats d'une expérience de diffusion Brillouin de la lumière a pu être ainsi réalisée.

Le plan de diffusion utilisé $(0,1,\bar{1})$ permet l'accès aux branches de dispersion des phonons acoustiques suivantes :

- 2 branches de dispersion (L,T) pour \vec{q} le long de l'axe 4 : direction Δ
- 2 branches de dispersion (L,T₁) pour \vec{q} le long de l'axe 2 : direction Σ
- 2 branches de dispersion (L,T) pour \vec{q} le long de l'axe 3 : direction Λ

La seconde branche acoustique (T₂) le long de l'axe 2 est inactive dans ce plan.

Dans une première expérience réalisée à 107 K la totalité des branches de dispersion des modes acoustiques accessibles dans ce plan de diffusion a pu être mesurée dans toute l'étendue de la zone de Brillouin et le long des trois directions principales du cube. Dans une deuxième expérience nous nous sommes limités à la mesure des pentes de ces branches pour différentes températures :

80 K, 150 K (1° recuit), 80 K (b), 150 K (2° recuit), 80 K (c), 65 K, 45 K et 8.5 K.

Une étude complète de l'allure des courbes de dispersion sera réalisée dans le chapitre suivant. Dans ce chapitre nous analyserons la variation avec la température des vitesses des ondes acoustiques et des constantes élastiques.

VI.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des exemples typiques de groupes de neutrons pour les modes acoustiques, à la température de 107 K sont donnés figure VI.1.

L'étude de l'évolution des pentes des branches acoustiques en fonction de la température, figures VI.2 à VI.6, permet d'affirmer que le recuit

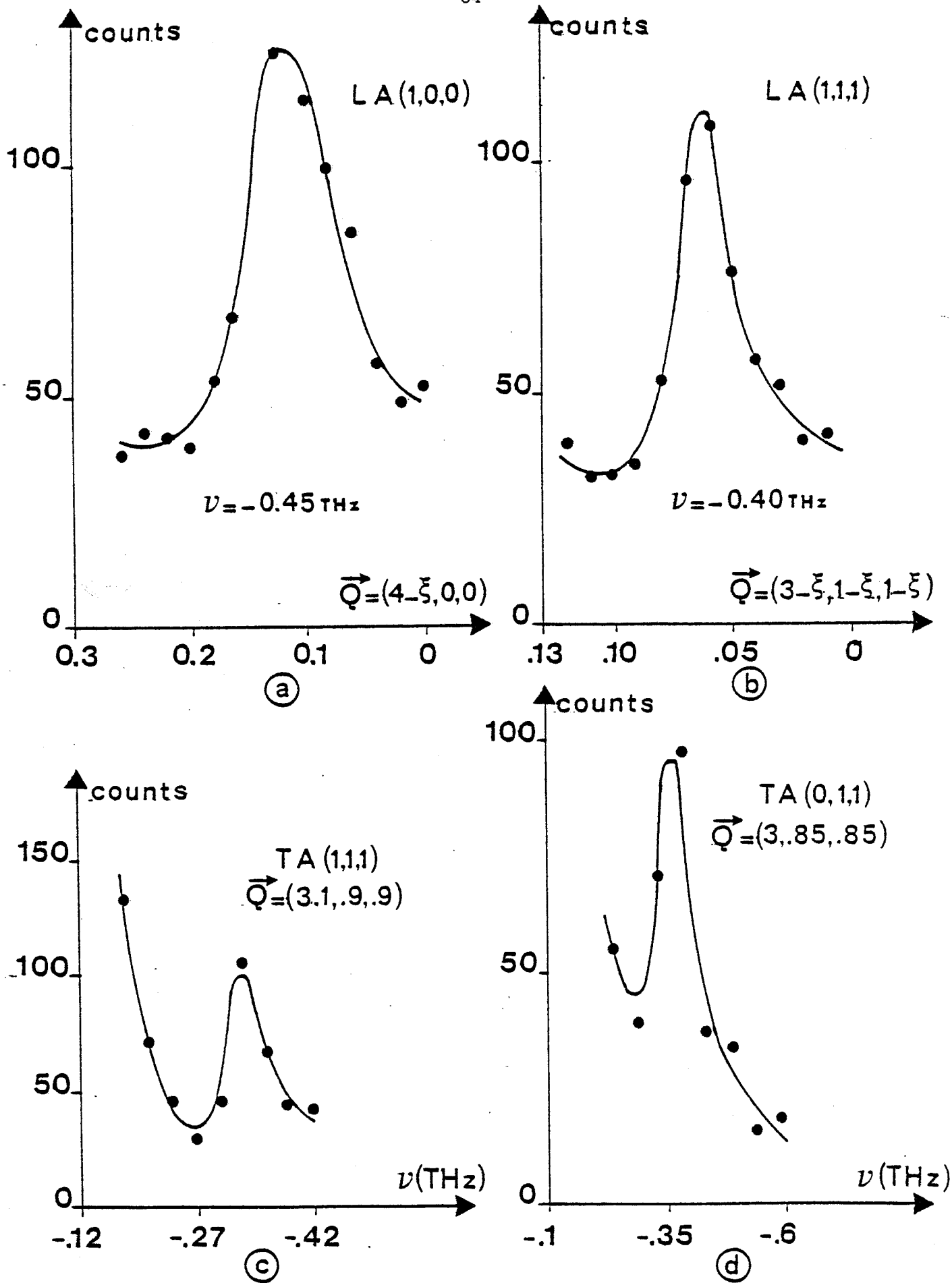


Fig. VI.1 : Exemples de groupes de neutrons pour les modes acoustiques à 107 K.

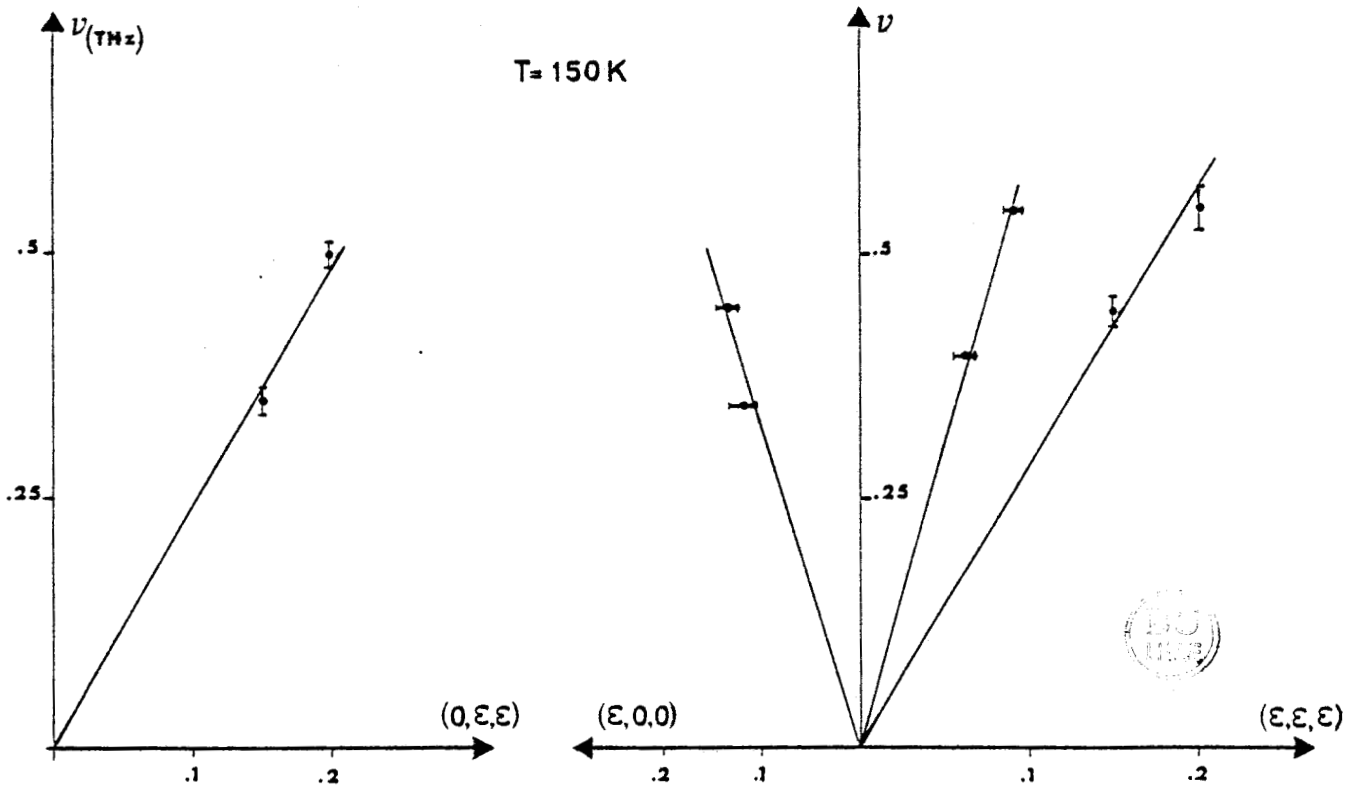


Fig. VI.2 : Pentas des branches acoustiques pour les deux expériences à 150 K.

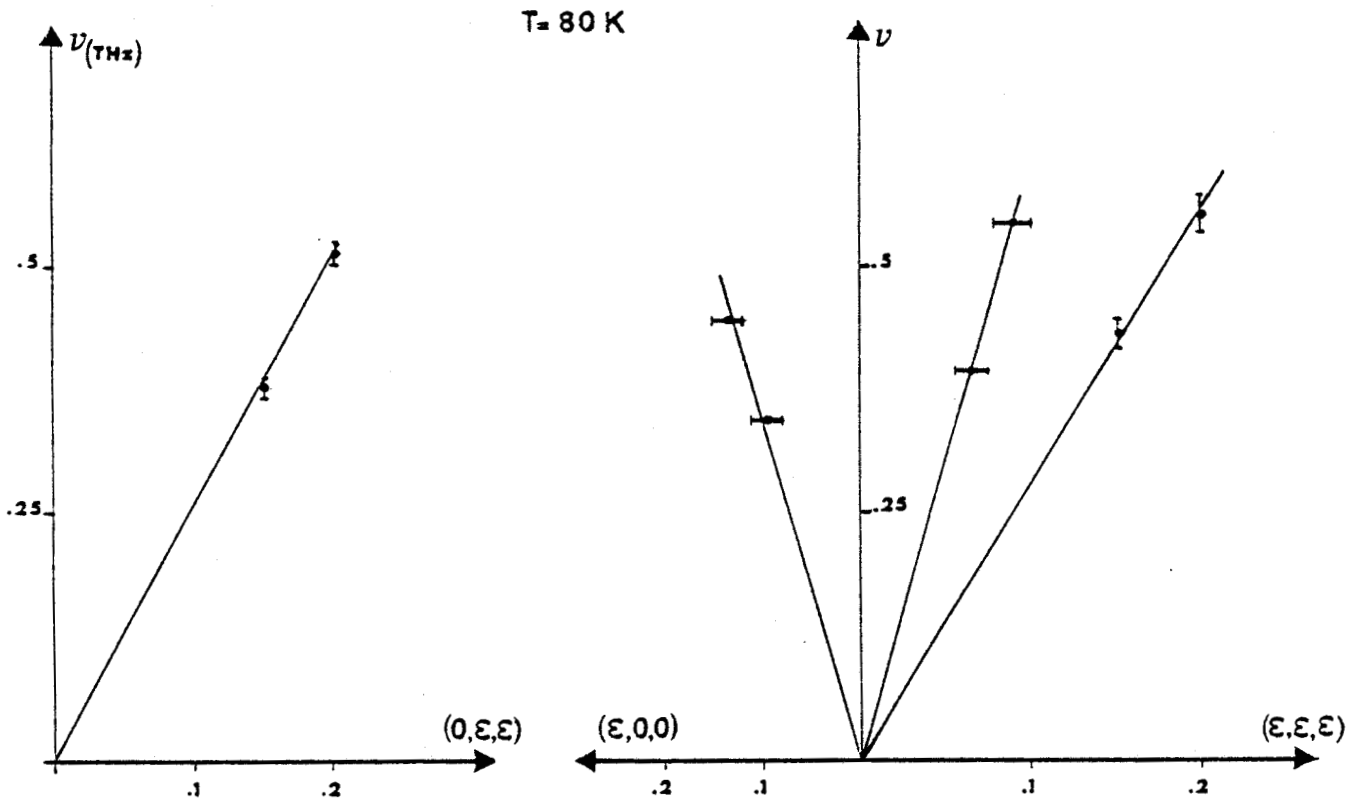


Fig. VI.3 : Pentas des branches acoustiques pour les trois expériences à 80 K.

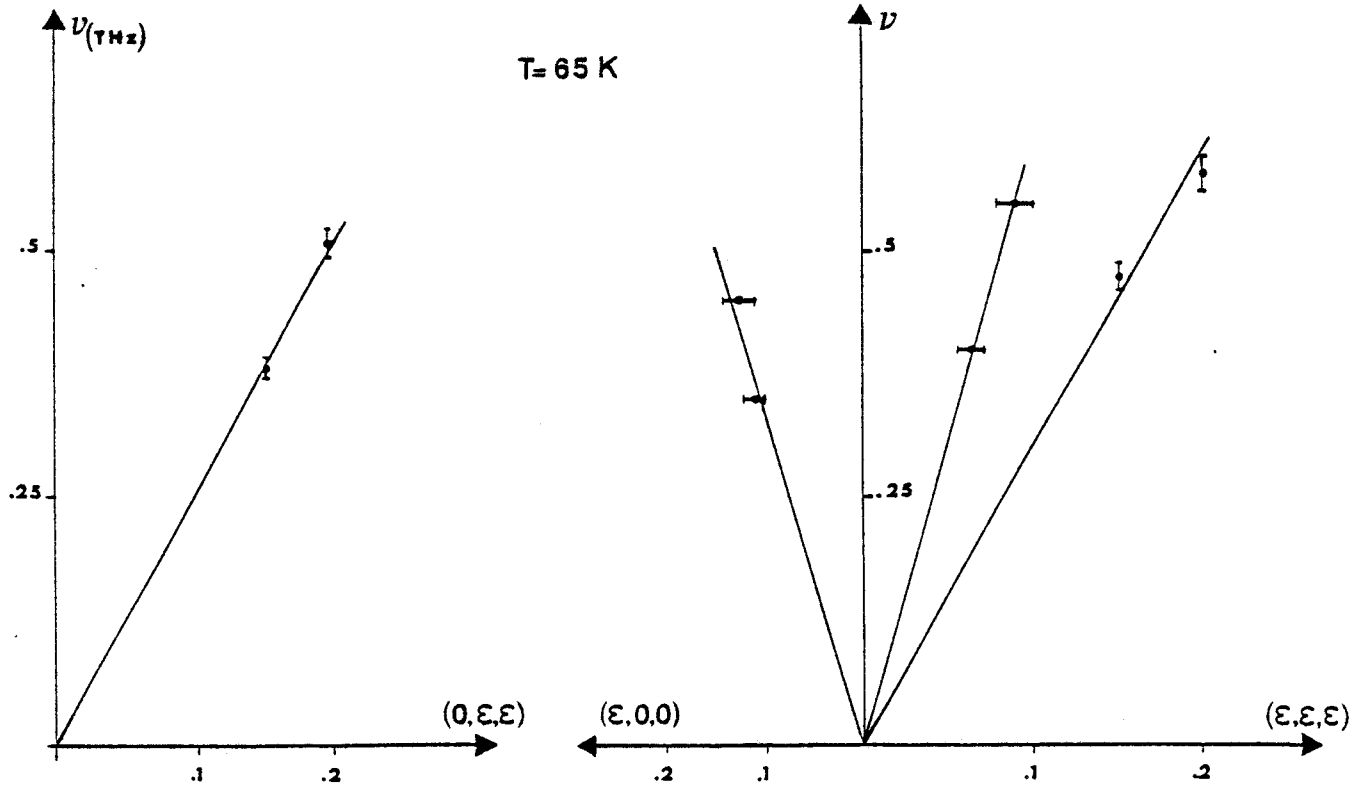


Fig. VI.4 : Pentes des branches acoustiques à 65 K.

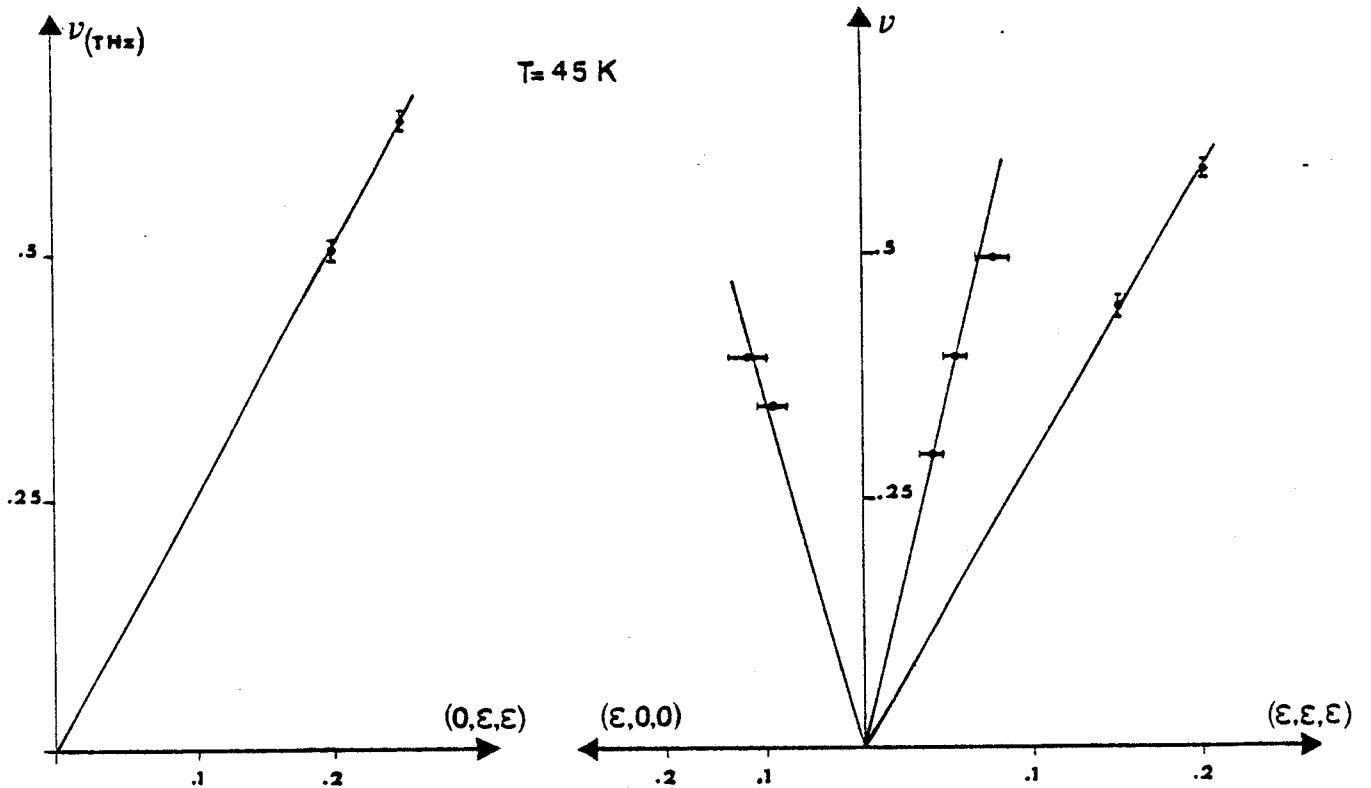


Fig. VI.5 : Pentes des branches acoustiques à 45 K.

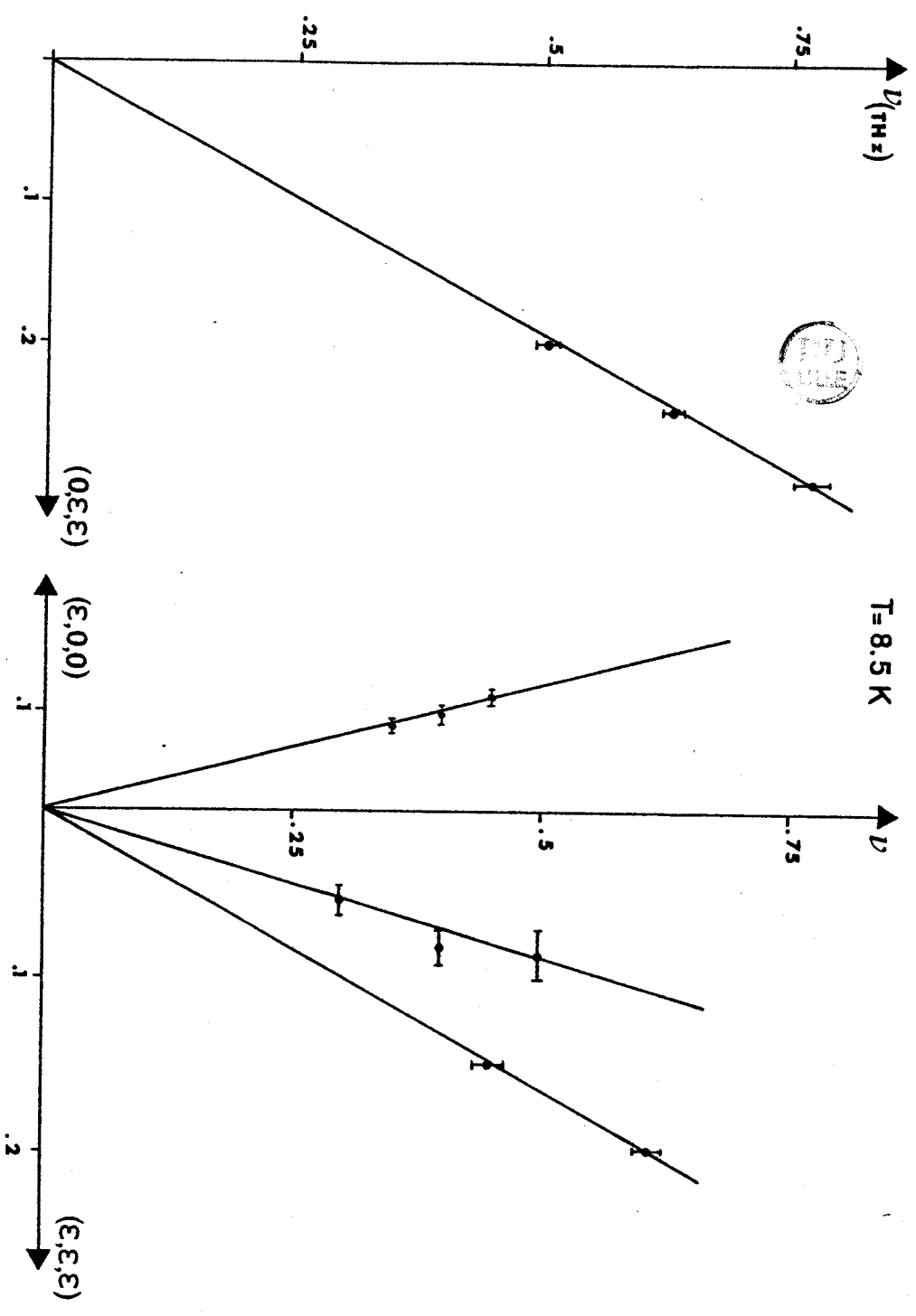


Fig. VI.6 : Pentas des branches acoustiques à 8.5 K.

effectué à 150 K n'introduit pas de variations sensibles. Ceci peut être vérifié sur les courbes montrant l'évolution des vitesses des ondes acoustiques, obtenues à partir des pentes des courbes de dispersion par la relation $v = v \left| \vec{q} \right|$. En effet les trois points correspondant aux trois expériences à 80 K ou les deux points à 150 K sont continus à l'intérieur des barres d'erreurs. Nous avons donc reporté, pour ces températures le point moyen (figures VI.7 et VI.8). Compte-tenu de l'incertitude sur ces mesures, nous pouvons considérer que $v_T(1,1,0)$ et $v_L(1,1,1)$ sont constantes dans la phase vitreuse : $v_T(1,1,0) = 1740(40)$ m/s et $v_L(1,1,1) = 3500(150)$ m/s. $v_L(1,0,0)$ et $v_T(1,1,1)$ semblent décroître lorsque la température augmente avec pour $v_L(1,0,0)$ un point anormalement haut pour la température la plus basse : 8.5 K.

VI.2 - DISCUSSION

Des mesures de diffusion Brillouin ont été effectuées, en collaboration avec le Laboratoire de R. VACHER à Montpellier sur la phase cristal vitreux du Cyanoadamantane [22]. Ces expériences nous permettent de comparer les valeurs de $v_L(1,0,0)$ obtenues par diffusion neutronique et diffusion Brillouin. Sur la figure VI.7 (a) montrant la variation de $v_L(1,0,0)$ en fonction de la température sont reportées les valeurs mesurées en Brillouin v^B ainsi que les valeurs mesurées en diffusion neutronique corrigées du rapport isotopique soit $v^N \times \left(\frac{\rho_D}{\rho_H} \right)^{1/2}$ ou ρ_H et ρ_D sont les masses volumiques respectivement du produit hydrogéné et du produit deutérié. On peut noter que si ces courbes sont parallèles dans l'intervalle de température [80,150], leur écart est important, de l'ordre de 10 %.

Le Cyanoadamantane étant un cristal cubique, seules les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont indépendantes et non nulles. On montre [23] qu'elles sont reliées aux vitesses des ondes acoustiques par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \rho v_L^2(1,0,0) &= C_{11} \\ \rho v_T^2(1,1,0) &= C_{44} \\ \rho v_L^2(1,1,1) &= \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44}) \\ \rho v_T^2(1,1,1) &= \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \end{aligned}$$

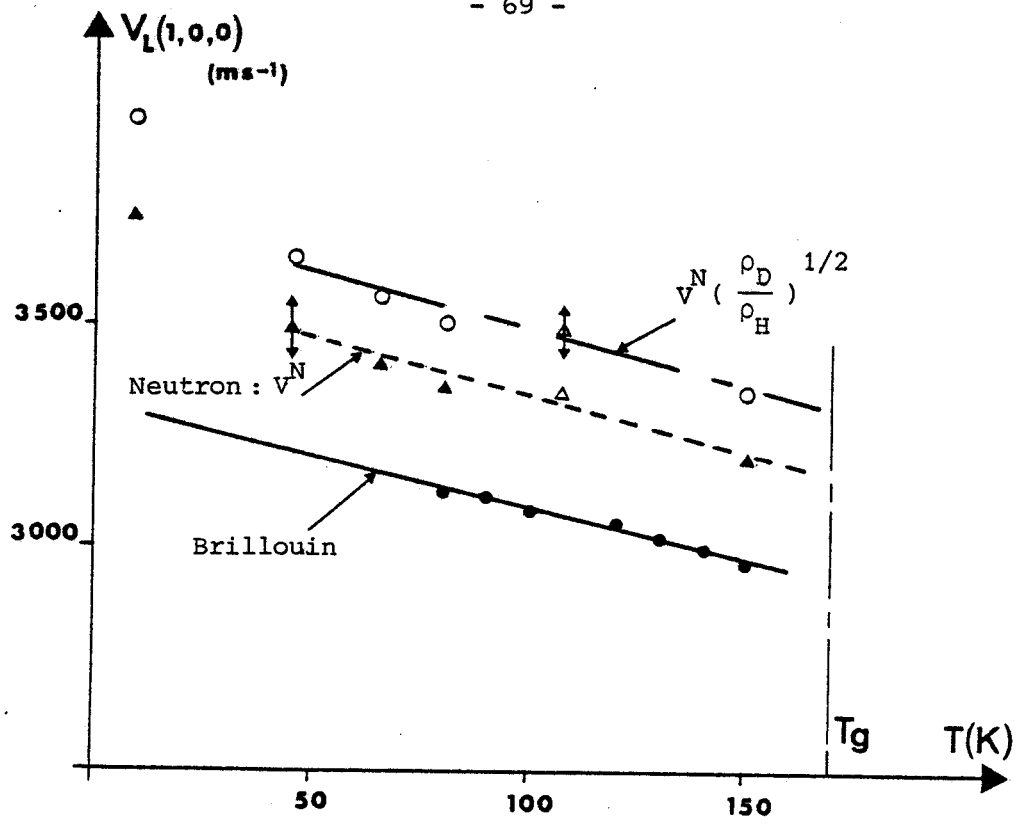


Fig. VI.7.a : Variation de $V_L(1,0,0)$ Brillouin, neutron et neutron corrigé du rapport isotopique.

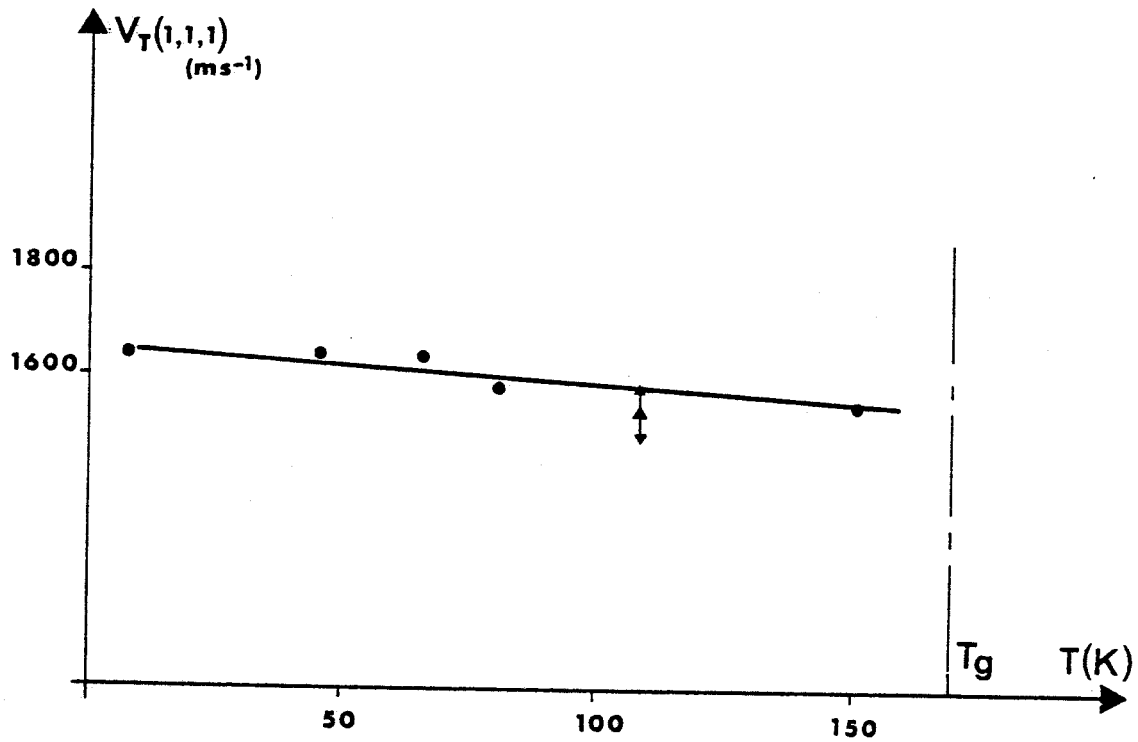


Fig. VI.7.b. : Variation de $V_T(1,1,1)$ en fonction de la température.

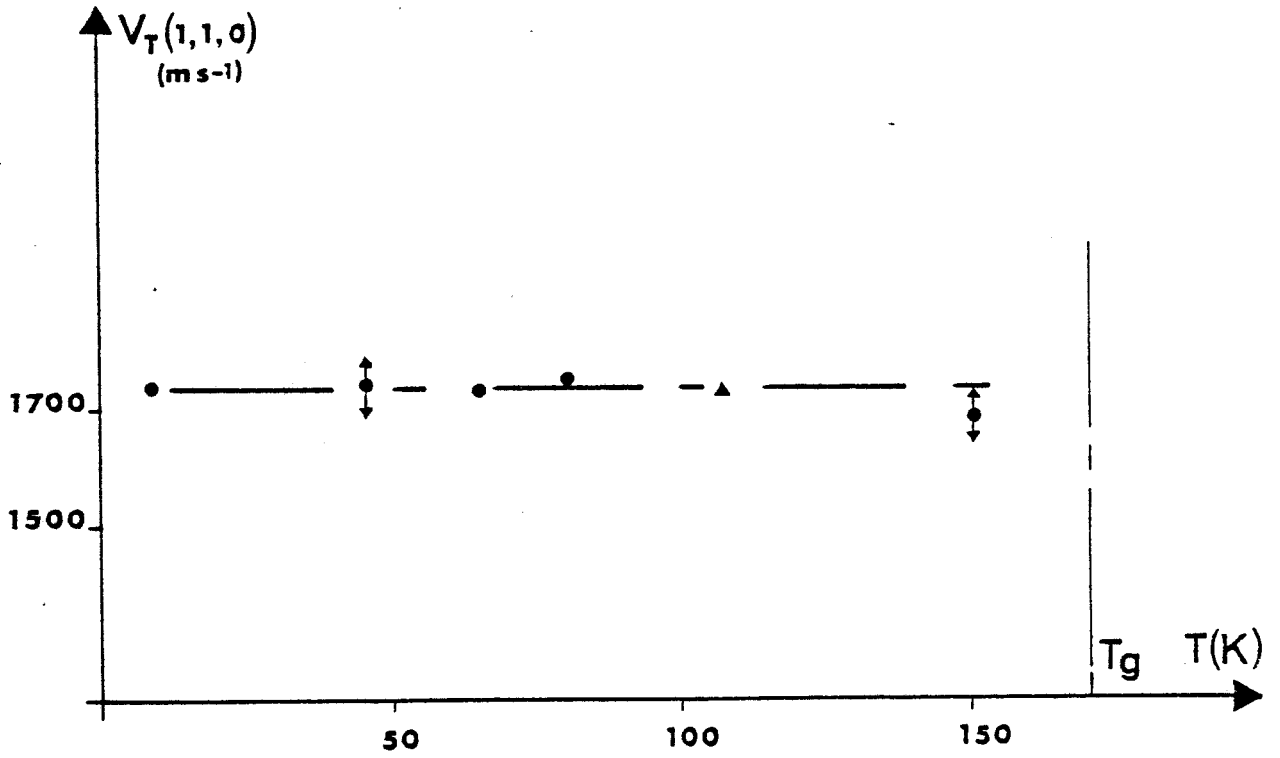


Fig. VI.8.a : Variation de $V_T(1,1,0)$ en fonction de la température.

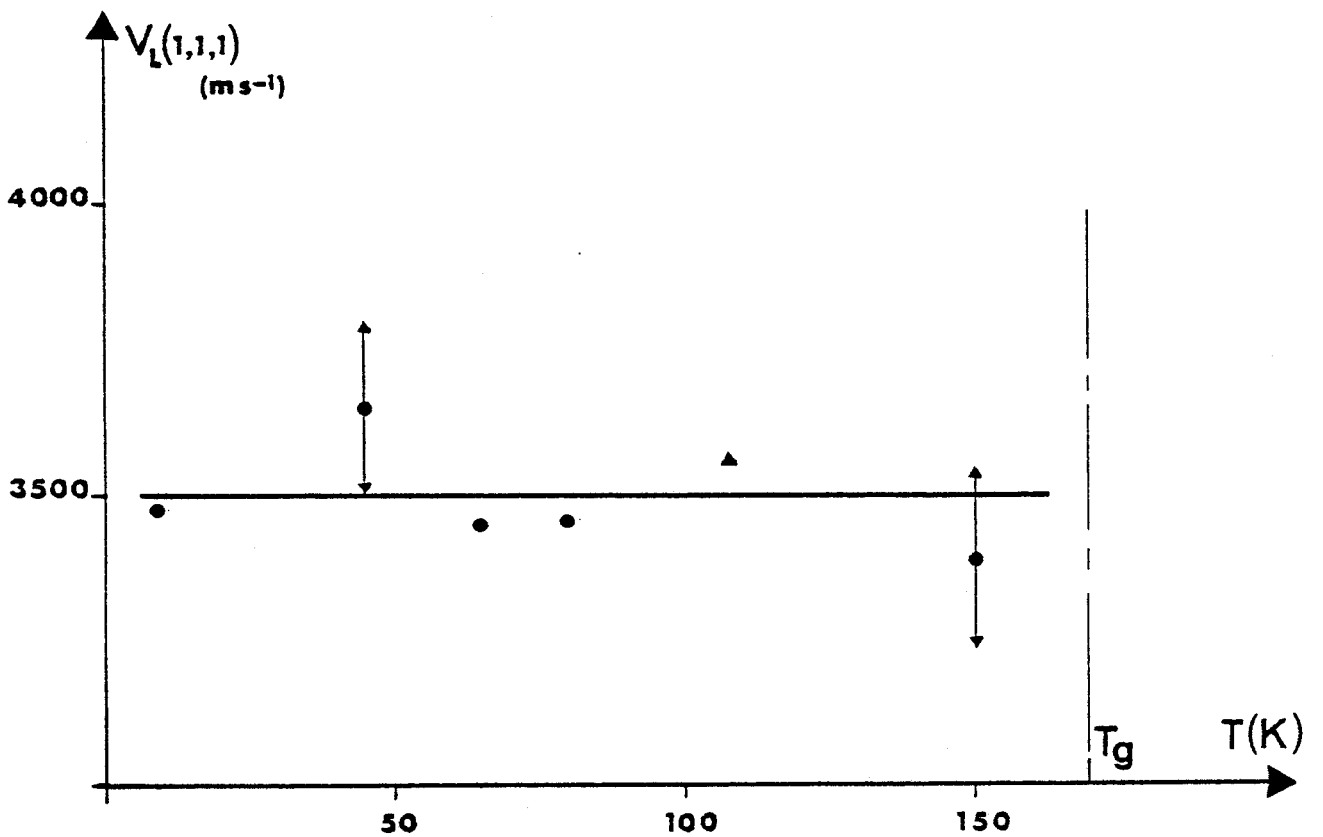


Fig. VI.8.b : Variation de $V_L(1,1,1)$ en fonction de la température.

On obtient $C_{44} = 4.0 (.1) \times 10^9 \text{ N/m}^2$
 $C_{12} = 8.9 (.2) \times 10^9 \text{ N/m}^2$

Ces deux valeurs étant pratiquement constantes dans l'intervalle de température [85,150]. Seule C_{11} montre une variation notable en fonction de la température. Cette variation est tracée figure VI.9. Sur cette courbe est également reportée la variation de C_{11} obtenue par diffusion Brillouin. On note d'une part la valeur anormalement haute du point à 8.5 K ainsi qu'un écart constant entre les deux types de mesures, de l'ordre de 25 %.

Nous pouvons également comparer ces résultats à ceux obtenus sur la phase plastique du Cyanoadamantane. Le tableau suivant reporte les valeurs des constantes élastiques de la phase vitreuse à $T = 107 \text{ K}$ et de la phase plastique à $T = 295 \text{ K}$.

$C_{ij} \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$	Phase vitreuse	Phase plastique
C_{11}	14.6	11.2
C_{44}	4.0	2.6
C_{12}	8.8	7.0

On note un accroissement de l'ordre de 30 % pour les constantes élastiques diagonales C_{11} et C_{44} entre la phase plastique et la phase vitreuse. Cet accroissement de 30 % lorsque la température est diminuée de 186 K semble être une variation normale pour les cristaux plastiques. Une telle variation a par exemple été observée pour l'adamantane dans sa phase plastique [24].

Concernant l'écart observé sur les constantes élastiques mesurées par diffusion neutronique et diffusion Brillouin, on peut également rappeler le résultat obtenu pour la phase plastique. Dans cette phase on obtient également un écart de 30 % entre les deux types de mesures. Une telle dépendance en fréquence (de l'ordre de THz pour la diffusion neutronique, du GHz pour la diffusion Brillouin) ayant déjà été observée dans l'adamantane et les temps de relaxation de la rotation uniaxiale étant comparables, il a été avancé que le processus donnant lieu à cette dispersion est de même nature dans les deux matériaux, c'est-à-dire un couplage entre les phonons et la rotation uniaxiale.

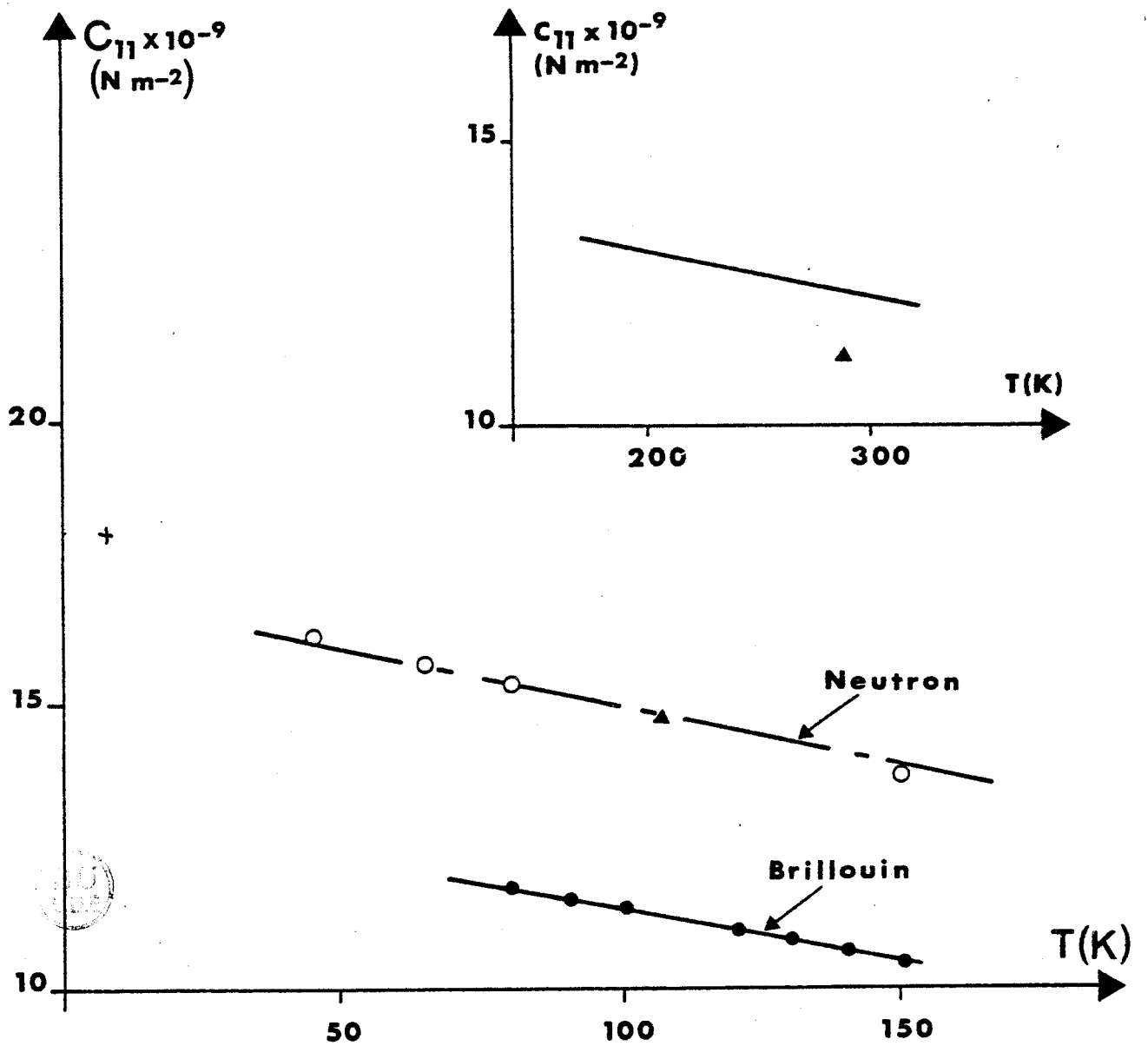


Fig. VI.9 : Variation de la constante élastique C_{11} mesurée par diffusion des neutrons et par diffusion Brillouin. En encart le prolongement des mesures dans la phase vitreuse comparé au point mesuré dans la phase plastique.

Dans l'hypothèse d'un couplage entre l'onde acoustique et un rotateur de temps de relaxation τ on obtient pour la constante élastique une loi de la forme [25] :

$$C = C_0 + (C_\infty - C_0) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Dans le cas de la phase plastique les expériences de diffusion Brillouin ont été effectuées à $\omega = 16$ GHz. Utilisant les valeurs des temps de relaxation déduits d'une expérience de diffusion incohérente neutronique ($\tau = 3.54 \times 10^{-13} \exp(1000/T)$ s) il est possible de visualiser l'allure de la variation de la constante élastique en fonction de la température (figure VI.10(a)). On obtient le régime de résonance $\omega\tau = 1$ pour une température de 190 K. Si l'on veut tenir compte du durcissement thermique on obtient la figure VI.10(b). Cette figure permet de comprendre l'écart entre les mesures neutroniques et Brillouin à la température ambiante mais nous montre qu'en supposant une phase unique, les deux expériences devraient conduire à une même mesure de la constante élastique à basse température.

Dans l'hypothèse d'un couplage phonon-rotateur, l'écart entre les mesures Brillouin et neutronique ne peut s'expliquer que par l'existence d'une excitation très rapide ($\tau \sim 10^{11} \text{ Hz}$) à toute température. Une telle excitation n'existant pas dans le cyanoadamantane, il semble que cette hypothèse doive être écartée.

Les conditions de trempe pour les deux expériences de diffusion neutronique et pour l'expérience de diffusion Brillouin étant comparables on peut également rejeter l'hypothèse d'un effet du traitement thermique.

Nous devons toutefois insister sur le fait que les expériences de diffusion cohérente des neutrons étant effectuées sur un cristal deutérié alors que les expériences de diffusion Brillouin de la lumière sont effectuées sur un cristal hydrogéné, l'écart mesuré sur les constantes élastiques pourrait avoir son origine dans un effet de champ cristallin. Le parallélisme des courbes C_{11} Brillouin et C_{11} neutron apporte un argument "fort" à cette explication. Toutefois, la mise en évidence d'un écart aussi important entre les composés hydrogéné et deutérié est surprenante. Un tel écart lors d'une substitution isotopique n'a été observé que dans le cas de composés contenant

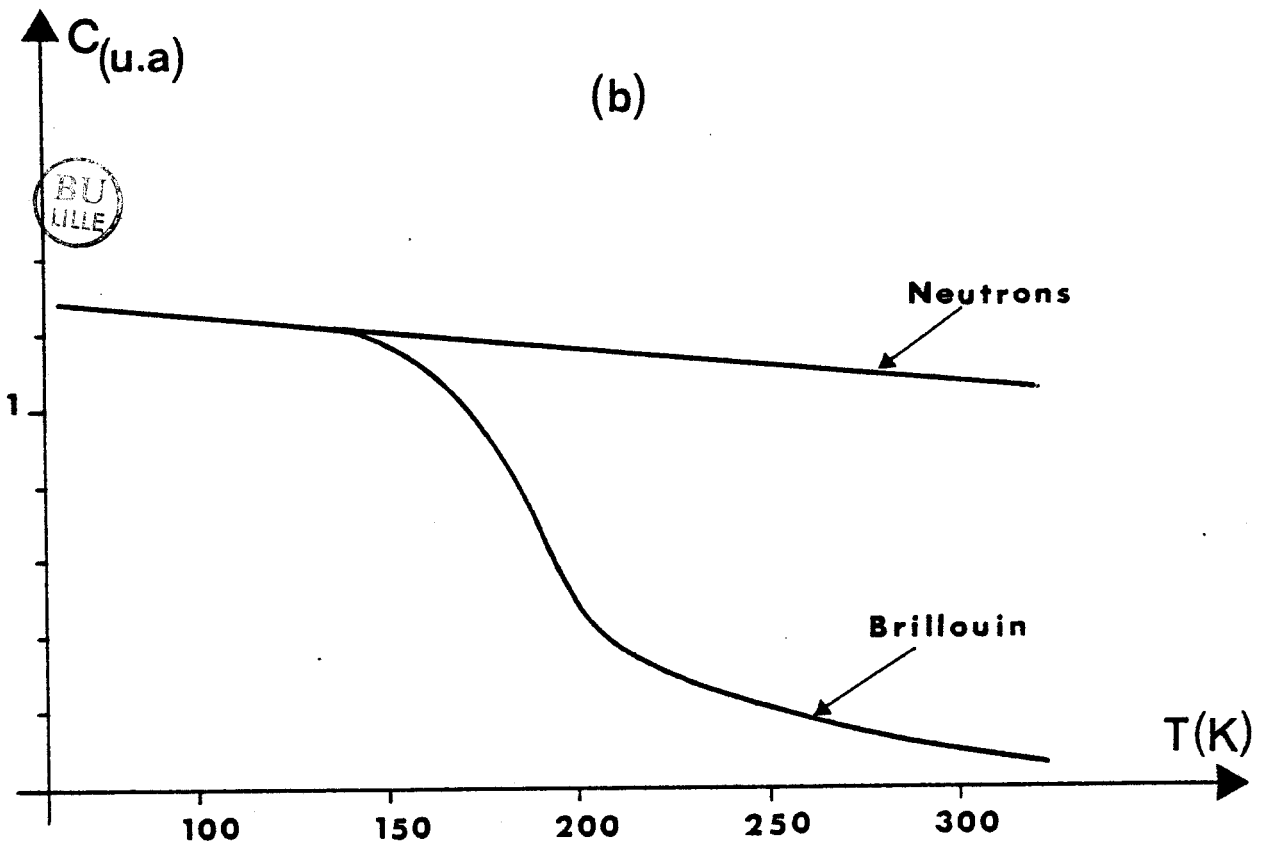
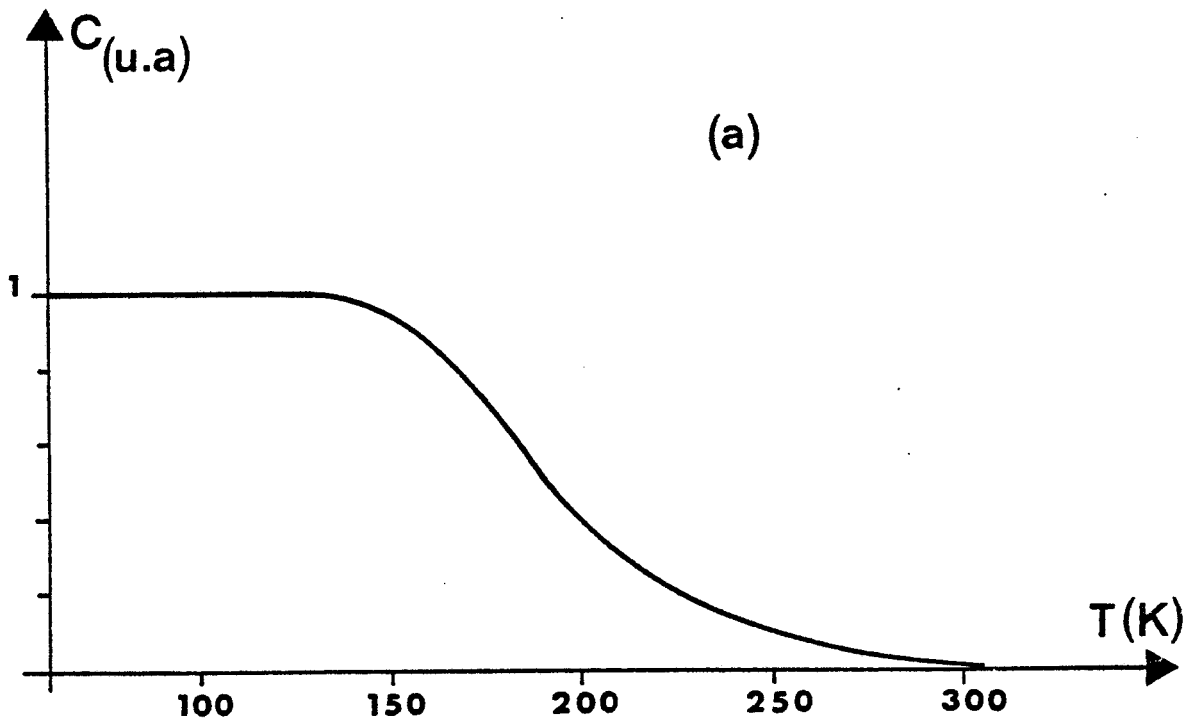


Fig. VI.10 : Evolution de la constante élastique dans l'hypothèse d'un couplage phonon-rotateur. (b) en tenant compte du durcissement thermique.

des liaisons hydrogène. L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'avancer une explication satisfaisante sur ce point.

Comme en Brillouin le point mesuré dans la phase plastique par diffusion neutronique est légèrement en-dessous de l'extrapolation des mesures de la phase vitreuse ce qui confirme l'identité des comportements observés par les deux types de mesure. En diffusion Brillouin c'est l'amollissement avec la température de C_{11} quand on approche la transition $I \rightarrow II$ qui permet à l'extrapolation des points mesurés dans la phase vitreuse d'être supérieure aux valeurs mesurées dans la phase plastique [22] : Cet effet est attribué à la mise en ordre progressive d'un arrangement antiferroélectrique des dipôles.

Pour conclure la description des courbes de dispersion acoustiques il faut également relever le comportement anormal de $v_L(1,0,0)$ et de C_{11} à 8.5 K. De plus, alors qu'on s'attendait à ce que, du fait de l'abaissement de température, les phonons se dessinent mieux, il a été difficile de les extraire. La figure VI.11 illustre ceci sur un balayage en énergie pour $\vec{Q} = (3.15, -.85, -.85)$ en comparant l'allure d'un phonon aux températures de 45 et 8.5 K.

Il nous paraît souhaitable d'effectuer une expérience de diffusion cohérente neutronique aux très basses températures afin de préciser cet aspect et éventuellement le relier au modèle du système à deux niveaux évoqué dans le chapitre II et mis en évidence par diffusion Brillouin aux basses températures.

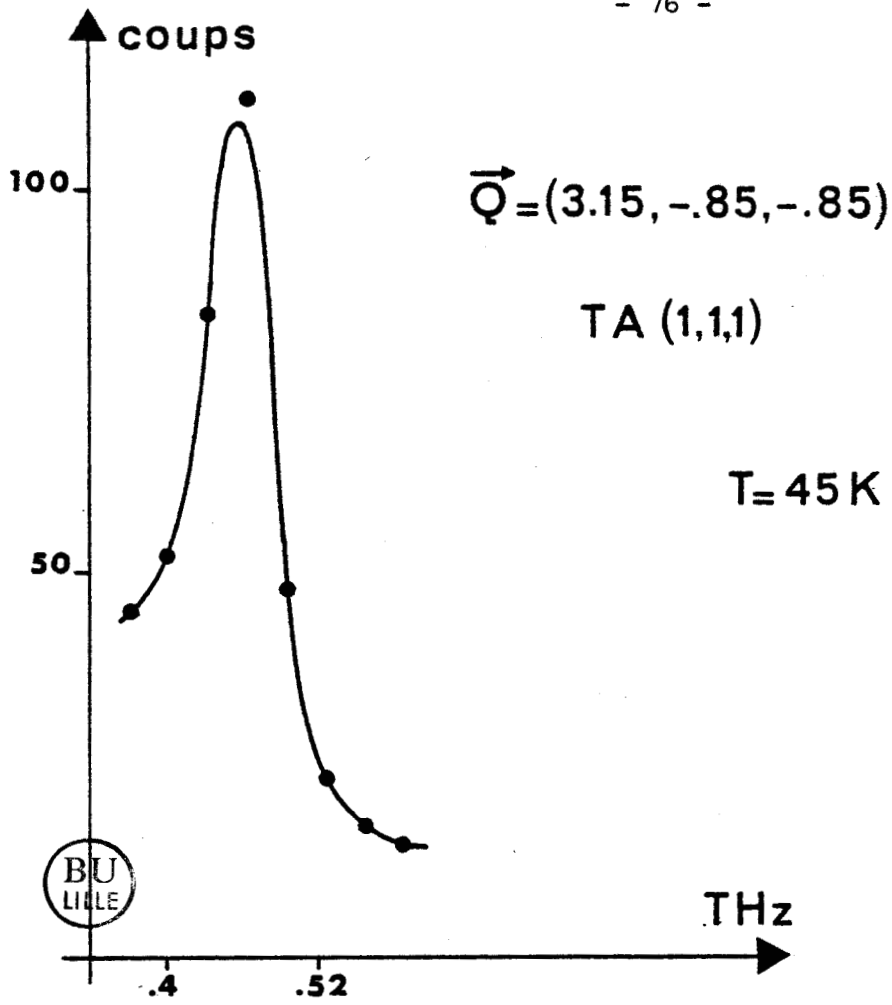
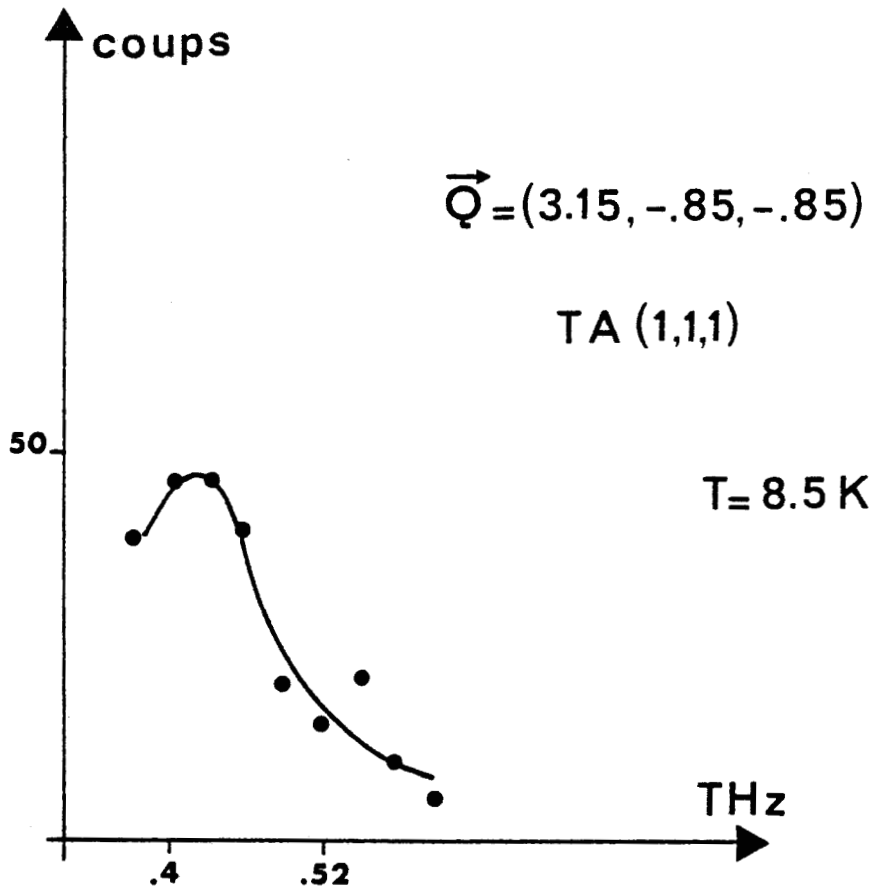


Fig. V.11 : Comparaison d'un balayage en énergie à 45 et 8.5 K.



VII Les courbes
de dispersion
de fréquence

La description, par un modèle de calcul basé sur un potentiel d'interaction intermoléculaire, de la dynamique d'une phase à désordre orientationnel est un problème qui n'a été résolu que dans des cas relativement simples : par exemple dans le cas d'un modèle de réorientation de type Ising dans lequel les interactions dues à l'ordre peuvent être considérées comme une perturbation faible ($\text{ND}_4 \text{Cl}$, $\text{ND}_4 \text{Br}$ [26]).

Dans notre cas, ces hypothèses ne sont pas réalisées (interactions d'origine stérique) et l'examen réel de la dynamique nécessite en fait de prendre en compte les différents environnements possibles d'une molécule et les interactions des molécules en réorientation. Dans ce sens une analyse par simulation de la dynamique sur ordinateur semble bien adaptée. Dans un premier temps nous avons donc choisi de décrire la dynamique de la molécule moyenne dans un réseau cubique à faces centrées et essayé d'interpréter qualitativement les écarts à cette dynamique moyenne.

VII.1 - DESCRIPTION

Nous avons, en plus des six modes acoustiques décrits précédemment, observé une libration bien définie, de largeur un peu plus importante que la résolution expérimentale. Cette libration, qui a été obtenue pour des vecteurs de diffusion importants tels que $(0, Q, Q)$ et $(Q, 0, 0)$ est une libration transverse (le caractère longitudinal ou transverse d'une libration se rapporte à la direction du vecteur de rotation des molécules par rapport au vecteur d'onde). Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la description de cette libration. Il faut cependant noter qu'entre $\vec{Q} = (0, 5.4, 5.4)$ et $(0, 5.2, 5.2)$, le mode acoustique transverse, normalement inactif pour ces vecteurs de diffusion, apparaît. De même, pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} pour lesquels le mode transverse acoustique est intense, tel que $(3, 1, 1)$ apparaît la libration. Ceci peut s'expliquer, en accord avec des considérations de symétrie, par un couplage important entre le mode transverse acoustique et la libration transverse.

La figure VII.1 permet la comparaison entre les courbes de dispersion expérimentales de la phase vitreuse à 107 K et de la phase plastique à 295 K.

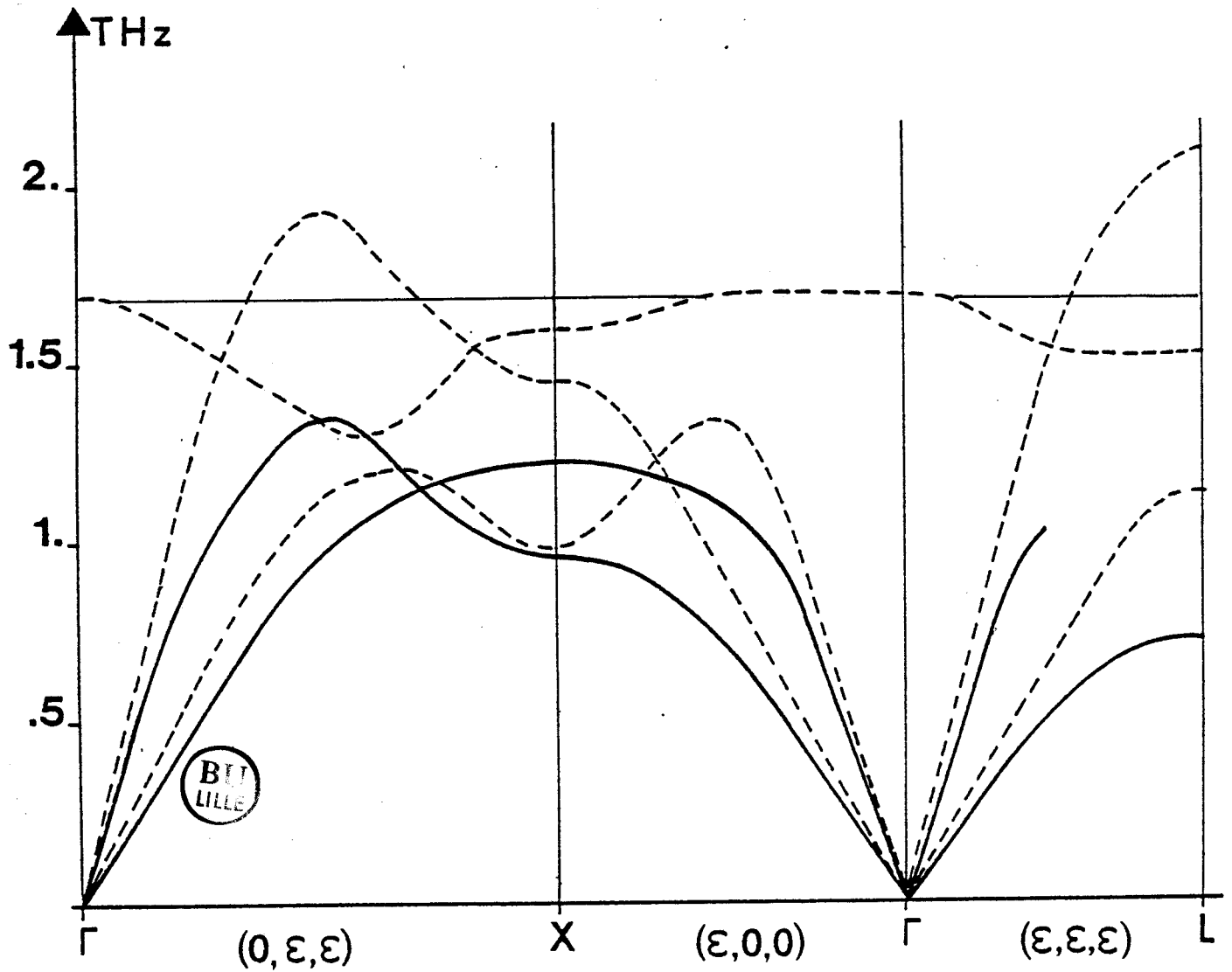


Fig. VII.1 : Comparaison entre les courbes de dispersion expérimentales de la phase vitreuse à 107 K (en pointillé) et de la phase plastique (en trait plein).

On note, d'une part, une différence importante de la forme des branches longitudinales acoustiques suivant $(1,0,0)$: LA $(1,0,0)$ et transverse acoustique suivant $(0,1,1)$: TA₁ $(0,1,1)$. Ces deux branches passent, dans la phase vitreuse, par un maximum ce qui entraîne un amollissement de la fréquence correspondante au point X ; soit 1.0 THz dans la phase vitreuse contre 1.35 THz dans la phase plastique.

D'autre part, contrairement à la phase plastique, la libration transverse, mesurée le long des trois directions de plus haute symétrie du système cubique, présente une dispersion importante, particulièrement le long de l'axe d'ordre 2.

Nous allons tenter, comme cela avait été fait dans la phase plastique, d'expliquer l'allure des courbes de dispersion de fréquences de la phase vitreuse à l'aide du modèle phénoménologique de Born Von Karman.

VII.2 - LE MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Ce modèle a rapport à la dynamique d'une molécule moyenne de cyano-adamantane (prenant en compte toutes les orientations possibles imposées par la symétrie moyenne d'un réseau cubique à faces centrées).

Un modèle de dynamique de Born Von Karmann pour des molécules rigides a été employé. Il impose comme point de départ :

(i) l'hypothèse des molécules rigides ; c'est-à-dire que les vibrations internes et externes sont découplées ;

(ii) le calcul de la dynamique est effectué dans le cadre de l'approximation harmonique c'est-à-dire en limitant à l'ordre deux le développement de l'énergie potentielle du cristal.

Une simplification supplémentaire est obtenue dans ce cas ; les équations des mouvements moléculaires dans le cristal s'écrivant dans un système d'axes parallèles aux axes principaux d'inertie de la molécule (molécule moyenne isotrope).

L'atome l de molécule j de la maille n est caractérisé par sa position d'équilibre $\vec{X}(nj1)$:

$$\vec{X}(nj1) = \vec{X}(n) + \vec{X}(j) + \vec{X}(l)$$

où $\vec{X}(1)$ est la position de l'atome 1 par rapport au centre de gravité de la molécule j, $\vec{X}(j)$ la position de la molécule j par rapport à l'origine de la maille n et $\vec{X}(n)$ la position de la maille n.

Dans l'hypothèse de rotations de faibles amplitudes le déplacement $\vec{u}(nj1)$ de l'atome correspondant par rapport à sa position d'équilibre est :

$$\vec{u}(nj1) = \vec{u}^T(nj) + \vec{A}(j1) \vec{u}^R(nj)$$

où $\vec{u}^T(nj)$ et $\vec{u}^R(nj)$ sont les déplacements en translation et en rotation de (nj) et $\vec{A}(j1)$ un tenseur de rang trois :

$$A_{\alpha\beta} (j1) = \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} X_{\gamma}(1)$$

où $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ sont les éléments du tenseur de Levi-Civita.

Les déplacements des atomes étant petits, on peut exprimer l'énergie potentielle par un développement en série :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2$$

avec :

ϕ_0 : l'énergie potentielle lorsque tous les atomes sont en position d'équilibre

$$\phi_1 = \sum_n \sum_{j=1}^{\nu} \sum_{\alpha=1}^3 \{ \phi_{\alpha}^T(nj) u_{\alpha}^T(nj) + \phi_{\alpha}^R(nj) u_{\alpha}^R(nj) \}$$

$$\begin{aligned} \phi_2 = \sum_{np} \sum_{j,h=1}^{\nu} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \{ & \phi_{\alpha\beta}^{TT}(nj,pk) u_{\alpha}^T(nj) u_{\beta}^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{TR}(nj,pk) u_{\alpha}^T(nj) u_{\beta}^R(pk) \\ & + \phi_{\alpha\beta}^{RT}(nj,pk) u_{\alpha}^R(nj) u_{\beta}^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{RR}(nj,pk) u_{\alpha}^R(nj) u_{\beta}^R(pk) \} \end{aligned}$$

où les coefficients $\phi_{\alpha}^T(nj)$, $\phi_{\alpha\beta}^{TT}(nj)$... sont les dérivés premières et secondes de l'énergie potentielle dans la configuration d'équilibre :

$$\phi_{\alpha}^i(nj) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(nj)} \right]_0 \quad i = T, R$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ih}(nj, pk) = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^i(nj) \partial u_{\beta}^h(pk)} \right]_0 \quad i, h = T, R$$

La condition d'équilibre $F_{\alpha}^i(nj)]_0 = - \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(nj)} \right]_0$ implique que tous les termes premier ordre sont nuls.

Les termes $\phi_{\alpha\beta}^{ih}(nj, pk)$ sont appelés coefficients de couplage et sont présentés sous la forme de tenseurs :

$$\phi(nj, pk) = \begin{bmatrix} \phi^{TT}(nj, pk) & \phi^{TR}(nj, pk) \\ \phi^{RT}(nj, pk) & \phi^{RR}(nj, pk) \end{bmatrix}$$

Un certain nombre de propriétés vérifiées par les coefficients de couplage permet d'en réduire leur nombre :

- Du fait de leur définition propre les coefficients de couplage vérifient :

$$\phi_{\alpha\beta}^{ih}(nj, pk) = \phi_{\beta\alpha}^{hi}(pk, nj)$$

De plus, dans l'hypothèse de forces centrales entre atomes de molécules voisines, les termes de translation-translation vérifient :

$$\phi_{\alpha\beta}^{TT}(nj, pk) = \phi_{\beta\alpha}^{TT}(nj, pk)$$

- Si $\vec{X}(L)$ est une translation du réseau, on a :

$$\phi_{\alpha\beta}^{ih}(nj, pk) = \phi_{\alpha\beta}^{il}(n+L, j; p+L, k)$$

En supposant qu'une opération de symétrie S_m transforme les sites (nj) et (pk) en sites (MJ) et (PK) les coefficients de couplage vérifient la relation suivante :

$$\phi_{\gamma\delta}^{ih}(nj, pk) = \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ij}(MJ, PK) C^i(S) S_{\alpha\gamma} C^h(S) S_{\beta\delta}$$

où $C^i(S) = 1$ si $i = T$, $\det(S)$ si $i = R$ et S est l'élément de rotation de l'opération S_m .

- Enfin les relations d'invariance par translation et rotation sont :

$$0 = \sum_p \sum_k \phi_{\alpha\beta}^{iT} (oj, pk) \quad \text{pour } i = T, R$$

$$0 = \sum_p \sum_k \left[\sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{\alpha\beta}^{ih} (oj, pk) X_j(pk) + \phi_{\alpha\gamma}^{iT} (oj, pk) \right] \quad \text{pour } i = T, R$$

Ces relations permettent de déterminer les coefficients de couplage singuliers $\phi_{\alpha\beta}^{ii} (oj, oj)$.

Dans le cas du cyanoadamantane dont la structure est cubique à faces centrées, la forme des coefficients de couplage est donnée en annexe II.

Compte-tenu de la périodicité du réseau et de l'hypothèse harmonique on recherche des solutions de l'équation du mouvement de la forme :

$$u_{\alpha}^i (nj) = U_{\alpha}^i(j|\vec{q}) \exp \{ i [\vec{q} \cdot \vec{X}(n) - \omega(\vec{q})t] \}$$

où \vec{q} est un vecteur du réseau réciproque et $\omega(\vec{q})$ une fréquence de vibration caractéristique de \vec{q} .

Les équations du mouvement deviennent alors :

$$\omega^2(\vec{q}) m_j U_{\alpha}^i(j|\vec{q}) = \sum_k \sum_{\beta} [B_{\alpha\beta}^{TT}(\vec{q}, jk) U_{\beta}^T(k|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{TR}(\vec{q}, jk) U_{\beta}^R(k|\vec{q})]$$

$$\omega^2(\vec{q}) \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}(j) U_{\beta}^R(j|\vec{q}) = \sum_k \sum_{\beta} [B_{\alpha\beta}^{RT}(\vec{q}, jk) U_{\beta}^T(k|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{RR}(\vec{q}, jk) U_{\beta}^R(k|\vec{q})]$$

$$\text{où } B_{\alpha\beta}^{il}(\vec{q}, jk) = \sum_{\rho} \phi_{\alpha\beta}^{il} (oj, pk) \exp \{ i\vec{q} \cdot [\vec{X}(p) - \vec{X}(o)] \}$$

En regroupant les éléments $B_{\alpha\beta}^{il}$ dans une matrice 6×6 $B(\vec{q})$ et en construisant une matrice m telle que

$$m_{\alpha\beta}^{TT}(jk) = m_j \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk}$$

$$m_{\alpha\beta}^{RR}(jk) = I_{\alpha\beta}(j) \delta_{jk}$$

$$m_{\alpha\beta}^{TR}(jk) = m_{\alpha\beta}^{RT}(jk) = 0$$

on obtient la forme classique des équations du mouvement :

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot m U(\vec{q}) = B(\vec{q}) U(\vec{q})$$

Pour éviter les problèmes posés par le fait que certaines équations font intervenir des masses et d'autres des moments d'inertie, on peut adopter une notation différente et obtenir une équation matricielle dont les vecteurs propres sont homogènes :

$$(D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \cdot E) V(\vec{q}) = 0$$

E est la matrice identité et $D(\vec{q})$ la matrice dynamique du cristal moléculaire.

La résolution de cette équation permet de lisser l'allure des courbes de dispersion expérimentales en ajustant les valeurs des coefficients de couplage.

VII.3 - APPLICATION AU CYANOADAMANTANE VITREUX

Comme nous l'avons vu précédemment, seules trois courbes de dispersion de libration ont été mesurées. Il n'a donc pas été possible d'ajuster les cinq coefficients de couplage α_1 , β_1 , γ_1 , α_2 et β_2 . Seuls trois coefficients ont été déterminés par le calcul et sont en fait des combinaisons linéaires des cinq coefficients de rotation. De la même façon et bien qu'un couplage translation-rotation ait été mis en évidence le long de l'axe d'ordre deux, les trois coefficients de couplage translation-rotation a_1 , b_2 et a_2 n'ont pu être obtenus par la procédure d'ajustement. Ceci entraîne la non détermination du coefficient singulier α_0 . C'est pourquoi la fréquence de centre de zone ν_0 a été introduite directement dans le calcul.

Les paramètres du modèle phénoménologique permettant le meilleur ajustement aux courbes de dispersion expérimentales sont reportés Table I. Pour permettre une comparaison nous avons également reporté les paramètres obtenus pour la phase plastique [27] .

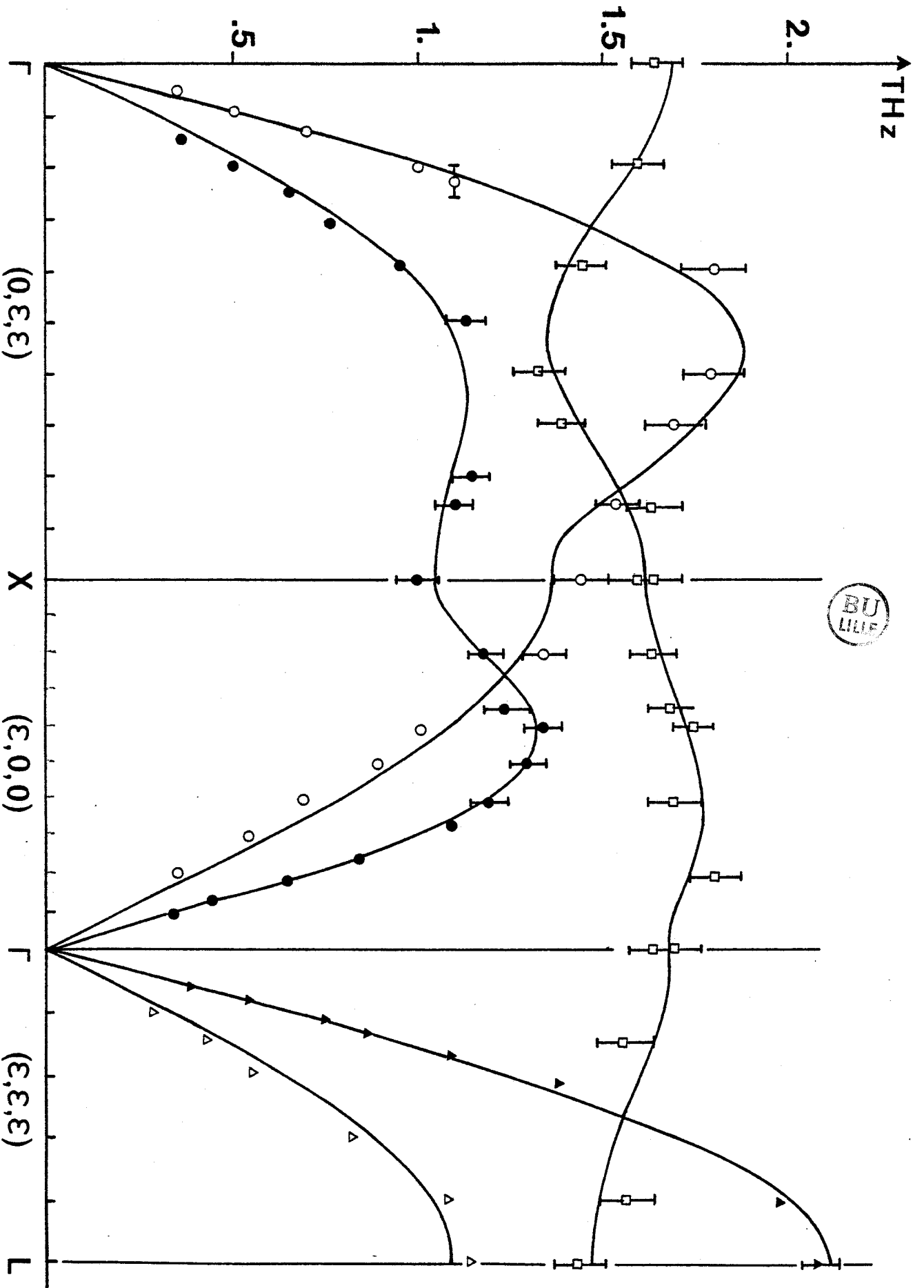
L'ajustement de neuf paramètres indépendants du modèle phénoménologique permet d'obtenir un bon accord avec les neuf courbes de dispersion. Les courbes de dispersion calculées à partir de ces paramètres ainsi que les points expérimentaux sont reportés sur la figure VII.2.

Table I

Valeurs calculées des coefficients de couplage

Coefficients de couplage	Phase vitreuse T = 107 K	Phase plastique T = 295 K	Unités
A ₁	0.80	1.10	N x m ⁻¹
B ₁	1.90	0.20	N x m ⁻¹
C ₁	3.2	1.8	N x m ⁻¹
α ₁	1.0	-	10 ²⁰ N x m
A ₂	3.31	1.17	N x m ⁻¹
B ₂	-0.06	0.00	N x m ⁻¹
α ₂	-10.0	-	10 ²⁰ N x m
β ₂	3.0	-	10 ²⁰ N x m
ν ₀	1.69		THz

Fig. VII.2 : Ajustement des courbes de dispersion expérimentales par le modèle phénoménologique.



L'accord avec le modèle phénoménologique s'est révélé meilleur dans la phase vitreuse que dans la phase plastique. Il semble donc que, d'une part l'hypothèse d'un environnement cubique soit mieux vérifiée dans le cas de la phase vitreuse du cyanoadamantane, et que d'autre part, celle-ci ait un comportement plus proche de l'approximation harmonique que la phase plastique.

Les valeurs des coefficients de couplage de la phase vitreuse varient fortement par rapport à ceux obtenus dans la phase plastique. Concernant les molécules premières voisines, les coefficients correspondant aux directions perpendiculaires à la liaison s'accroissent d'un facteur trois. Pour les molécules secondes voisines, c'est le coefficient correspondant à la direction parallèle à la liaison A_2 qui augmente d'un même facteur trois. C'est justement cette forte variation de A_2 qui donne, dans la phase vitreuse, une allure différente aux modes LA (1,0,0) et TA_1 (0,1,1) par rapport à la phase plastique.

CONCLUSION

Le seul intérêt de ce type de modèle dans une phase à désordre orientationnel est de donner une description analytique des courbes de dispersion en fournissant un jeu de paramètres pour les constantes de forces d'interactions entre molécules moyennes malheureusement sans réalité physique. L'écart observé entre cette description et l'allure expérimentale des courbes de dispersion permet d'avoir une idée quand à l'importance de l'ordre local par rapport à l'ordre moyen dans la dynamique vibrationnelle des molécules du cristal de même que de l'influence des réorientations moléculaires sur les propriétés de vibration.

Sur ce point il semble que le modèle confirme le caractère de "gel des orientations moléculaires" des axes dipolaires dans la phase vitreuse et l'apparition d'un ordre à plus longue portée (importance des seconds voisins) ainsi qu'une plus grande harmonicité.

VIII Etude des mouvements
de libration

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux mouvements de libration de la molécule autour de sa direction d'équilibre [1,0,0] dans les phases vitreuses et métastables. Nous comparerons les profils des bandes relatives à ce mouvement, observés par diffusion Raman et neutronique à ceux mesurés dans la phase plastique [15]. La différence des profils sera attribuée à une "inhomogénéité" de la phase vitreuse.

VIII.1 - ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

Nous avons étudié par cette technique le spectre basse fréquence des trois phases désordonnées du cyanoadamantane : la phase plastique I, la phase métastable I' et la phase cristal vitreux Ig. Le groupe du site de ces phases étant le groupe O_h , on peut calculer les différents spectres accessibles pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés. Ils sont obtenus à partir de l'expression habituelle de l'intensité diffusée [28] :

$$I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) E_\beta^* E_\gamma$$

où n_i est la ième composante d'un vecteur unitaire repérant la direction d'analyse de la lumière diffusée, E_i la ième composante du faisceau électrique incident et $I_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ un tenseur de rang 4 caractérisant l'efficacité de la diffusion. Nous avons utilisé trois orientations cristallines différentes qui donnent accès aux spectres Raman suivants :

1° orientation $k_I // C_4$ $k_F // C_4$

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

2° orientation $k_I // C_2$ $k_F // C_4$

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

3° orientation $k_I // C_2$ $k_F // C_2$

$(x+y) (z, z) (x-y)$	VV	$A_{1g} + 4E_g$
$(x+y) (z, x+y) (x-y)$	VH	F_{2g}
$(x+y) (x-y, z) (x-y)$	HV	F_{2g}
$(x+y) (x-y, x+y) (x-y)$	HH	$3E_g$

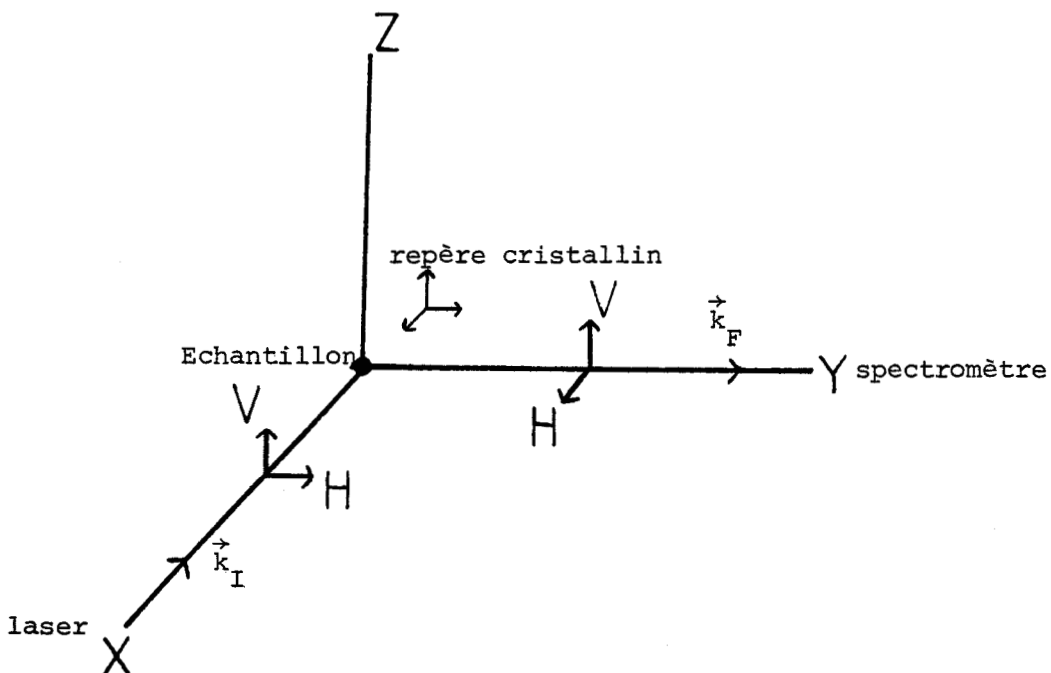


Fig. VIII.1 : Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

Les phases étudiées étant des phases à désordre orientationnel, la bande inélastique basse fréquence (relative aux mouvements de libration) peut être décrite par différentes expressions équivalentes.

(i) phénoménologiquement, on rend compte du profil de la bande par un oscillateur amorti de fréquence ν_0 et de largeur Γ_0 ;

(ii) en prenant en compte que dans une phase désordonnée, le profil de la bande rend compte de la densité d'état des modes de libration [29] par :

$$I_{\alpha\beta}(\nu) = A [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]^{-1} C_{\alpha\beta}(\nu) g_L(\nu)/\nu$$

où $C_{\alpha\beta}$ décrit le couplage du mode de libration avec la lumière pour une géométrie de polarisation particulière (donnée par la notation de Voigt $\alpha\beta$), $g_L(\nu)$ est la densité d'états de libration et A une constante.

(iii) récemment de nombreux auteurs [30] ont dérivé les fonctions de corrélation décrivant la dynamique rotationnelle dans le cadre d'un modèle microscopique en utilisant une méthode self-consistante pour calculer la constante de couplage. $S(\nu)$ est exprimée par :

$$S_{\alpha\beta}(\nu) = [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]^{-1} \chi''_{\alpha\beta}(\nu)$$

où

$$\chi''_{\alpha\beta}(\nu) = I_m [\nu^2 - \nu_{\alpha\beta}^2 - i \nu \Gamma_{\alpha\beta}(\nu)]^{-1}$$

$\chi''_{\alpha\beta}(\nu)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité de rotation

$\nu_{\alpha\beta}$ est la fréquence de résonance de $\chi''_{\alpha\beta}(\nu)$

$\Gamma_{\alpha\beta}(\nu)$ est la constante d'amortissement de $\chi''_{\alpha\beta}(\nu)$.

Ainsi les dynamiques de réorientation et de libration sont exprimées d'une manière unifiée. Suivant la forme donnée à $\Gamma_{\alpha\beta}(\nu)$, la fonction $S_{\alpha\beta}(\nu)$ peut avoir une structure à deux pics (modes de libration) aussi bien qu'un pic central (mouvement de réorientation) ou une structure à trois pics. La forme de la fonction de susceptibilité peut être obtenue à partir du spectre Raman par la transformation usuelle :

$$\chi''_{\alpha\beta}(\nu) \propto [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})] I_{\alpha\beta}(\nu)$$

Les orientations d'équilibre de l'axe C_3 moléculaire étant les directions $\langle 1,0,0 \rangle$ du cube, la bande inélastique liée aux mouvements de libration ne peut apparaître que dans un spectre de symétrie F_{2g} [31]. En conséquence, nous nous intéresserons essentiellement à l'évolution de ce spectre dans les différentes phases désordonnées.

Dans la polarisation E_g nous avons observé une bande ayant la même allure qu'en F_{2g} , à la même fréquence et suivant la même variation en température dans toute la phase vitreuse. Comme dans la phase plastique, cette bande ne peut être attribuée à un reste de polarisation car son intensité est aussi de l'ordre de 30 % de celle du spectre F_{2g} . La présence de cette bande relative aux modes de libration dans les spectres E_g peut avoir plusieurs origines :

(i) la symétrie de la molécule est perturbée par l'environnement cristallin. Le tenseur diélectrique de la molécule dans le cristal peut alors posséder des composantes hors diagonales, ce qui a pour effet de faire apparaître d'autres fonctions d'autocorrélation "rotateur-rotateur" que celle envisagée dans la fonction de diffusion Raman [15] ;

(ii) localement l'axe C_3 moléculaire n'est pas le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube (il ne le serait qu'en moyenne) et les arguments de symétrie ne sont plus respectés. En particulier, la présence d'un mouvement basse fréquence de déformation de la molécule à $\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$ (mouvement du "Bending" du $C\equiv N$), qui a effectivement pour effet d'écartier de la direction $\langle 100 \rangle$ du cristal la liaison $C\equiv N$ peut contribuer à faire apparaître la bande de libration dans le spectre Raman de symétrie E_g .

La spectrométrie Raman ne peut seule confirmer ou infirmer ces différents arguments.

VIII.1.a - La phase plastique I

Nous avons obtenu, pour cette phase, des spectres identiques à ceux observés précédemment par J.L. SAUVAJOL, nous rappellerons simplement que la forme de la bande inélastique peut être rendue par un oscillateur amorti (figure VIII.2). Ceci conduit à :

(i) une dépendance en ν^2 de $C_{\alpha\beta}(\nu)$;

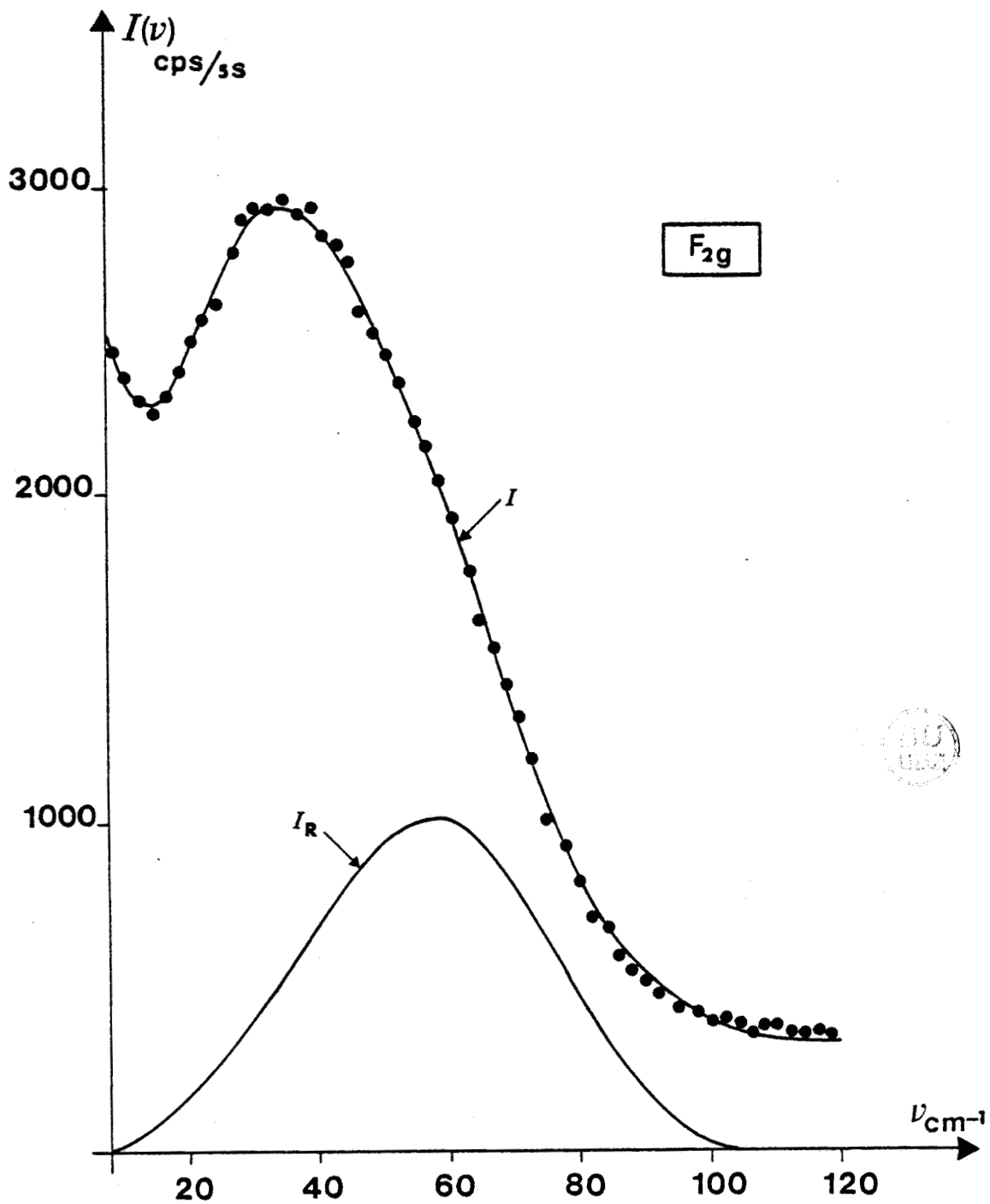
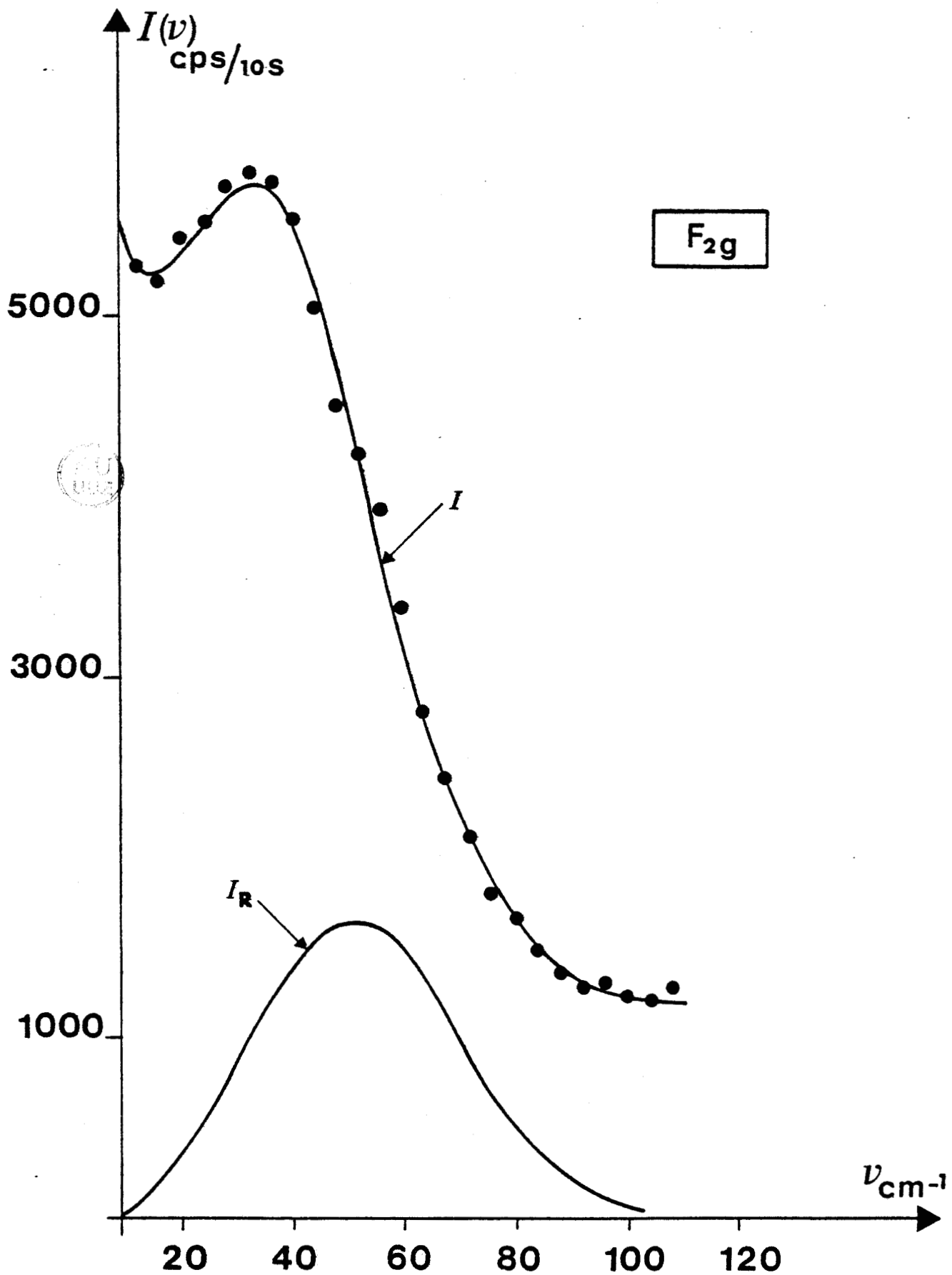


Fig. VIII.2.a : Spectre basse fréquence de la phase plastique expérimental (points), ajusté par un oscillateur amorti (I) et renormé (IR) pour un composé hydrogéné.

Fig. VIII.2.b : Spectre basse fréquence de la phase plastique d'un composé deutérié.



(ii) un $g_L(\nu)$ de la forme
$$\frac{(\nu_0 \Gamma_0)^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \nu^2 \Gamma_0^2}$$

La fréquence moyenne ν_0 de la bande peut être obtenue expérimentalement par le spectre Raman renormalisé :

$$I_{\alpha\beta}^R(\nu) = \nu \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] I_{\alpha\beta}^{obs}(\nu)$$

On obtient :

$$\nu_0^h = 57 \text{ cm}^{-1} \quad (2) \text{ pour le h-cyanoadamantane à } T = 295 \text{ K}$$

$$\nu_0^d = 52 \text{ cm}^{-1} \quad (2) \text{ pour le d-cyanoadamantane à } T = 295 \text{ K.}$$

On peut noter que le rapport (ν_0^h/ν_0^d) est égal au rapport $(I^d/I^h)^{1/2}$ où I^h, I^d sont les moments d'inertie par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe C_3 moléculaire du cyanoadamantane hydrogéné, deutérié. Ceci confirme le fait que la bande est relative à la libration de l'axe C_3 moléculaire.

La largeur Γ_0 rend compte de différentes contributions ; la plus importante est l'élargissement inhomogène dû au désordre structural : la bande de libration est l'enveloppe des fréquences de libration relative aux différents environnements locaux que peut avoir une molécule centrale. Les valeurs de Γ_0 obtenues par l'ajustement des courbes expérimentales sont $\Gamma_0 = 66 \text{ cm}^{-1}$ pour les composés hydrogénés et deutériés à $T = 295 \text{ K}$.

VIII.1.b - La phase métastable I'

Nous avons utilisé deux techniques d'enregistrement des spectres Raman de la phase I' :

(i) dans l'intervalle de température [$T_c = 283 \text{ K}, 243 \text{ K}$] le cristal ne recristallise pas vers la phase stable monoclinique. Il est donc possible d'enregistrer normalement les spectres à une température donnée.

(ii) en-dessous de 240 K, pendant le temps d'enregistrement d'un spectre (de l'ordre de 40 mn en utilisant le système informatisé), le cristal transite vers la phase stable monoclinique. Il est cependant possible d'observer l'évolution de la forme de la bande en utilisant des enregistrements classiques

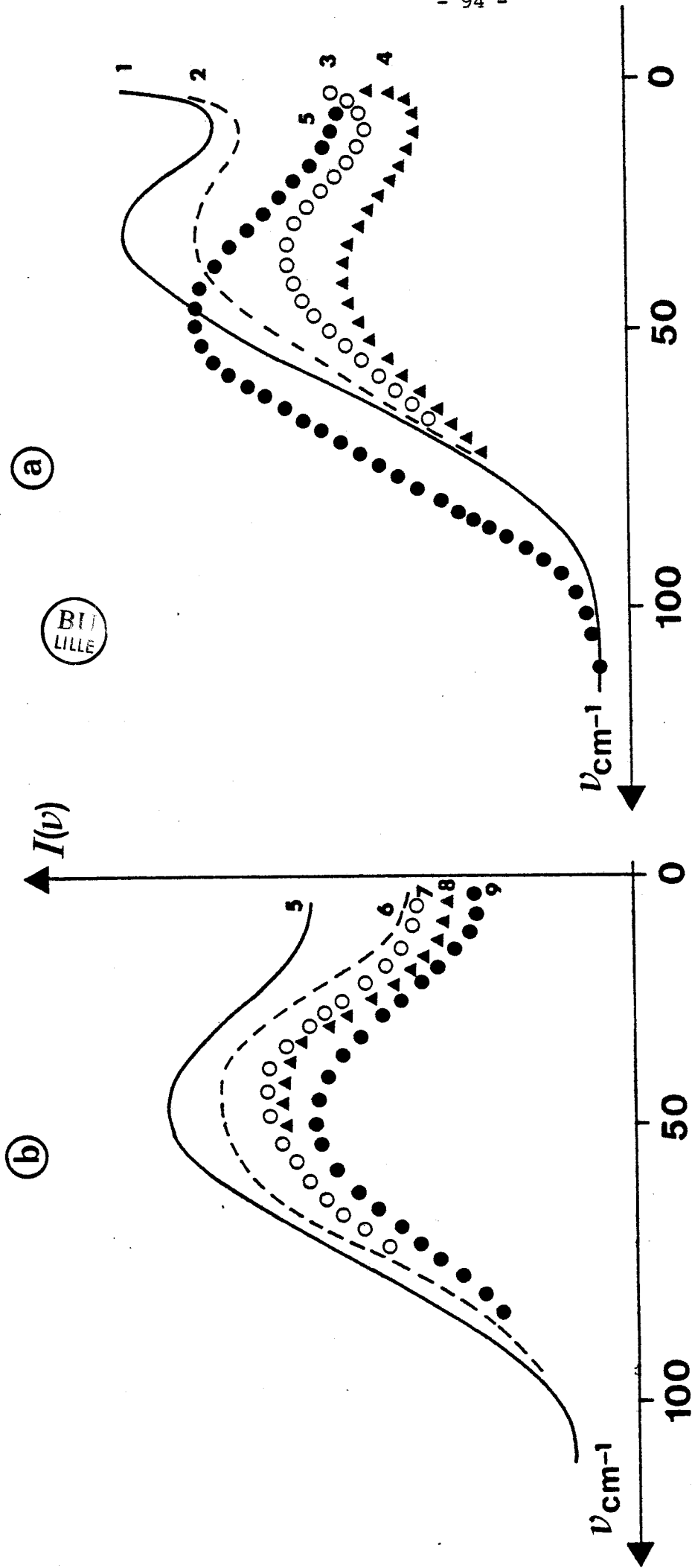


Fig. VIII.3 : Spectres basses fréquences enregistrés "au vol" au cours d'une trempe
a) avant le changement de forme aux environs de T_g ;
b) pendant la fin de la descente en température.

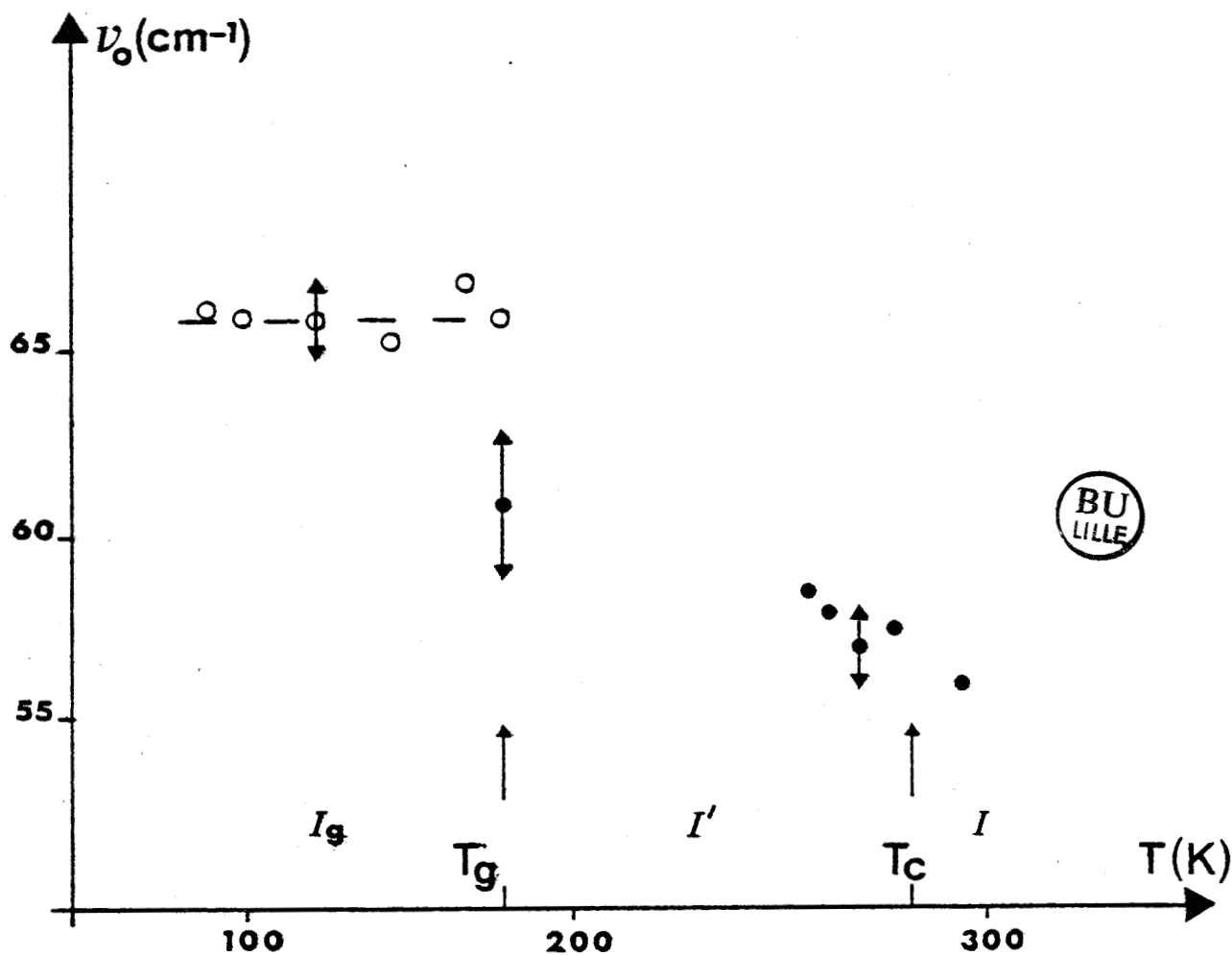


Fig. VIII.4 : Dépendance en température de la fréquence moyenne de la bande basse fréquence dans les différentes phases désordonnées.

rapides "au vol". L'inconvénient de cette méthode est que la température à laquelle sont effectués ces spectres est mal définie est évolue durant l'enregistrement.

La figure VIII.3.a qui montre l'évolution de la bande basse fréquence au cours d'une trempe permet d'affirmer que, par rapport à la phase plastique, le profil de la bande n'est pas modifié pour $T > T_g$.

La dépendance en température de la fréquence ν_0 dans l'intervalle [250 K, 280 K] est reportée figure VIII.4. On peut noter une légère croissance de ν_0 dans cette gamme de température.

VIII.1.c - La phase cristal vitreux I_g

Nous avons effectué des trempes sur des monocristaux de cyanoadamantane hydrogénés et deutériés, dans les trois orientations décrites précédemment, à partir de leurs phases plastiques. Nous avons obtenu des formes des spectres basses fréquences similaires pour ces différents échantillons. La figure VIII.5 montre le profil de ce spectre comparé à un spectre de la phase stable monoclinique. Il est certain que la phase obtenue par la trempe de la phase plastique est différente de la phase basse température ordonnée II et que son profil s'apparente à celui d'une phase à désordre orientationnel.

En suivant l'évolution du spectre basse fréquence au cours d'une trempe par le procédé décrit précédemment, on peut noter qu'un accroissement important du maximum de la bande basse fréquence intervient à une température voisine de T_g (figure VIII.3.a). Ensuite cette fréquence n'évolue plus pendant le reste de la descente en température ($T < T_g$) (figure VIII.3.b).

Nous avons reporté sur une même figure les spectres Raman F_{2g} des phases vitreuses et plastique (figure VIII.6). On observe un changement de l'allure de la bande basse fréquence. Cette évolution de la forme des spectres des phases plastiques et vitreuses n'est pas simplement un effet de température. En effet, un spectre de la phase plastique ($T = 295$ K) renormé à la température de 118 K en utilisant l'expression :

$$I_{\alpha\beta} = I^{\text{obs}} (T = 295 \text{ K}) (n(T = 118 \text{ K}) + 1) / (n(295 \text{ K}) + 1)$$

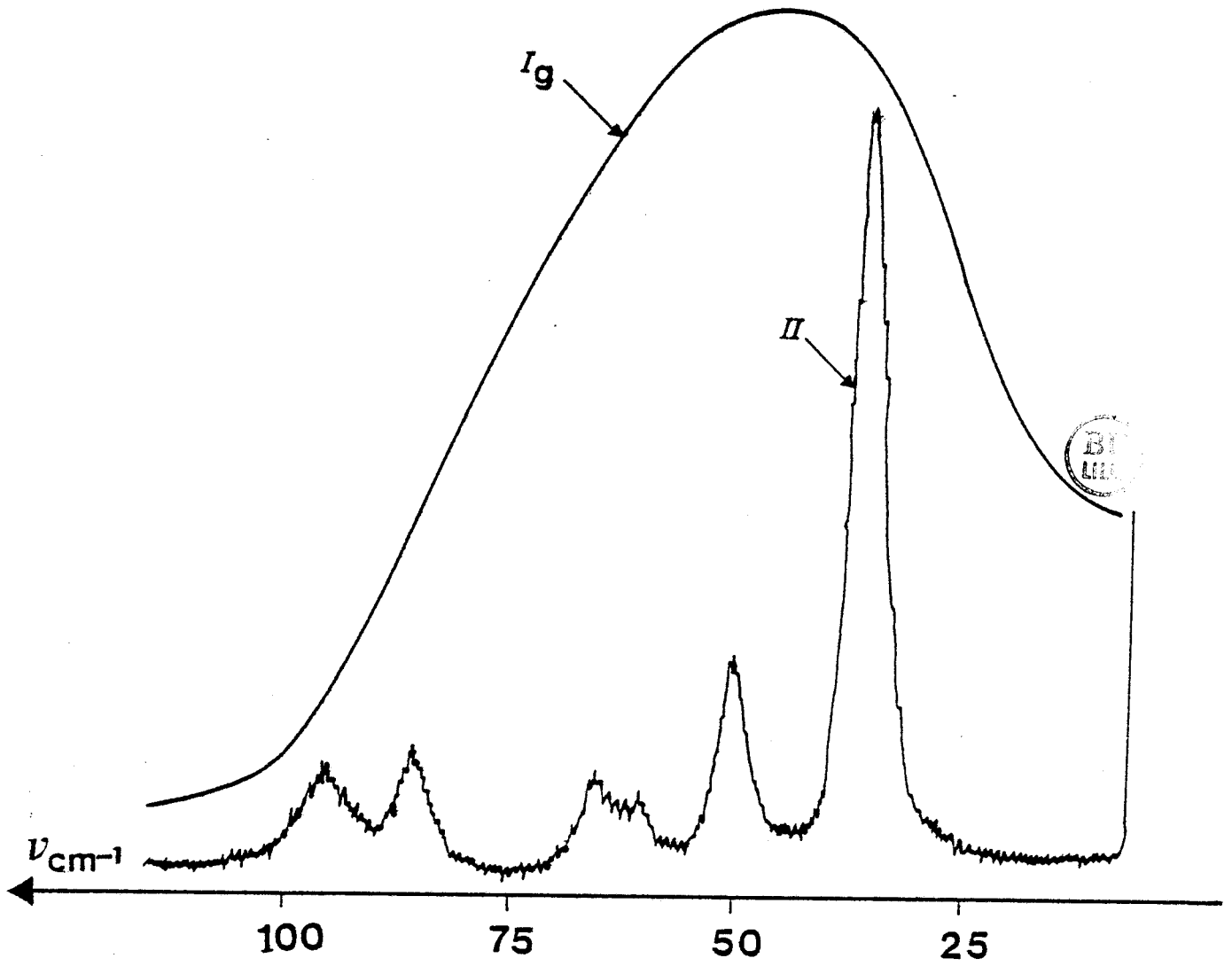


Fig. VIII.5 : Comparaison des spectres basses fréquences des phases vitreuse (Ig) et monoclinique (II).

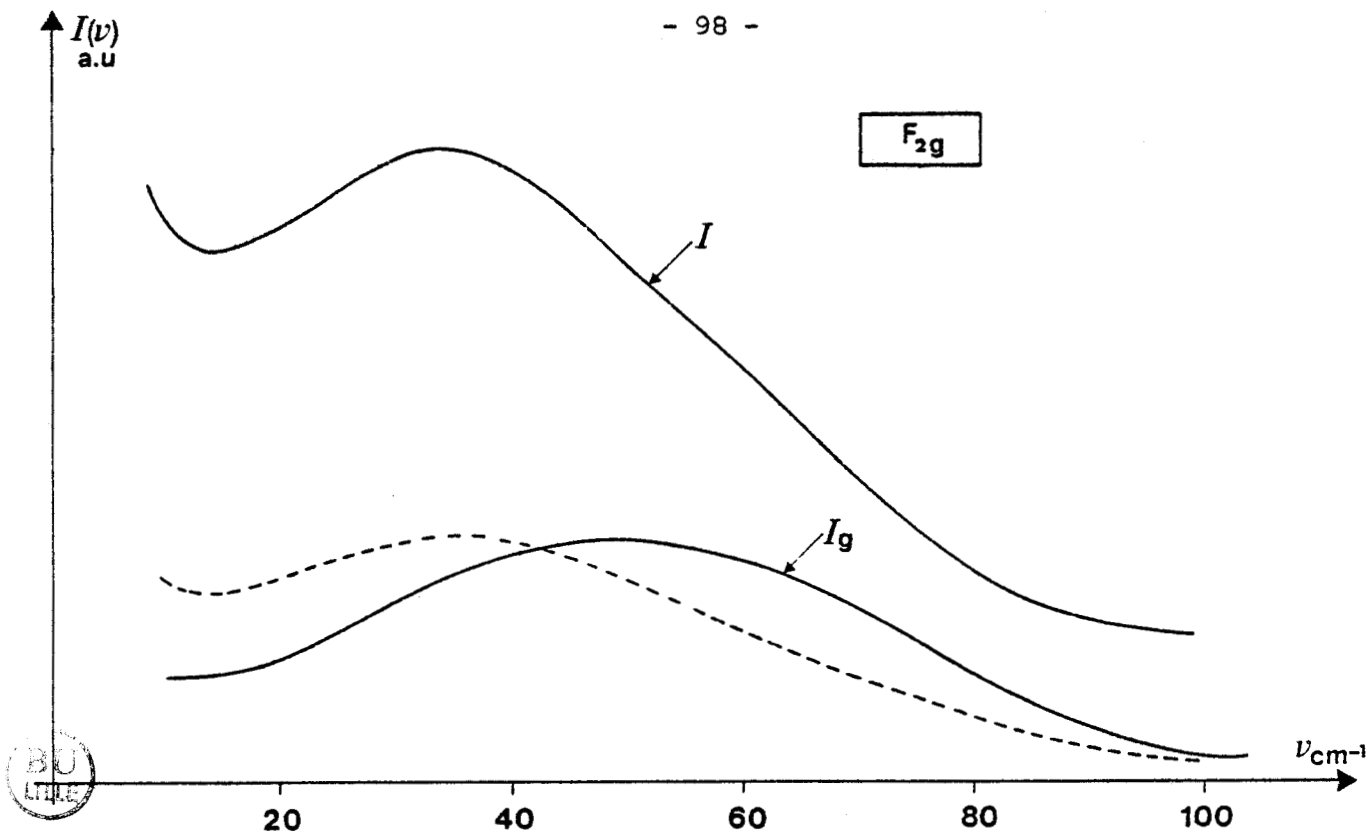


Fig. VIII.6 : Comparaison entre les spectres basses fréquences de la phase vitreuse I_g , de la phase plastique I et de la phase plastique renormé à basse température en pointillés.

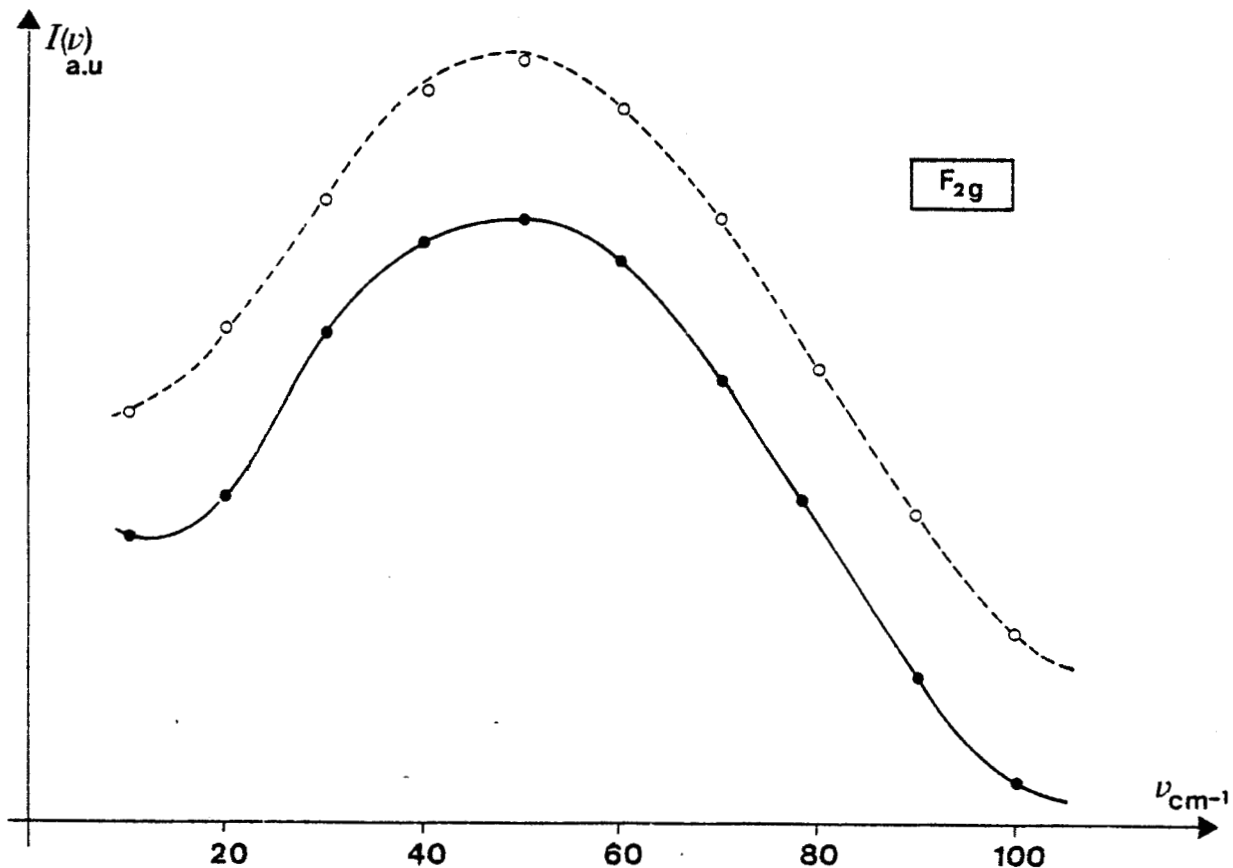


Fig. VIII.8 : Effet de la température sur le spectre Raman F_{2g} en trait plein I_{obs} à 126 K ; cercles I^{obs} à 95 K ; ronds I_{obs} à 95 K renormé à 126 K.

T = -148 C VH

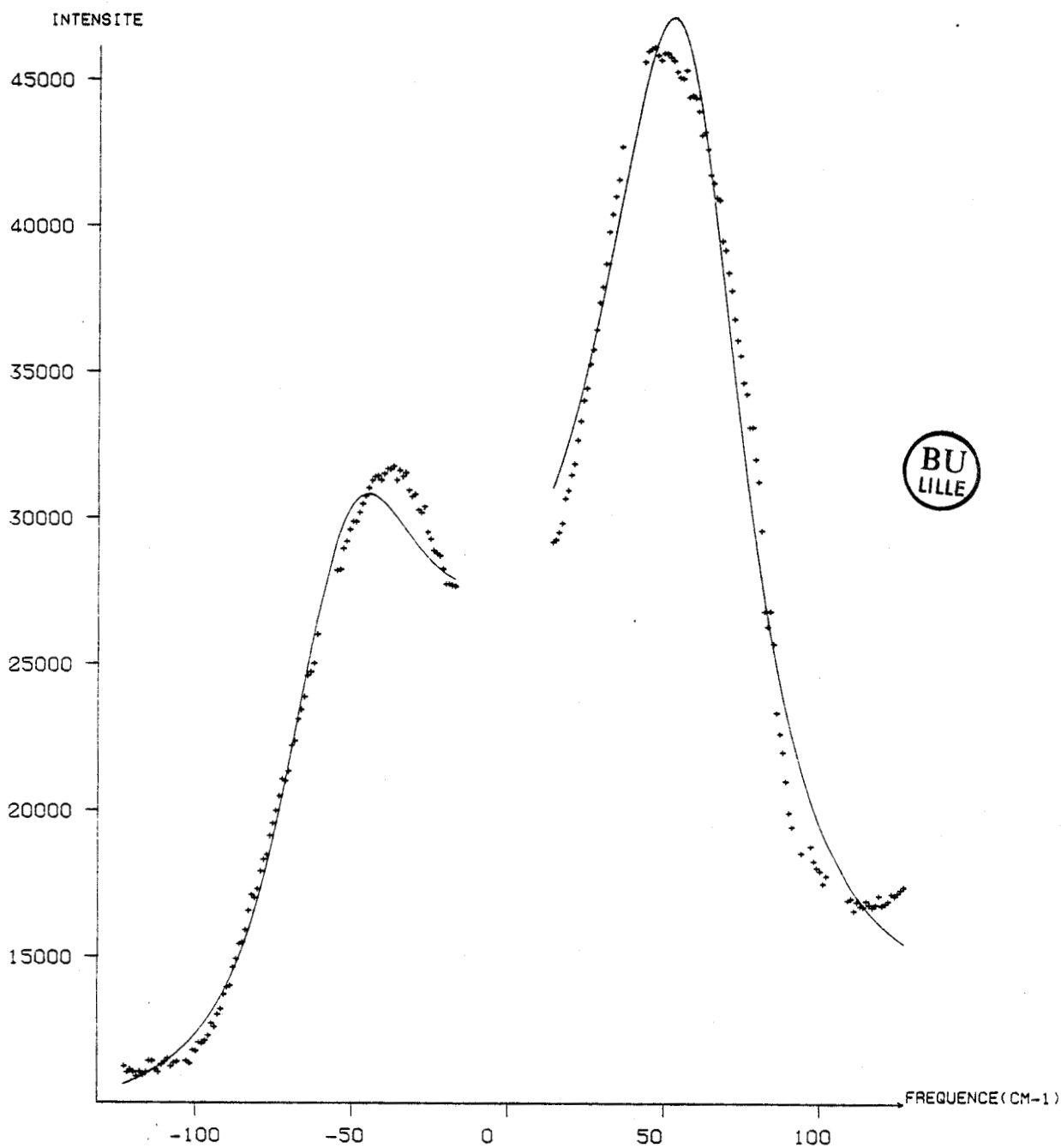


Fig. VIII.7 : Ajustement de la bande basse fréquence de la phase vitreuse par un oscillateur amorti.

ne se superpose pas avec le spectre mesuré à cette température dans la phase vitreuse.

Dans la phase plastique, la forme du spectre basse fréquence était aisément rendue par un oscillateur amorti. Nous avons donc tenté le même type d'ajustement sur les spectres de la phase I_g . Nous avons alors effectué des enregistrements stokes - anti stokes avec des temps de comptage longs. Le résultat des ajustements de ces spectres par un oscillateur amorti est montré figure VIII.7.

On peut avancer au vu de ces tracés que la forme de la bande de la phase vitreuse ne peut plus être décrite par un seul oscillateur amorti.

Ce changement de forme du spectre basse fréquence ainsi que le changement du maximum en fréquence peuvent donc être considérés comme les signatures Raman de la transition vitreuse à T_g .

Concernant l'évolution des spectres de la phase vitreuse en fonction de la température, seule l'intensité montre une variation : l'intensité des spectres Raman de la phase I_g est proportionnelle à la fonction de distribution de Bose $[1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]^{-1}$ (figure VIII.8). Ce fait est typique d'un processus du premier ordre. En particulier la décroissance des contributions basses fréquences ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) lorsque la température diminue est due à cet effet. Ce comportement est habituellement observé dans les verres usuels [32] .

La fréquence moyenne du spectre renormé est elle constante dans l'intervalle de température [95 K, $T_g = 170 \text{ K}$] (figure VIII.10). On obtient :

$$\nu_o^h = 66 \text{ cm}^{-1} \quad (2) \text{ h-cyanoadamantane}$$

$$\nu_o^d = 62 \text{ cm}^{-1} \quad (2) \text{ d-cyanoadamantane}$$

Le rapport des fréquences (ν_o^h/ν_o^d) est du même ordre que le rapport des moments d'inertie $(I_L^d/I_L^h)^{1/2}$. La bande basse fréquence est donc, dans la phase vitreuse, reliée aux seuls mouvements de libration de l'axe C_3 moléculaire.

La phase cristal vitreux est une phase instable du point de vue thermodynamique. En particulier la diffusion diffuse des rayons X montre une évolution des intensités avec le recuit. Nous n'avons par contre observé aucun effet

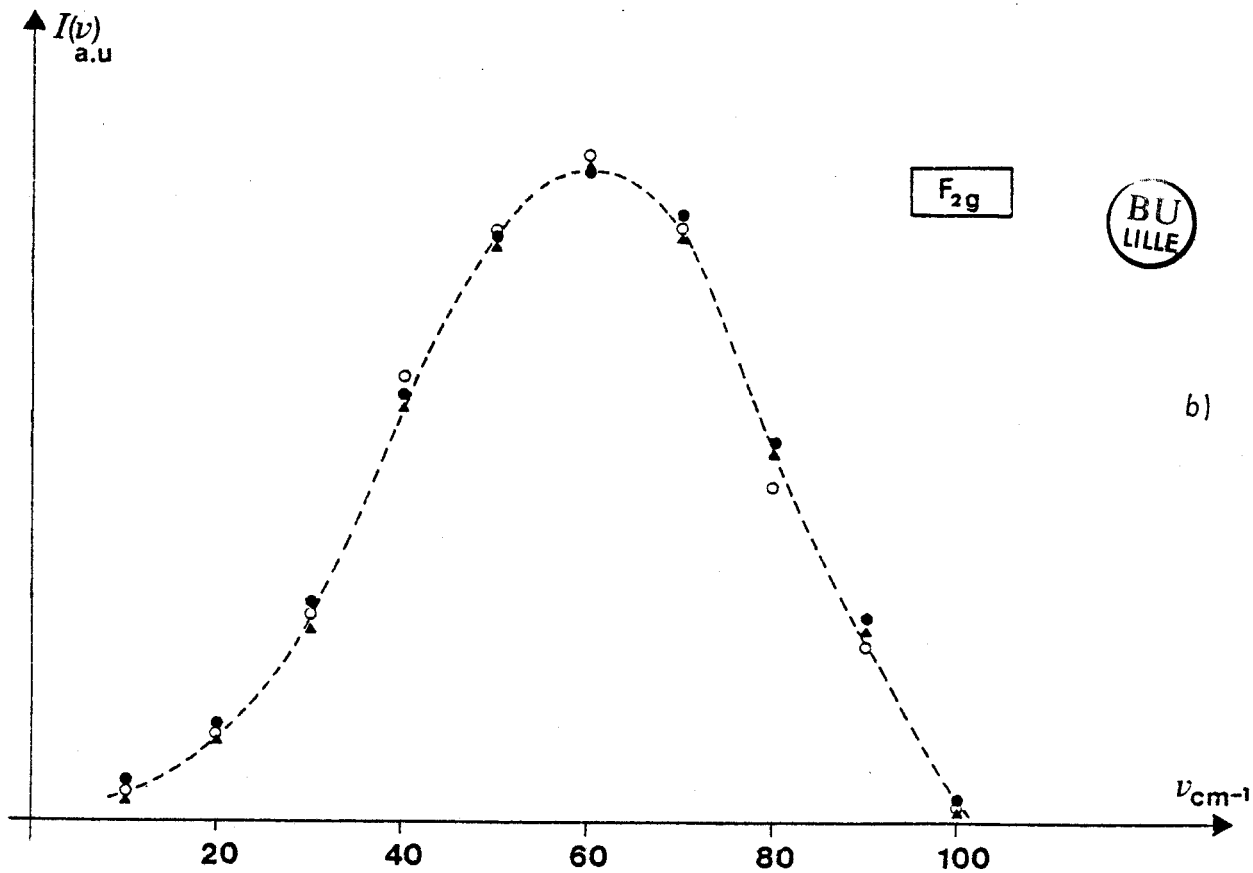
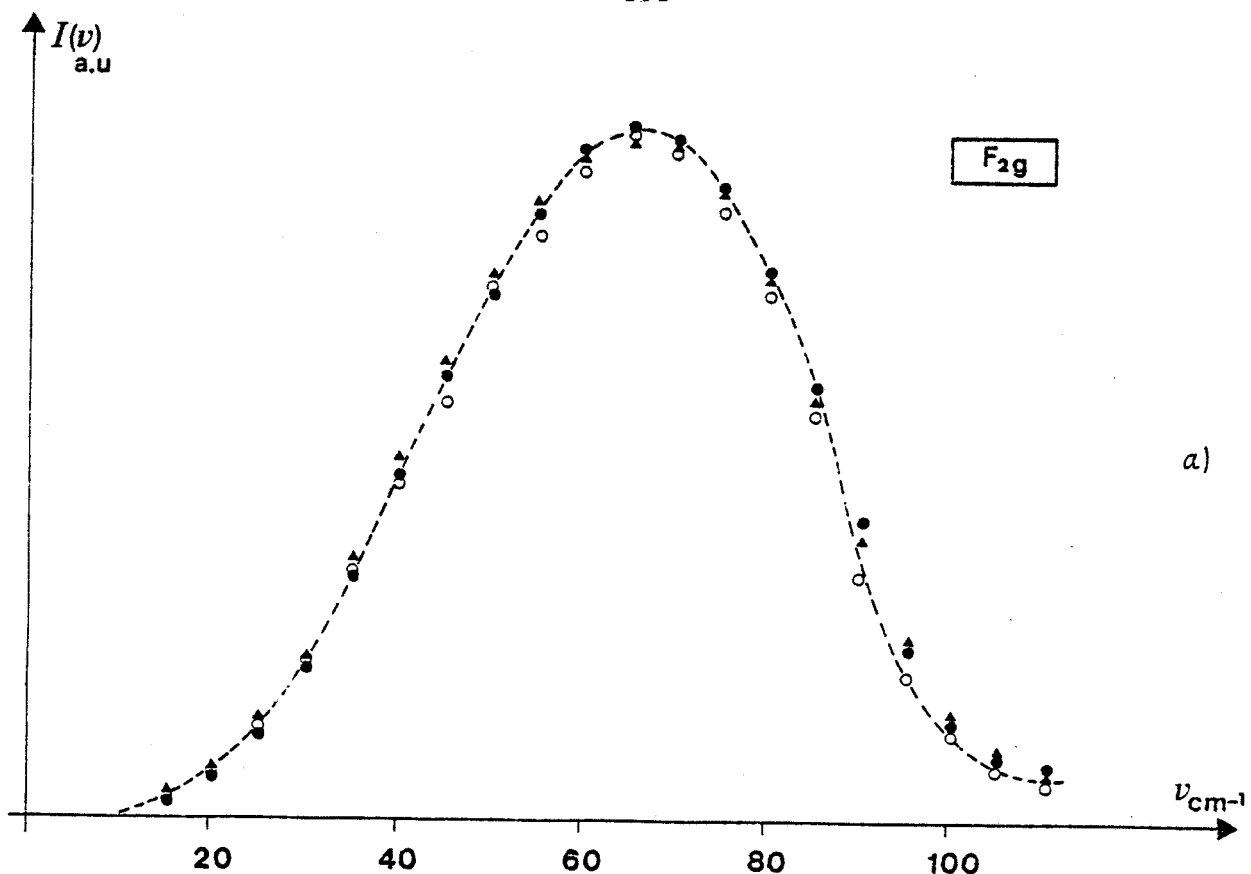


Fig. VIII.10 : Spectres basses fréquences renormés a) pour un composé deutérié ; b) pour un composé hydrogéné ; triangles : $T = 136$ K, ronds : $T = 104$ K, cercles : $T = 123$ K.

des recuits sur les spectres Raman. Ceci provient sans doute du fait qu'une grande part du recuit est effectuée au cours de la trempe. Nous avons par contre observé une évolution spontanée de la forme de la bande dans l'intervalle de température $[T_g - 15, T_g + 15]$. Nous avons enregistré entre le spectre de la phase vitreuse et un spectre de la phase monoclinique caractérisant la recristallisation, un spectre à une température intermédiaire ayant la même forme que celui de la phase plastique. On peut donc conclure à la mise en évidence de la phase métastable I', reliée à un changement de forme de la bande basse fréquence, juste avant la recristallisation vers la phase stable basse température II.

La forme de la bande des spectres Raman basses fréquences reflète la densité d'états des mouvements de libration. L'élargissement inhomogène relatif aux différents environnements d'une molécule centrale est une contribution importante à la forme de la bande, surtout lorsque les temps de relaxation des mouvements de réorientation mis en cause sont grands (ce qui est le cas des phases vitreuses et plastiques du cyanoadamantane, cf. chapitre II). En d'autres termes, l'ordre local influence la forme des spectres Raman basses fréquences. Le changement de forme des spectres Raman peut donc être relié à une modification de l'ordre local.

Nous avons vu dans le chapitre que l'existence de pics de diffusion aux points X mis en évidence par diffusion des Rayons X et par diffusion élastique cohérente des neutrons était expliquée par l'existence de domaines ordonnés de symétrie quadratique. On peut donc se poser la question suivante : cet ordre local tétragonal est-il responsable du changement de forme des spectres Raman basse fréquence ?

Pour y répondre, nous devons comparer les expériences de diffusion Raman aux résultats de diffusion cohérente des neutrons.

VIII.2 - ETUDE PAR DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS

Les expériences de diffusion cohérente des neutrons ont montré l'existence de deux bandes relatives aux mouvements de libration :

a) une bande large que nous avons observé en tous points de la zone de Brillouin avec le même profil. Une telle bande large avait déjà été observée dans la phase plastique [27]. Son profil peut être décrit par un oscillateur amorti dont les paramètres obtenus par un ajustement sont reportés dans la table I

Table I : Caractéristiques de l'oscillateur amorti

	phase plastique	phase vitreuse	unités
	T = 295 K	T = 107 K	
ν_0	1.6 ± 0.2	$1.5 \pm .02$	THz
Γ_0	2.0 ± 0.4	1.9 ± 0.7	THz

comme en diffusion Raman cette bande correspond à la libration perpendiculaire de l'axe dipolaire.

L'étude en température a montré que cette bande ne semblait pas affectée par le recuit. La figure VIII.11 montre l'évolution de la bande décrite précédemment en fonction de la température. Celle-ci illustre le fait que ν et Γ sont constants dans l'intervalle de température [45, 150 K] et que comme nous l'avions observé sur les phonons acoustiques, le spectre à 8.5 K se comporte différemment.

Comme en diffusion Raman, nous avons appliqué sur ces spectres la transformation usuelle :

$$I(\vec{Q}, \nu) \cdot \nu \cdot [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]$$

Le maximum du spectre renormé (figure VIII.12) permet de confirmer la fréquence de la bande $\nu = 1.5$ THz.

Comme dans la phase plastique l'origine de cette bande inélastique peut être reliée à la densité de fréquences expérimentées par une molécule centrale placée dans différents environnements locaux de la phase vitreuse. Il semble donc que les ordres locaux des phases vitreuses et plastiques soient identiques.



$\vec{Q} = (3.5, 3.5, 3.5)$

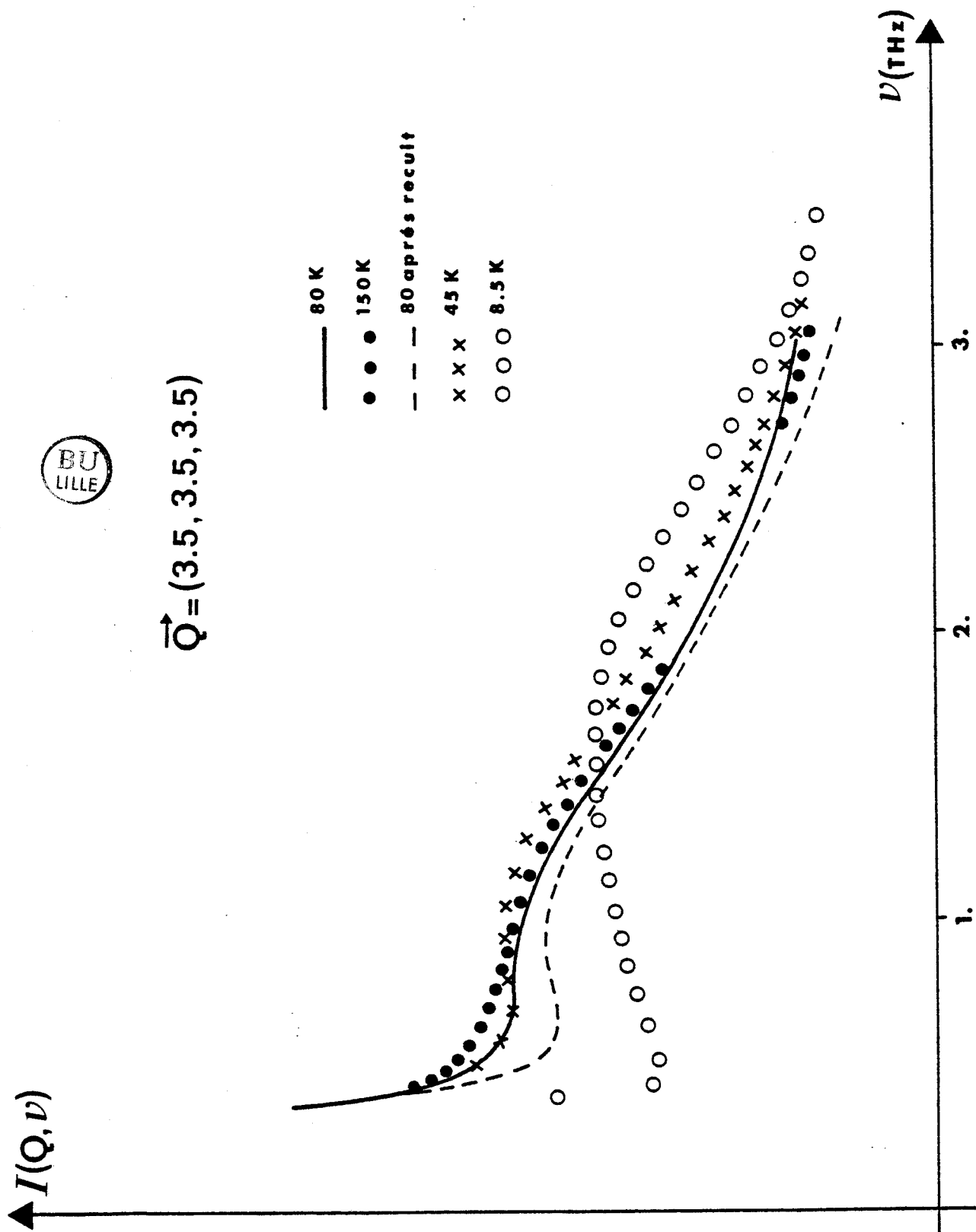


Fig. VIII.11 : Evolution de la bande de libration large en fonction de la température.

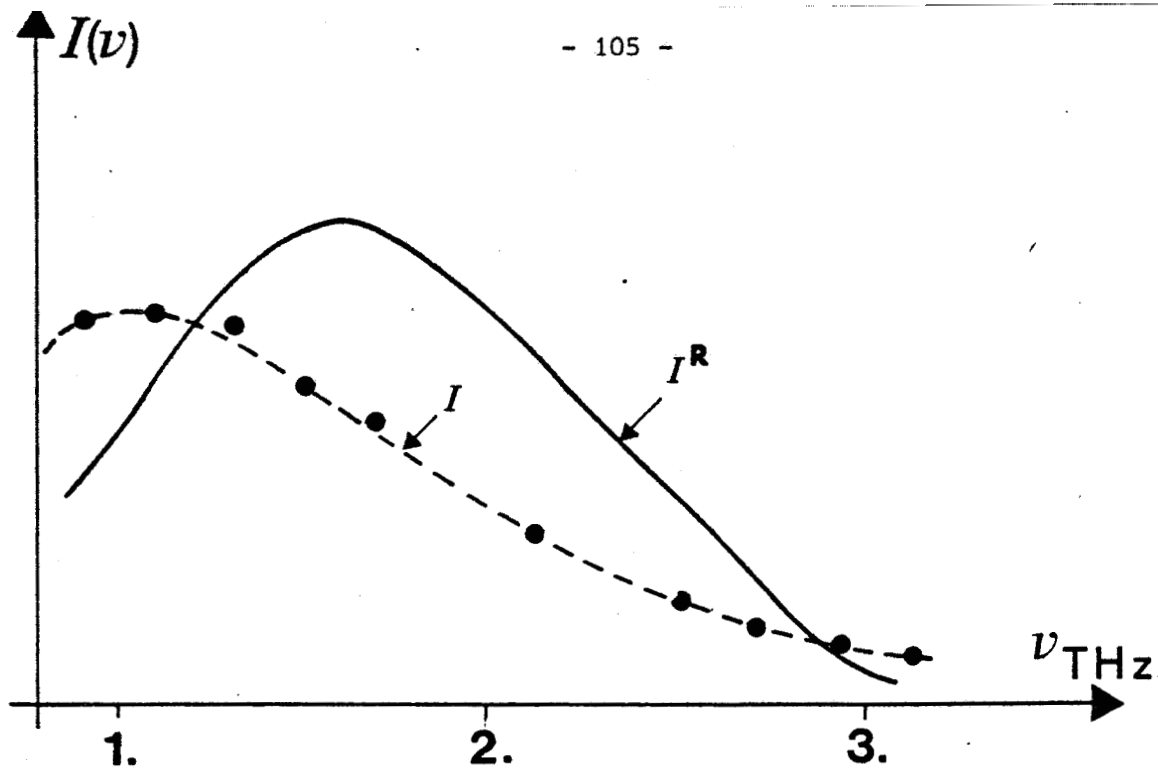


Fig. VIII.12 : Spectre renormé (I^R) de la bande de libration large (I).

$$\vec{Q} = (3, 1, 1)$$

$$\nu = 1.70 \text{ THz}$$

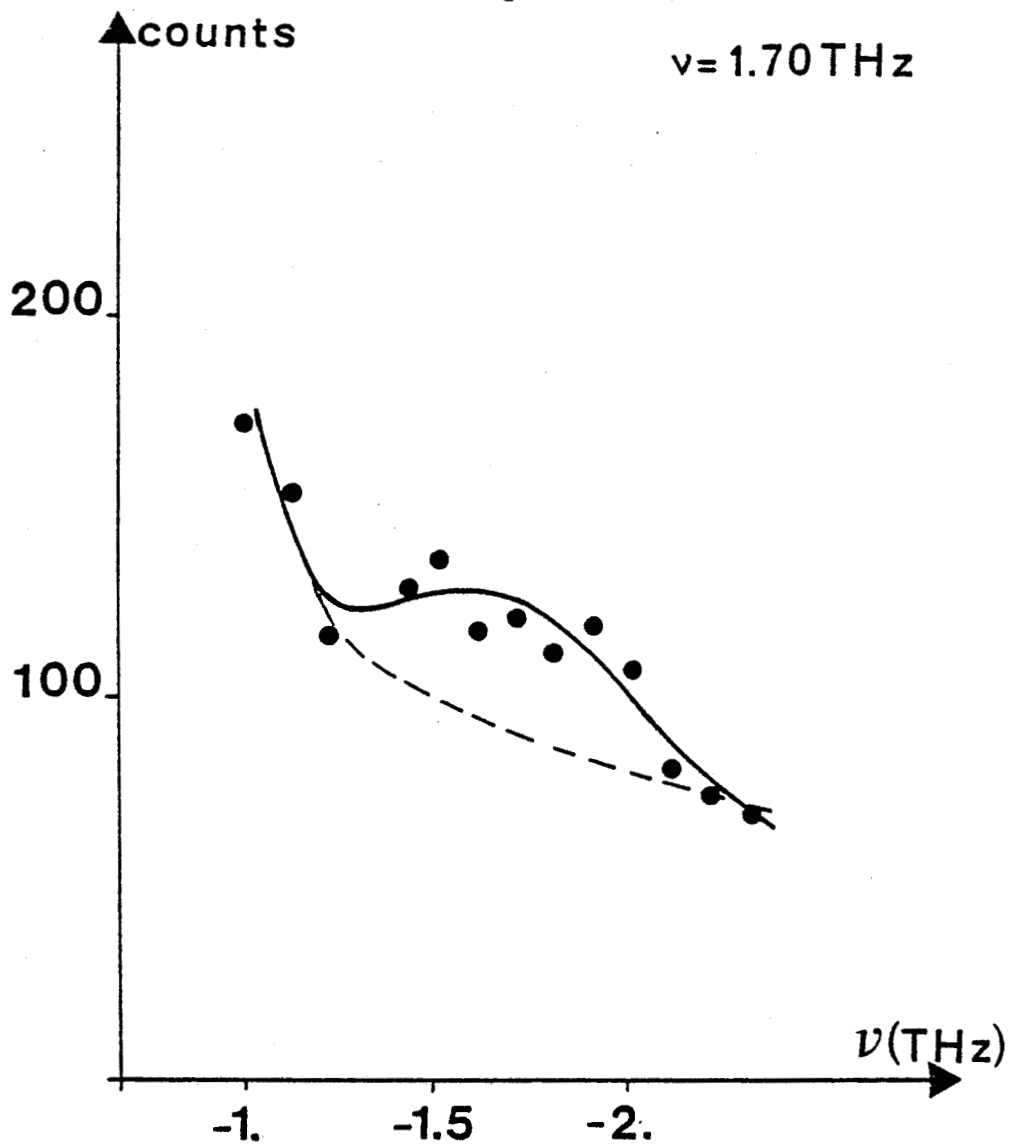


Fig. VIII.13 :
Mode de libration
"étroit" en $\vec{Q} = (3, 1, 1)$.

- Les expériences de diffusion neutronique ont également mis en évidence un mode de libration transverse présentant une dispersion importante. Il n'apparaît clairement qu'autour de certains points particuliers du réseau du fait de la dépendance en \vec{Q} du facteur de diffusion. Ce mode est par exemple actif en $\vec{Q} = (3,1,1)$ (figure VIII.13). Sa fréquence en $\vec{q} = 0$ est 1.68 (.03) THz. Des considérations de symétrie montrent que seules les molécules ayant leur axe dipolaire le long de $(1,0,0)$ contribuent à cette libration polarisée suivant $[0,1,\bar{1}]$: c'est donc une libration perpendiculaire à l'axe dipolaire et elle peut être active en diffusion Raman.

En diffusion Raman ce mode et la bande large décrite précédemment peuvent apparaître en même temps car les règles de sélection dues au facteur de diffusion n'interviennent plus.

VIII.3 - DISCUSSION

La présence des deux bandes relatives aux mêmes mouvements de libration de l'axe C_3 moléculaire ayant deux comportements différents paraît révélatrice d'une inhomogénéité de la phase cristal vitreux du 1-cyanoadamantane. En effet une explication possible est la présence dans la matrice de la phase trempée de domaines de symétrie quadratique. Cette situation est illustrée figure VIII.14 pour un modèle à deux dimensions. Suivant cette hypothèse le mode dispersif et bien défini observé par diffusion cohérente des neutrons serait une libration collective dans ces domaines, la bande large observée également en diffusion des neutrons proviendrait de la distribution de fréquences d'une molécule placée dans la matrice de la phase vitreuse à désordre orientational. La bande observée en Raman serait l'enveloppe de ces différentes composantes ce qui expliquerait pourquoi sa forme n'est plus rendue par un seul oscillateur amorti ainsi que la fréquence moyenne plus élevée de cette bande.

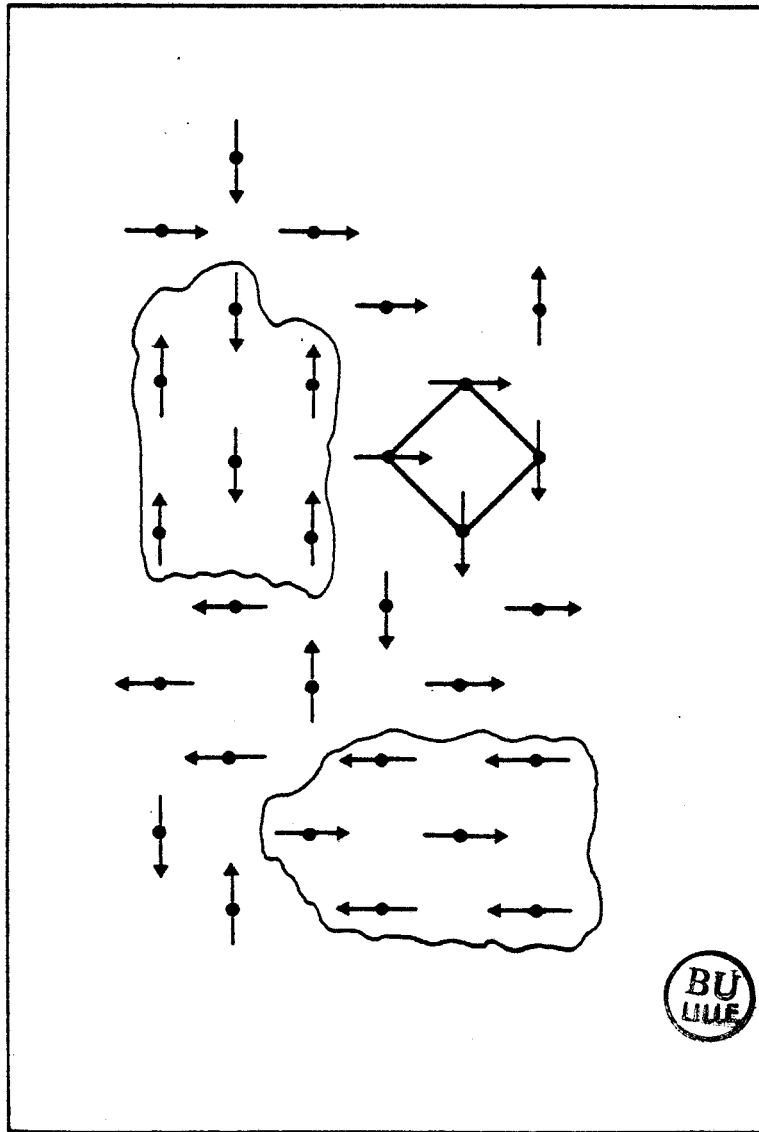


Fig. VIII.14 : Représentation en deux dimensions de la matrice de la phase trempée avec deux types de domaines de symétrie quadratique.

CONCLUSION

Ce travail a permis de clarifier les caractéristiques de la phase cristal vitreux du 1-cyanoadamantane en apportant un certain nombre d'éléments nouveaux. On peut signaler :

- La mise en évidence d'un ordre antiferroélectrique dans la matrice gelée du cyanoadamantane. Cette description est confirmée directement par les mesures de diffusion X et neutroniques (élastique) et indirectement par les expériences de diffusion Raman et neutroniques (inélastiques). La question reste cependant ouverte quant à savoir si ces domaines sont réellement caractéristiques de l'état vitreux ou simplement rémanent d'une structure existant dans des conditions de pression ou de température données générées par l'effet de trempe ;

- La comparaison des expériences de diffusion Brillouin et neutroniques a permis de révéler un comportement différent suivant les composés hydrogénés ou deutériés qui reste pour l'instant inexpliqué ;

- Les expériences de diffusion cohérente des neutrons ont permis d'obtenir les courbes de dispersion complètes d'un cristal vitreux. Ce résultat est original en soi et permettra par la suite de construire des modèles de cette phase plus élaborés que ceux décrits ici.

Enfin le comportement original du cyanoadamantane aux basses températures nécessite d'être précisé. Il semble donc intéressant de reprendre les expériences déjà réalisées à basse température en diffusion cohérente des neutrons et en diffusion Raman. Nous pouvons également envisager d'effectuer une expérience de diffusion cohérente des neutrons sur un spectromètre situé sur une source froide afin d'explorer la région des très basses fréquences.

Il serait également intéressant de réaliser des expériences de Spectrométrie Infrarouge de la phase cristal vitreux afin de mettre en évidence le splitting éventuel entre les fréquences Raman et Infrarouge de raies correspondant aux mouvements couplés des molécules dans les domaines quadratiques. Ceci confirmerait l'existence de ces domaines et indiquerait leurs influences sur les propriétés de vibration des molécules dans la phase cristal vitreux du 1-cyanoadamantane.

Concernant les modes internes en diffusion Raman, l'utilisation d'un spectromètre OMARS qui permet un enregistrement instantané d'une gamme de fréquences de 100 cm^{-1} peut apporter des renseignements supplémentaires sur l'évolution du spectre au cours de la trempe ou sur les problèmes de recuit.

Le champ d'investigation de la phase cristal vitreux peut être élargi dans la direction des mélanges et en particulier au mélange cyanoadamantane-adamantane. En effet, l'introduction de l'adamantane, molécule globulaire, dans le cyanoadamantane entraîne une modification importante de l'empêchement stérique donc une diminution de la barrière de potentiel de rotation de même qu'une modification de l'énergie d'interaction moléculaire (celle d'origine dipolaire en particulier). Dans ce sens une étude du mélange $[(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN})_x (\text{C}_{10}\text{H}_{16})_{1-x}]$ permettrait d'observer l'influence du paramètre de dilution x sur l'existence ou non d'une phase cristal vitreux, la variation de son domaine d'existence ($T_g(x)$) et la dynamique des rotations moléculaires en rapport avec la modification des hauteurs des barrières de rotation ($U(x)$).

D'autre part, les phases basse température de l'adamantane et du cyanoadamantane étant respectivement quadratique et monoclinique, on peut se demander quelles seront les phases qui apparaîtront par abaissement lent ou rapide de la température et le lien qui existera entre elles.

Un premier résultat sur un mélange à $x \approx 80 \%$ a permis de constater l'existence d'une phase "trempe désordonnée" et l'absence de recristallisation lors de la remontée en température.

La notion de dilution introduite par le paramètre x permettrait de faire un pont avec le problème des verres de spin évoqué dans l'introduction.

Le Modèle du système à deux niveaux .

Le modèle du système à deux niveaux permet d'expliquer phénoménologiquement les propriétés thermiques ($C_V \propto T, K\alpha T^2$), acoustiques ($\alpha, \frac{\Delta v}{v}$) et diélectrique (ϵ', ϵ'') des solides désordonnés dont le comportement à basse température ($T < 1$ K) diffère complètement de celui des solides cristallins.

Les propriétés anormales des verres sont attribuées à des excitations localisées, de basse énergie, liées microscopiquement à l'état vitreux, dont la densité d'état est une fonction continue et approximativement constante au moins sur un intervalle d'énergie compris entre 0,01 et 1 K. On peut décrire ces excitations par des systèmes à deux niveaux. Une particule liée au défaut est supposée soumise au potentiel représenté par la figure A.1.

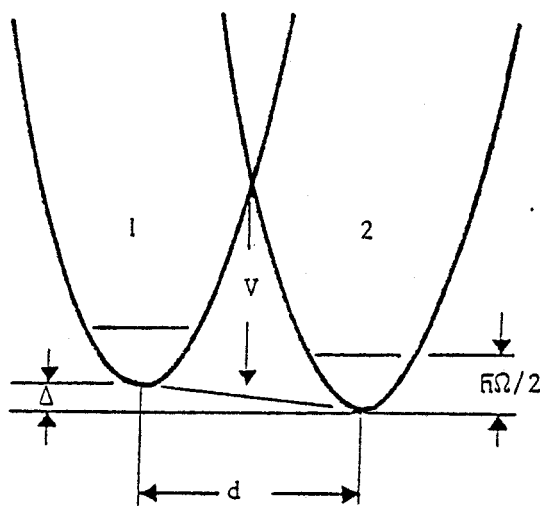


Fig. A.1 : Double puits de potentiel avec une hauteur de barrière V , une énergie d'asymétrie Δ , et une distance d entre les deux minima. $\hbar\Omega/2$ est l'énergie de l'état fondamental.

Les paramètres définissant ces doubles puits sont l'asymétrie Δ , la distance entre les puits d et la hauteur de la barrière v . Dans un amorphe, l'environnement local variant d'un site à un autre, ces paramètres sont largement distribués. De plus la nécessité de décrire les propriétés des verres à basse température implique que le passage d'un puits à un autre ne peut être activé thermiquement. On suppose donc qu'il a lieu par effet tunnel.

L'hamiltonien associé au système s'écrit : $H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}$

où Δ_0 est l'énergie de couplage dans les états fondamentaux où les deux puits sont symétriques. En diagonalisant H on obtient :

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$$

La chaleur spécifique des défauts C_{S2N} est déduite de la fonction de partition d'un système décrit par l'hamiltonien H_0 : $Z = 2 \text{ch} \frac{E}{2kT}$ et

$$C_{S2N} = \frac{1}{4kT^2} \int dE n(E) \frac{E^2}{\text{ch}^2 E/2kT}$$

On obtient : $C_{S2N} = \frac{\pi^2}{6} k^2 n(0) T$

où $n(0)$ est la densité des défauts supposée constante aux très basses températures.

Les paramètres du système à deux niveaux sont très sensibles aux déformations locales et le passage d'un état à un autre se fera avec émission ou absorption d'un phonon. Ces considérations permettent de rendre compte des mesures ultrasonores.

En appliquant une contrainte élastique e et en se plaçant dans l'approximation linéaire, on obtient l'hamiltonien associé à cette perturbation :

$$H = H_0 + H_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D & 2M \\ 2M & -D \end{pmatrix} e$$

où D et M sont les potentiels de déformation.

$\delta E = D.e$ où δE est la fluctuation du splitting, on a :

$$M = \frac{\Delta_0}{E} \gamma \quad \text{et} \quad D = 2 \frac{\Delta}{E} \gamma$$

γ est la constante de couplage entre les S2N et l'onde acoustique.

Deux régimes d'interaction entre les S2N et les ondes acoustiques sont observés :

- Le premier processus est l'interaction résonnante. Un phonon peut être absorbé par un S2N pris dans une population à l'équilibre thermique. Ceci diminue l'intensité de l'onde ultrasonore. Au fur et à mesure que des S2N se peuplent, la probabilité d'absorption d'un phonon diminue. L'atténuation est donc saturable lorsque le flux incident augmente. On a alors dans ce régime :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{res}} = \frac{n(o)\gamma^2}{\rho v^2} \text{Log} \frac{T}{T_0} ; \alpha_{\text{res}} = \frac{\Pi n(o)\gamma^2}{\rho v^3} \omega \text{th} \frac{\omega}{2kT}$$

avec $\Delta V = V(T) - V(T_0)$ et T_0 une température arbitraire.

- Le second processus est un processus relaxationnel. Lorsqu'un S2N, initialement à l'équilibre thermique, subit l'influence des déformations locales dues à une onde ultrasonore, l'écart entre ces deux niveaux varie. Une population de S2N va ainsi se trouver hors équilibre et relaxer vers un nouvel équilibre en un temps T_1 :

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{M_1^2}{v_1^2} + \frac{2M_t^2}{v_t^2} \right) \frac{E^3}{2\Pi\rho h^4} \coth \left(\frac{E}{2kT} \right)$$

Dans ce processus :

* à haute température ($\omega T_1 \ll 1$)

$$\alpha_{\text{rel}} = \frac{n(o)\gamma^2}{2\rho v^3} \Pi$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{rel}} = \frac{n(o)\gamma^2}{2\rho v^2} \text{Log} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) - \frac{3}{2} \frac{n(o)\gamma^2}{\rho v^2} \text{Log} \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

* à basse température

$$(\alpha)_{\text{rel}} = A T^3$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{rel}} = B \frac{T^6}{\omega^2}$$

où A et B sont des constantes.

Ce modèle, par sa capacité à expliquer la plupart des résultats expérimentaux dans les verres, est à présent largement admis. Cependant, l'origine microscopique des défauts reste incomprise et constitue l'objet de nombreuses recherches en cours, en particulier sur le lien entre ces excitations et l'état amorphe.

ANNEXE II

Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les douze premières voisines du type (011) numérotées de I à XII.

$$\begin{array}{l}
 \phi^{0I} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & \cdot & -b_1 \\ \hline C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \hline \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & \cdot & \gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0II} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & C_1 & A_1 & a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & a_1 & -a_1 & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0III} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & \cdot & b_1 \\ \hline -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot \\ \hline \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \\
 \\
 \phi^{0IV} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -C_1 & A_1 & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & a_1 & a_1 & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0V} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \hline \cdot & \cdot & B_1 & -b_1 & b_1 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & b_1 & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0VI} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \hline \cdot & \cdot & B_1 & -b_1 & -b_1 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & b_1 & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \\ \hline \end{array} \\
 \\
 \phi^{0VII} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \hline \cdot & \cdot & B_1 & b_1 & -b_1 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & -b_1 & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0VIII} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \hline \cdot & \cdot & B_1 & b_1 & b_1 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & -b_1 & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0IX} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & \cdot & -b_1 \\ \hline -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \hline \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \\
 \\
 \phi^{0X} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -C_1 & A_1 & a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -a_1 & -a_1 & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0XI} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & \cdot & b_1 \\ \hline C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot \\ \hline \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \\ \hline \end{array} \quad \phi^{0XII} = \begin{array}{|cc|cc|} \hline B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & -b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & C_1 & A_1 & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -a_1 & a_1 & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$



Si l'on tient compte des seuls premiers voisins, on introduit huit coefficients indépendants :

$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$$

Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les six secondes voisines du type (100) numérotées de 1 à 6. Coefficient de couplage singulier.

$$\phi^{01} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & a_2 & \cdot & B_2 & \cdot \\ \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{02} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & -a_2 & B_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{03} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot & B_2 & \cdot \\ \cdot & a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{04} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & a_2 & B_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{05} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -a_2 & \cdot & B_2 & \cdot & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{06} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & a_2 & \cdot & B_2 & \cdot & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & B_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{00} = \left(\begin{array}{c|c} A_0 & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \hline & a_0 \\ & \cdot \\ & a_0 \end{array} \right)$$

Si l'on tient compte des premiers et des seconds voisins, on introduit treize coefficients indépendants :

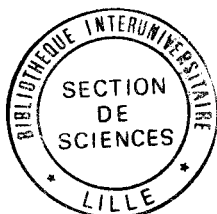
$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, A_2, B_2, a_2, \alpha_2, \beta_2$$

Il est entendu que les coefficients A_0 et α_0 peuvent s'exprimer au moyen des autres.

REFERENCES

- [1] Rapport de prospective. Physique de la matière condensée C.N.R.S. D.G.R.S.T. (1980).
- [2] Adachi, Suga, Seki ; Bull. Chem. Soc. Jpn 41 (1968) 1073.
- [3] Satija, Wang ; Solid State Comm. 28, 617 (1978).
- [4] Hess, Deconde ; Phys. Rev. B 24 (1981) 7419.
- [5] Press, Janik, Grimm ; Z. Phys. B Cond. Matter 49, 9-16 (1982).
- [6] Courtens ; J. Phys. Lettres 43 (1982) L 199-204.
- [7] Foulon, Amoureux, Sauvajol, Lefebvre, Descamps ; J. Phys. C. Solid State Phys. 16 (1983) L 265-269.
- [8] Amoureux, Bee ; Acta. Crist. B 35 (1979) 2957-62.
- [9] Foulon, Amoureux, Sauvajol, Cavrot, Muller ; J. Phys. C. Solid State Phys. 17 (1984) 4213-29.
- [10] Foulon, Lefebvre, Amoureux, Muller, Magnier ; Journal of Physic, doit être publié.
- [11] Amoureux, Castelain, Benada, Bee, Sauvajol ; J. Phys. 44 (1983) 513.
- [12] Amoureux, communication privée.
- [13] Vacher, Pelous, Bonnet, Boissier, Sauvajol ; Proceeding of the XVth European Symposium on dynamical properties of Solid Leuven (1983).
- [14] Cooper, Nathans ; Acta.-Cryst. 23 (1967) 357.
- [15] Sauvajol ; Thèse d'Etat (1982) Lille.

- [16] Descamps, Caucheteux, Odou, Sauvajol ; J. Phys. Lett. 45 (1984) L 719-27.
- [17] Descamps, Odou, Caucheteux ; J. Phys. Lett. 46 (1985) L 261-65.
- [18] Descamps ; J. Phys. C. Solid State Phys. 15 (1982) L 7265-82.
- [19] Burns, Dacol ; Solid State Comm. 51, 10 (1984) 773-775.
- [20] Poulet, Mathieu ; Spectres de vibration et de symétrie des cristaux (1970)
Gordon and Breach, Paris.
- [21] Guinet, communication privée.
- [22] Bonnet, Boissier, Pelous, Vacher, Descamps, Sauvajol ; J. Phys. Lettres 46
(1985) L 617-21.
- [23] Delaunay ; Solid State Phys. 2 (1956) 263.
- [24] Damien, Thèse d'Etat (1978), Lille.
- [25] Herzfeld, Litovitz ; "Absorption and dispersion of ultrasonic waves"
(1959) Academic Press, New-York.
- [26] Sokoloff, Loveluck ; Phys. Rev. B 7-4 (1973) 1644-50.
- [27] Sauvajol, Lefebvre, Amoureux, Bee ; J. Phys. C 15 (1982) 6523-32.
- [28] Born, Huang ; "Dynamical theory of crystal Lattices" (1962), Oxford
Clarendon Press.
- [29] Brodsky ; Light scattering in solids I, Cardona Springer Verlag (1975).
- [30] De Raedt, Michel ; Phys. Rev. B 19-2 (1979), 767.
- [31] Sauvajol, Bee, Amoureux ; Molecular Phys. 46-4 (1982) 811-26.
- [32] Stolen ; Phys. Chem. Glasses 11, 83 (1970).



RESUME

Le travail de cette thèse est une contribution à la caractérisation de la phase particulière du 1-CYANOADAMANTANE, notée Ig, obtenue par trempe de la phase plastique (phase I). Dans cette phase le 1-CYANOADAMANTANE présente des caractéristiques identiques à celles des verres tout en conservant son caractère cristallin.

Par des mesures de diffusion cohérente élastique des neutrons nous avons mis en évidence l'existence d'un ordre antiferroélectrique dans la matrice gelée du CYANOADAMANTANE. Cette description permet d'expliquer le changement d'allure de la bande de libration intervenant dans le spectre Raman basse fréquence à Tg ainsi que la présence de deux bandes de libration observée en diffusion cohérente inélastique des neutrons dans la phase vitreuse.

Les courbes de dispersion complètes d'un cristal vitreux ont été obtenues et montrent un bon accord avec le modèle phénoménologique de Born-Von-Karman.

L'étude en température des pentes des branches acoustiques a permis la comparaison des vitesses de propagation des ondes hypersonores obtenues par diffusion Brillouin et neutronique. Elle montre un comportement différent suivant les composés hydrogénés ou deutériés.

Une expérience de diffusion cohérente des neutrons à basse température a révélé un comportement original de la phase cristal vitreux du CYANOADAMANTANE qui pourrait être relié au modèle du système à deux niveaux employé dans les verres classiques.

MOTS CLES :

Cristal plastique - Cristal vitreux - Cyanoadamantane - Diffusion neutron - Diffusion Raman - Transition vitreuse - Verres.