

50376
1986
13

THÈSE

50376
1986
13

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

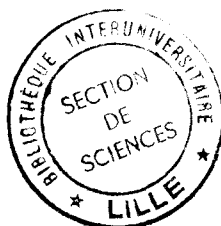
en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Alain HEDOUX

ETUDE DE LA DYNAMIQUE D'UN CRISTAL MOLECULAIRE DANS SA PHASE «ORDONNEE» : LA TRIETHYLENEDIAMINE



Soutenue le 10 Janvier 1986 devant la Commission d'Examen

Président :	R.	FOURET, Professeur USTL Lille I
Rapporteur :	R.M.	PICK, Professeur Paris VI
Rapporteur :	J.	LEFEBVRE, Professeur USTL Lille I
Examineur :	J.L.	SAUVAJOL, Chargé de Recherche USTL Montpellier

A mes parents.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I dans l'équipe de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (U.A. 801).

Je remercie Monsieur le Professeur FOURET de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Monsieur J.L. SAUVAJOL, Chargé de Recherche au C.N.R.S. m'a fait profiter de son expérience de grande qualité. Son aide précieuse et constante a permis l'aboutissement de ce travail. Je lui suis extrêmement redevable et tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur PICK de l'Université de Paris VI et Monsieur le Professeur LEFEBVRE de l'Université de Lille ont accepté de juger ce travail. J'en suis sincèrement honoré et je leur exprime ma reconnaissance.

Messieurs M. BEE, M. MORE et B. HENNION sont intervenus efficacement dans la réalisation des expériences de diffusion neutronique ; je leur en suis reconnaissant et les remercie vivement.

Madame J. BELLOC du L.A.S.I.R. a contribué à la réalisation de ce travail en nous fournissant les renseignements indispensables quant à la deutériation de la triéthylènediamine. Nous lui en sommes sincèrement reconnaissants.

Ses précieux conseils ont permis à C. CARPENTIER et D. PREVOST d'affiner la technique de deutériation de la triéthylènediamine. Monsieur M. MULLER a été le "Créateur" des monocristaux d'excellente qualité que j'ai systématiquement détruits au cours de mes expériences. Monsieur G. ODOU, Ingénieur C.N.R.S., a mis au point tout "l'environnement" de l'échantillon que j'ai utilisé. J'adresse à tous mes plus sincères et amicaux remerciements.

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

Un grand merci à Madame PARSY qui a assuré avec beaucoup de compétence et de gentillesse la dactylographie et la mise en page de ce mémoire.

J'adresse enfin mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD pour la qualité de ses dessins et à Monsieur FAUQUEMBERGUE et son équipe qui se sont chargés de la reproduction de ce mémoire.

S O M M A I R E

	Page
Chapitre 1 : Introduction.....	1
PARTIE A : STRUCTURE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL DANS LA PHASE PLASTIQUE DE LA TRIETHYLENEDIAMINE (PHASE I).	
Chapitre 2 : Structures des Phases I et II de la triéthylènediamine.....	5
Chapitre 3 : Etude par diffusion incohérente neutronique du désordre orientationnel de la phase plastique de la triéthylènediamine.....	31
PARTIE B : DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE (PHASE II) DE LA TRIETHYLENEDIAMINE...	
Chapitre 4 : Etude par diffusion Raman de la dépendance en température des fréquences et des largeurs des modes actifs en diffusion Raman.....	59
Chapitre 5 : Etude expérimentale des courbes de dispersion par diffusion cohérente des neutrons.....	95
Chapitre 6 : Modèle quasi harmonique de la triéthylènediamine.....	131
Chapitre 7 : Conclusion.....	171
Annexes.....	173

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les transitions de phase ordre-désordre ont fait l'objet d'un grand nombre d'études ces dernières années. D'une manière générale la transition de phase intervient entre une structure basse température ordonnée de faible symétrie (le plus souvent monoclinique) et une phase haute température à désordre orientationnel dont la structure moyenne est de haute symétrie (le plus souvent cubique à faces ou corps centrés). Dans notre groupe nous nous sommes essentiellement intéressés aux transitions de phase de ce type pour des cristaux moléculaires dont les molécules ont une symétrie d'ordre trois. L'anisotropie de la symétrie moléculaire permet de distinguer en effet dans la phase désordonnée deux types de mouvement de réorientation :

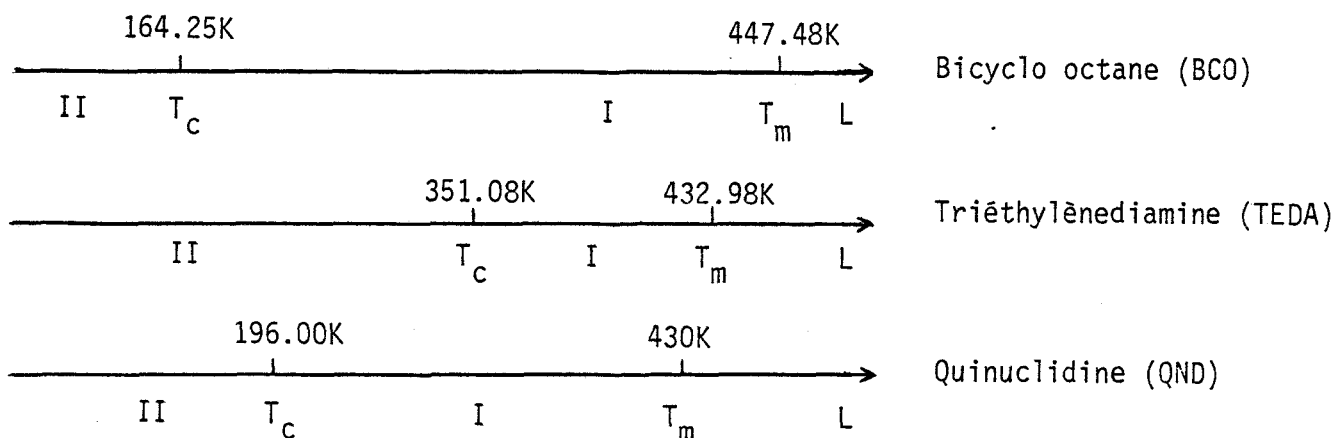
- un mouvement de réorientation de l'axe C_3 moléculaire ;
- un mouvement de réorientation uniaxial autour de l'axe C_3 moléculaire.

A chacun de ces mouvements on peut associer des temps de relaxation dont les valeurs et les variations avec la température peuvent être obtenues à partir de mesures de diffusion neutronique, de résonance magnétique nucléaire, de relaxation diélectrique, de diffusion Raman...

Récemment nous nous sommes intéressés au cas particulier de la famille des bicyclo (222) octane de formule générale $X(CH_2 CH_2)_3Y$.

X, Y = CH	$HC(CH_2 CH_2)_3CH$	bicyclo [2,2,2] octane
X, Y = N	$N(CH_2 CH_2)_3N$	triéthylènediamine ou 1.4 diaza-bicyclo [2,2,2] octane
X = N, Y = CH	$N(CH_2 CH_2)_3CH$	Quinuclidine ou 1-azabicyclo [2,2,2] octane

Cette famille présente la séquence suivante de transition de phase :



L = liquide ; I = phase à désordre orientationnel ; II = phase ordonnée.

La caractéristique de cette famille de composés est de posséder une phase basse température ordonnée de haute symétrie : symétrie hexagonale compacte, la structure moyenne de la phase désordonnée étant cubique à faces centrées. On peut ainsi supposer que la transition h.c.p \rightarrow f.c.c s'accompagne d'une activation du désordre dans la phase basse température à l'approche du point de transition. D'où l'intérêt de l'étude particulière de la triéthylènediamine (figure I-1) qui est, parmi ces composés, le seul à être dans sa phase ordonnée à la température ambiante, ce qui facilite sa fabrication dans cette phase et autorise une étude de la transition ordre-désordre à partir de l'évolution des paramètres statiques et dynamiques de la phase basse température.

Le plan de ce mémoire sera le suivant :

- Dans la partie A nous présentons les structures cristallographiques des deux phases de la triéthylènediamine (chapitre II). La structure de la phase II, déterminée par plusieurs auteurs ne fait l'objet que de brefs rappels, indispensables à l'étude du processus de transition.

La résolution de la structure de la phase I, réalisée à partir de mesures effectuées sur monocristaux apporte des éléments supplémentaires à cette étude.

Dans le troisième chapitre nous décrivons les mouvements de réorientation de la molécule de triéthylènediamine entre ces positions d'équilibre. Les valeurs des temps de relaxation relatifs au mouvement d'une molécule dans un potentiel effectif sont déterminés à partir de mesure de diffusion incohérente quasi-élastique neutronique.

- Dans la partie B nous étudions les mouvements collectifs des molécules dans la phase basse température de la triéthylènediamine par diffusion Raman (chapitre IV) et diffusion cohérente des neutrons (chapitre V). Nous obtenons ainsi des informations sur les modes de libration mettant en jeu des mouvements de grande amplitude autour de l'axe C_3 moléculaire, soupçonnés de jouer un rôle dans la transition de phase. En effet les mesures de résonance magnétique nucléaire de G. Smith ont montré l'existence d'une réorientation moléculaire autour de l'axe d'ordre trois de la molécule (entre positions indiscernables) à partir de 190 K, celle-ci étant supposée précéder la réorientation générale de la molécule à T_c .

La détermination des courbes de dispersion suivant la direction \vec{c}^* nous a permis de bâtir un modèle quasi-harmonique de la dynamique de la triéthylènediamine (chapitre VI).

- Dans le chapitre VII, une synthèse des principaux résultats est effectuée, permettant de conclure sur l'intérêt de ce mémoire.

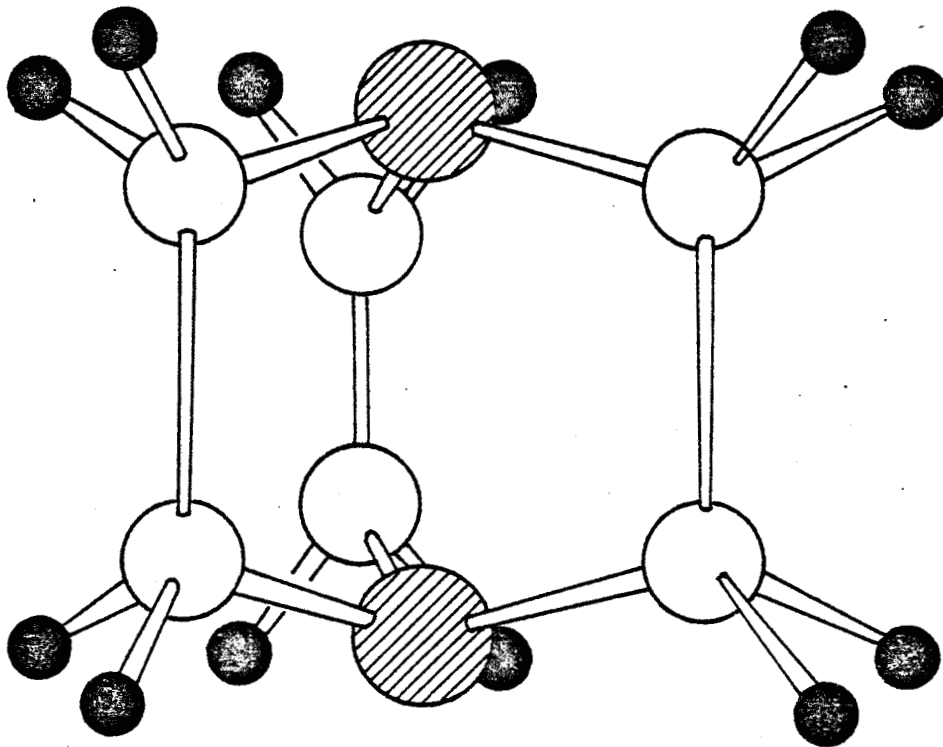


Figure I-1 :

Squelette de la molécule de triéthylènediamine

PARTIE A

STRUCTURE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL
DANS LA PHASE PLASTIQUE
DE LA TRIETHYLENEDIAMINE (PHASE I)

CHAPITRE 2

STRUCTURES DES PHASES I ET II
DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

II-1 RAPPELS SUR LA STRUCTURE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE DE TEDA

II.1.1. Définition de la structure de TEDA à température ambiante
(T = 298 K)

La structure cristallographique de TEDA (dans sa phase II) a été étudiée par plusieurs auteurs [1,2,3].

Jusqu'à la température $T_c = 351$ K, TEDA cristallise dans une phase ordonnée (phase II) de symétrie hexagonale compacte, le groupe spatial étant $P6_3/m$ avec deux molécules par maille élémentaire (figure II-1).

Les molécules (de symétrie D_{3h}) sont repérées dans la maille par les coordonnées de leur centre de gravité (G_i) exprimées dans le repère cristallographique défini par : $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 6.14 \text{ \AA}$ et $|\vec{c}| = 9.46 \text{ \AA}$.

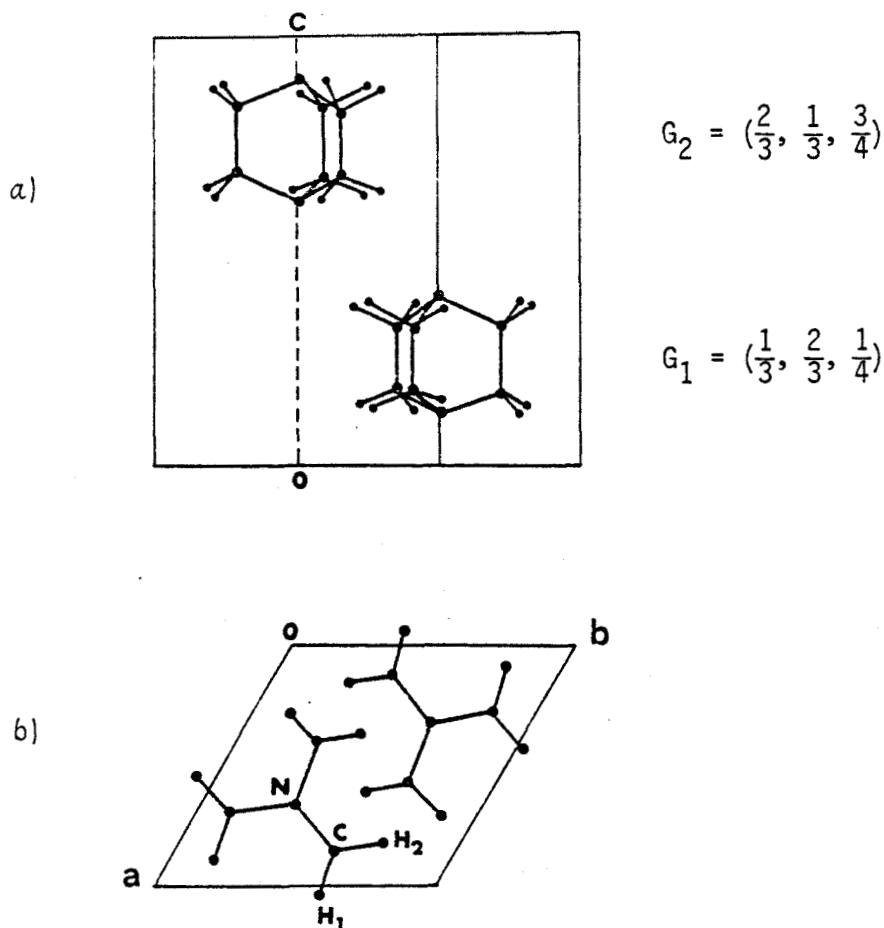


Figure II-1 :

Représentation de la maille élémentaire de TEDA

(a) dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

(b) dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

II.1.2. Influence de la température sur les paramètres définissant la structure

La structure de la phase II de TEDA a été déterminée à deux températures (par J.L. Sauvajol, [3]) $T = 110$ K, $T = 298$ K.

La comparaison des principaux résultats issus de ces deux études est présentée dans le tableau II-1.

T (K)	a=b (Å)	c (Å)	$(L_{11})^{1/2}$ (degré)	$(L_{33})^{1/2}$ (degré)
110	6.08 (4)	9.34 (4)	2.8 (1.2)	3.7 (1.2)
298	6.14 (2)	9.46 (2)	3.4 (1.5)	6.2 (2.0)

Tableau II-1

On remarque, à la vue du tableau II-1, que le tenseur de libration présente une forte anisotropie ($L_{33}/L_{11} \approx 3.2$) à $T = 298$ K, alors qu'à $T = 110$ K cette anisotropie n'est pas significative.

Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'une libration autour de l'axe moléculaire d'ordre 3, dont l'amplitude croît avec la température et peut être mis en parallèle avec les résultats RMN de G. Smith qui prévoit l'apparition d'un désordre uniaxial entre positions indiscernables à partir de $T = 190$ K.

Il manque malheureusement, pour affiner cette étude, les mesures au voisinage de la température de transition $T_c = 351$ K.

II-2 STRUCTURE DE LA PHASE I DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

La détermination de la structure dans la phase haute température de la triéthylènediamine a été initialement réalisée par Nimmo et Lucas [4] sur un échantillon de poudre à $T = 354$ K. Ils ont observé neuf raies non équivalentes. Les deux raies les plus intenses (111) et (200) (de ce fait affectées par l'extinction secondaire) ont été éliminées dans leurs affinements. Ayant pour objectif l'étude des mouvements moléculaires de TEDA dans ses différentes phases, il nous a paru nécessaire de déterminer la structure de la phase I à partir des données de diffraction X sur un monocristal afin d'affiner et de compléter les résultats de Nimmo et Lucas.

II.2.1. Conditions expérimentales

La réalisation de l'expérience nécessite de résoudre deux problèmes techniques. Le premier réside dans la fabrication d'un monocristal de TEDA à haute température, le second étant la conservation du cristal dans de bonnes conditions d'utilisation.

Pour réaliser cette expérience nous avons dû utiliser un four haute température monté sur le 4 cercles du diffractomètre. Le schéma de ce four est représenté figure II-2a. Il est de forme cylindrique. Le capillaire renfermant le produit est collé dans une gaine de laiton, elle-même fixée dans un cylindre creux qui joue le rôle de cheminée en canalisant l'air chaud. Ce four n'étant pas doté d'une sonde nous avons procédé à son étalonnage à l'aide d'un thermocouple (cuivre/constantan) placé dans les mêmes conditions que le cristal. La courbe obtenue pour $\chi=0$ (figure II-3) a été vérifiée pour différentes valeurs de χ allant de 0 à 90°.

II.2.1a. Fabrication d'un monocristal de TEDA dans sa phase I

La technique de fabrication est la suivante. Une faible quantité de TEDA purifiée (par sublimations successives et utilisation de tamis moléculaire) est introduite dans un capillaire de Lindeman dans lequel un vide primaire est réalisé ; le tube est scellé à la flamme comme le montre schématiquement la figure II-2b.

La méthode de fabrication que nous avons utilisé peut s'apparenter à la technique de Bridgmann. Dans un premier temps on amène la température de l'échantillon de poudre au-dessus de la température de fusion $T_m = 433$ K. On observe que toute la quantité de produit est liquéfiée. Dans un deuxième temps on abaisse très lentement la température de l'échantillon d'une manière continue. On observe quand la température passe au-dessous de T_m un début de cristallisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant des cycles de température autour de T_m , dès que la cristallisation a commencé.

Quand on estime que la qualité du germe formé est correcte (un jugement basé sur une observation optique du cristal est très approximatif) on abaisse très lentement la température. On observe de proche en proche par modification de l'interface solide-liquide la cristallisation du milieu ; la fin de la cristallisation est indiquée par la forme du ménisque.

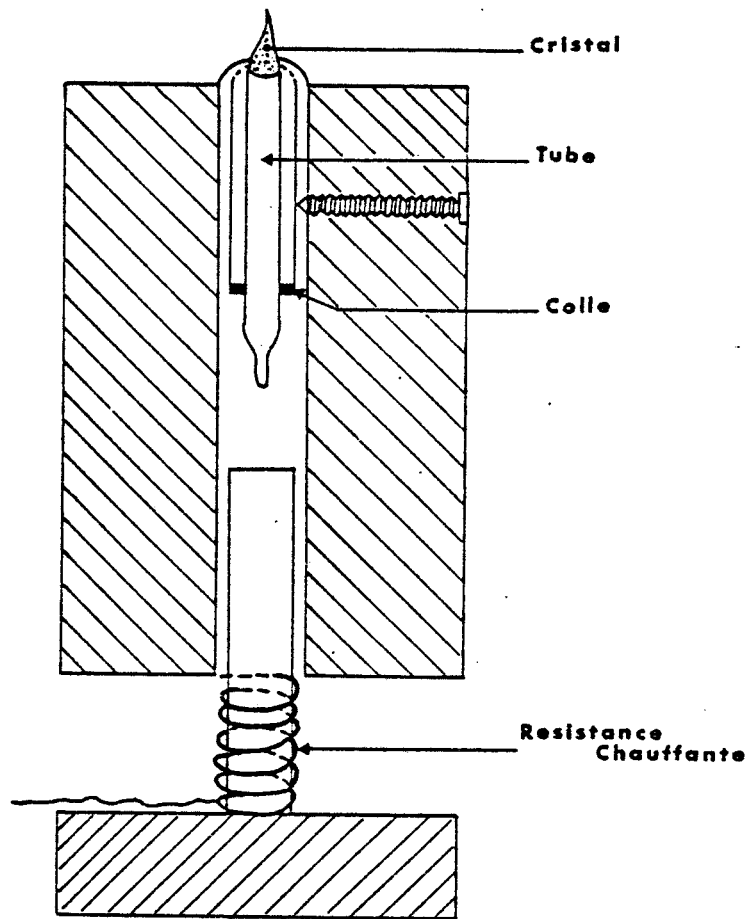


Figure II-2a :
Coupe du four utilisé pour la fabrication
des monocristaux de TEDA

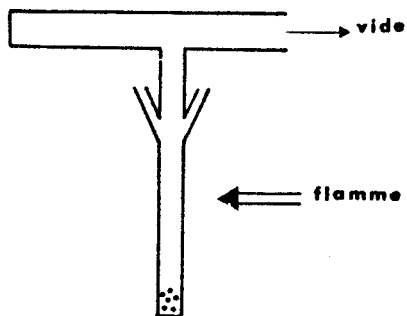


Figure II-2b :
Préparation du capillaire de Lindeman

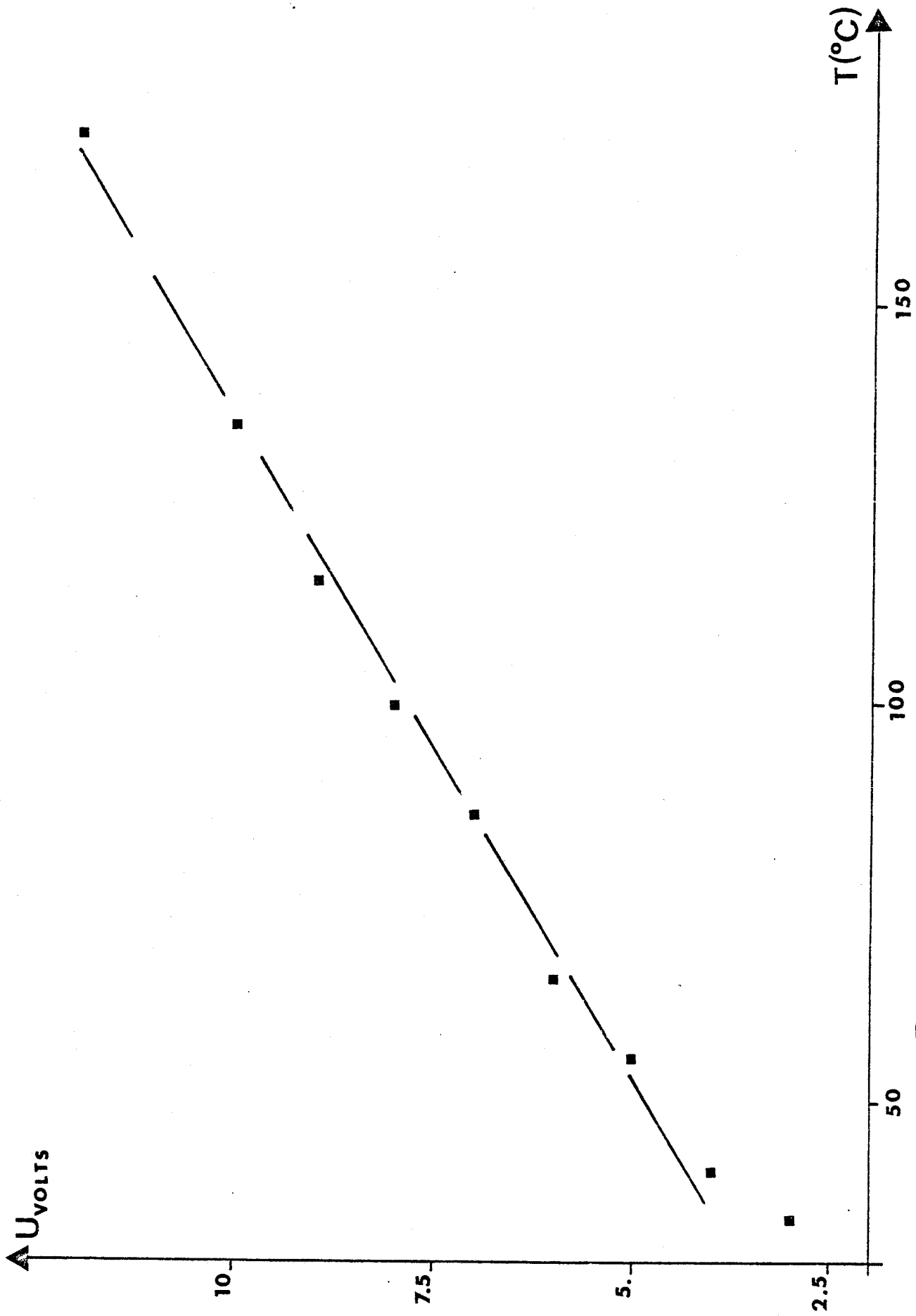


Figure II-3 : Courbe d'étalonnage de la régulation du four



II.2.1b. Conservation du cristal

Le cristal utilisé pendant une collection de données doit rester strictement dans des conditions identiques durant toute l'expérience. En particulier il ne doit pas fluer le long des parois du tube lorsqu'il subit diverses rotations. Nous avons vérifié lors de son étalonnage que notre four maintient à une température constante le capillaire, lors des réorientations du quatre cercles. Tout phénomène de fluage est ainsi stoppé.

II.2.2. Obtention et corrections des intensités diffractées

II.2.2a. Obtention des données brutes

Le diffractomètre que nous avons utilisé est le diffractomètre automatique PW 1100 à quatre cercles (figure II-4). La longueur d'onde du faisceau incident de rayons X utilisé est celle de la raie K_{α} du molybdène qui vaut 0.7107 \AA .

Les intensités intégrées des raies de diffraction ont été obtenues par balayage θ - 2θ sur une largeur de 2° à la vitesse de 0.6 degré par minute. Le domaine angulaire a été fixé de 3° à 25° . D'autre part, compte-tenu de l'encombrement du four, l'angle azimuthal de balayage χ a été limité à 40° .

Finalement 71 réflexions ont été mesurées correspondant à 19 raies non équivalentes ayant une intensité significative ($I_{\text{obs}} > 3\sigma$). Elles s'indexent dans un réseau cubique de paramètre $a = 8.89 \text{ \AA}$ à $T = 388 \text{ K}$. Le profil de la raie $(0\ 0\ \bar{2})$ représenté figure II-5 confirme l'obtention d'un monocristal et nous renseigne sur sa mosaïcité.

Les 19 réflexions mesurées ont les extinctions systématiques

$$h+k = 2n+1, k+l = 2n+1 \text{ et } l+h = 2n+1$$

ce qui permet de conclure en un réseau cubique à faces centrées.

De plus l'égalité des intensités

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

Figure II-4 :

Le diffractomètre automatique à quatre cercles (PW 1100)

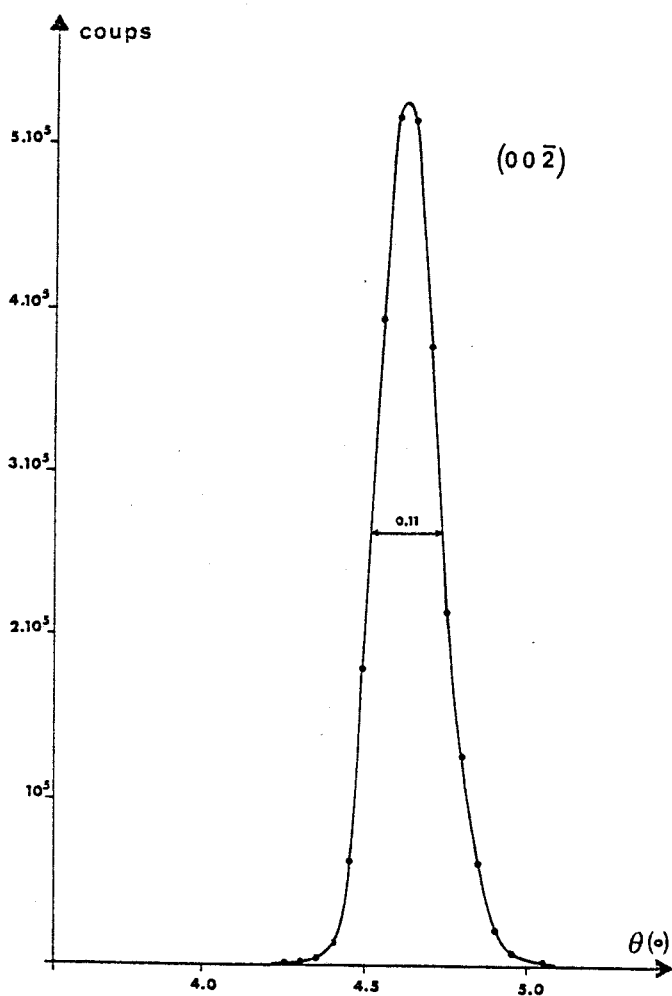
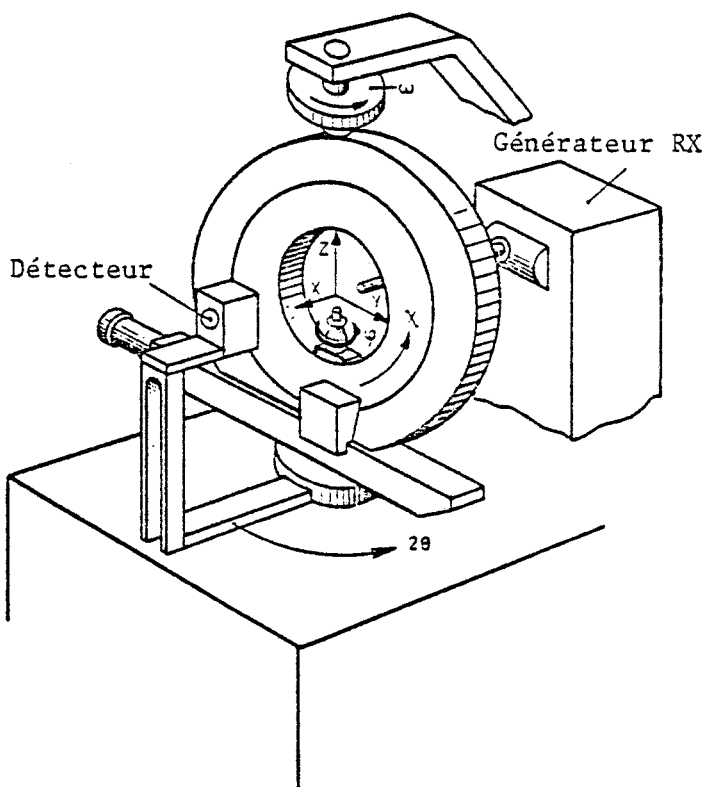


Figure II-5 :

Profil de la raie $(00\bar{2})$



impose l'un des trois groupes spatiaux suivants :

Fm3m, F $\bar{4}$ 3m et F432

II.2.2b. Corrections des intensités expérimentales

L'intensité mesurée, appelée intensité intégrée, a pour expression :

$$\frac{E\omega}{I_0} = \frac{\alpha_e^2}{V_m^2} \cdot V \cdot A \cdot LP \cdot |F(\vec{Q})|^2 \quad (\text{II-2-1})$$

- où
- E est l'énergie reçue par le détecteur
 - ω la vitesse de rotation du cristal
 - I_0 l'intensité du rayonnement
 - α_e la longueur de diffusion d'un électron
 - A,LP la correction d'absorption et le facteur de Lorentz-polarisation
 - $F(\vec{Q})$ le facteur de structure, prenant en compte les termes d'agitation thermique que nous analyserons par la suite
 - \vec{Q} le vecteur de diffusion

• Facteur de Lorentz-polarisation

Les intensités des raies enregistrées ont été systématiquement corrigées par le facteur de Lorentz (L) et un facteur de polarisation (P) (tableau II-2).

- Le premier terme correctif tient compte du fait que pendant le temps dt, le cristal tourne de $d\theta = \omega dt$. La mesure de l'intensité d'une raie est en effet effectuée en tournant le cristal autour de l'angle de Bragg. Le facteur de Lorentz s'écrit :

$$L(h,k,l) = 1 / \sin 2\theta$$

- Le terme de polarisation traduit le fait que lors d'une réflexion, le facteur de réflexion de la composante de l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est différent de celui de la composante parallèle au plan. Ici il y a deux réflexions : la première réflexion du faisceau de lumière naturelle sur le monochromateur, la seconde réflexion du faisceau polarisé sortant du monochromateur sur le crista

(h,k,l)	Int. obs. non corrigées	Fact. obs. corrigés	Fact. calc. (F.A.S.)	Fact. calc. (T.L.S.)
* 1 1 1	17011577	1536.31	2069.25	1477.76
* 2 0 0	8890016	1194.86	1421.70	999.31
* 2 2 0	2245	22.75	27.70	59.72
* 3 1 1	178612	220.57	217.13	228.34
* 2 2 2	484176	371.60	325.87	363.94
* 4 0 0	158380	229.05	228.20	226.70
* 3 3 1	106274	196.97	190.75	193.91
* 4 2 0	59086	148.95	159.97	143.56
* 3 3 3	43559	139.03	135.08	150.82
* 5 1 1	23225	101.52	107.03	98.13
4 4 0	4168	45.15	46.30	43.09
* 4 2 2	54415	146.27	134.17	133.72
5 3 1	669	18.56	17.32	25.06
6 0 0	8771	67.77	71.06	74.94
5 5 1	3959	50.57	50.82	71.06
7 1 1	410	16.27	12.29	11.48
6 4 0	3477	47.68	46.24	61.36
4 6 2	1268	29.47	19.75	38.17
7 1 3	488	18.59	12.53	18.74



Tableau II-2 : Intensités intégrées, facteurs de structure observés (corrigés du facteur L.P.) et facteurs de structure calculés pour les deux modèles utilisés. Les résultats de Nimmo et Lucas ont été obtenus à partir des raies précédées d'un astérisque.

L'expression du terme correctif s'écrit :

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

α étant l'angle de réflexion du faisceau incident sur le monochromateur.

C'est en fait l'inverse du facteur de Lorentz-polarisation

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

qui sera appliquée à l'intensité mesurée pour obtenir l'intensité corrigée.

• Le facteur de structure $F(\vec{X})$ en diffraction de rayons X

L'intensité diffractée par un cristal dont la densité électronique est $\rho(\vec{R})$ peut s'exprimer à l'aide du facteur de structure $F(\vec{X})$ défini par :

$$F(\vec{X}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{R}) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \quad (\text{II-2-2})$$

Il est pratique de répartir $\rho(\vec{R})$ dans un milieu périodique en une série de distributions atomiques $\rho_j(\vec{R})$ centrées sur les noyaux j . Du fait des mouvements atomiques des noyaux liés à l'agitation thermique, au désordre d'orientation ou de translation $\rho_j(\vec{R})$ peut être exprimée comme le produit de convolution suivant :

$$\rho_j(\vec{R}) = \rho_j^0(\vec{R}) \times P_j(\vec{R}) \quad (\text{II-2-3})$$

où $\rho_j^0(\vec{R})$ représente la densité électronique statique
et $P_j(\vec{R})$ la probabilité d'avoir l'atome j en \vec{R} .

En portant (II-2-3) dans (II-2-2) on arrive à l'expression générale du facteur de structure

$$F(\vec{X}) = \sum_{j \in \text{maille}} f_j(\vec{X}) \cdot \int P_j(\vec{R}) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \quad (\text{II-2-4})$$

On met ainsi le facteur de diffusion de l'atome j (f_j) en évidence :

$$f_j(\vec{X}) = \int \rho_j^0 e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \quad (\text{II-2-5})$$

Dans les systèmes que nous étudions les atomes sont regroupés en des molécules rigides ce qui permet d'écrire le facteur de structure sous la forme :

$$F(\vec{X}) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n f_k(\vec{X}) \int_{\text{maille}} p_k^i(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{r} \quad (\text{II-2-6})$$

La première somme porte sur le nombre de molécules et la seconde sur le nombre d'atomes de la molécule.

C'est dans la définition de $p_k^i(\vec{r})$ qu'on peut rendre compte :

- dans une phase ordonnée des déplacements thermiques des atomes ;
- dans une phase désordonnée de ces mêmes déplacements thermiques ainsi que du désordre d'orientation moléculaire.

Dans tous les affinements de structure à désordre orientationnel nous utiliserons la conception mécaniste (due à Pauley) qui consiste à introduire directement les tenseurs d'agitation thermique des molécules sans passer par l'intermédiaire des coefficients d'agitation thermique de chaque atome.

On restreint ainsi le nombre de paramètres à affiner ce qui permet en règle générale une convergence rapide. Ceci est d'autant plus nécessaire dans une phase à désordre orientationnel que le nombre de raies significatives est faible.

Pour résoudre la structure haute température de la triéthylènediamine deux modèles ont été utilisés :

- Un modèle de désordre statique qui consiste à considérer pour chaque maille le nombre N de molécules par site, nécessaire pour rendre compte de la symétrie moyenne du site et à affecter le poids $1/N$ à chaque molécule. Nous avons donc utilisé le programme ORION [5] (André, Fourme et Renaud) qui considère chaque molécule comme une molécule rigide.

- Un modèle qui consiste à développer sur une base de fonctions adaptées à la symétrie de la molécule et du site le facteur de structure $F(\vec{X})$. Dans ce modèle, le désordre d'orientation est plus naturellement pris en compte par la

définition d'une probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ de la molécule (Ω étant la donnée des angles d'Euler repérant l'orientation de la molécule par rapport au système de référence cristallographique).

II.2.2c. Affinement

Pour déterminer la structure, on compare les valeurs observées $|F_0|$ (obtenues après correction des intensités mesurées) et les valeurs calculées $|F_c|$ des modules des facteurs de structure.

Pour effectuer cette comparaison on multiplie les $|F_{ci}|$ par un coefficient appelé facteur d'échelle. Le facteur de structure observé s'écrit donc :

$$F_{oi}(\vec{X}) = a F_{ci}(\vec{X})$$

a étant le facteur d'échelle.

Les valeurs de F_c calculées avec les paramètres de départ (obtenus à partir des structures de différents composés isomorphes) sont généralement proches des valeurs de F_0 ; ceci nous permet d'utiliser une méthode d'affinement par moindres carrés. La procédure d'un tel affinement consiste à minimiser l'expression :

$$\sum_{i=1}^N W_i (|F_{oi}| - a|F_{ci}|)^2$$

La sommation est effectuée sur l'ensemble des facteurs de structure et W_i est un poids affecté à la réflexion i . En général on choisit pour ce coefficient l'inverse du carré de l'écart type de F_0 .

Après chaque cycle d'affinement, il est procédé au calcul des facteurs de reliabilité (R et WR) afin de juger la progression de la convergence entre $|F_0|$ et $|F_c|$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^m |F_{oi}| - |F_{ci}|}{\sum_{i=1}^m |F_{oi}|}$$

$$\text{et } WR = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m W_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2}{\sum_{i=1}^m W_i |F_{oi}|^2} \right\}^{1/2}$$

II.2.3. Analyse des résultats expérimentaux

II.2.3a. Modèle de désordre statique - utilisation du programme ORION [5]

Dans une structure ordonnée un atome est repéré dans une position $\vec{r}(\overset{i}{k})$ telle que :

$$\vec{r}(\overset{i}{k}) = \vec{r}^0(\overset{i}{k}) + \vec{u}(\overset{i}{k}) \quad (\text{II-2-7})$$

où $\vec{r}^0(\overset{i}{k})$ définit la position moyenne de l'atome k de la molécule i
et $\vec{u}(\overset{i}{k})$ le déplacement de l'atome k par rapport à sa position moyenne.

Dans ce cas la probabilité $P(\vec{r}(\overset{i}{k}))$ est équivalente à la probabilité $P(\vec{u}(\overset{i}{k}))$.

Dans le cadre de l'approximation harmonique (Cruickshank, 1956), $P(\vec{u}(\overset{i}{k}))$ s'exprime sous la forme d'une gaussienne tridimensionnelle.

Dans cette hypothèse, le facteur de structure s'écrit :

$$F(\vec{X}) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n f_k(\vec{X}) \cdot e^{i2\pi\vec{X} \cdot \vec{r}^0(\overset{i}{k})} \cdot T_k(\vec{X}) \quad (\text{II-2-8})$$

où $T_k(\vec{X})$ représente le facteur de température défini par :

$$T_k(\vec{X}) = \exp [-(\vec{X} \cdot \vec{\bar{B}}_k \cdot \vec{X})] \quad (\text{II-2-9})$$

$\vec{\bar{B}}_k$ étant le tenseur d'agitation thermique anisotrope de l'atome k.

Dans le cas d'une molécule rigide, les termes du tenseur d'agitation thermique de chaque atome peuvent être calculés à partir des termes du tenseur $\vec{\bar{\tau}}_i$ (6 x 6) décrivant les translations et les rotations de la molécule

$$\vec{\bar{\tau}}_i = \begin{pmatrix} T_i & S_i \\ S_i & L_i \end{pmatrix} \quad (\text{II-2-10})$$

où T décrit l'amplitude au carré des translations de la molécule (\AA^2)
L décrit l'amplitude au carré des librations de la molécule (rd^2)
S décrit le couplage translation-rotation ($\text{\AA} \cdot \text{rd}$).

Le facteur de Debye-Waller s'obtient par l'expression classique :

$$\langle \vec{X} \bar{B}_k \vec{X} \rangle = \frac{1}{2} X^2 \mathcal{L}^{\vec{i}}(k) \cdot \bar{\tau}_i \cdot \mathcal{L}^{\vec{i}}(k) \quad (\text{II-2-11})$$

$\mathcal{L}^{\vec{i}}(k)$ est le vecteur colonne (x 6) défini par :

$$\mathcal{L}^{\vec{i}}(k) = \left[\left(\frac{\vec{X}}{X} \right)_\alpha, \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \vec{r}_\gamma(\vec{i}) \cdot \left(\frac{\vec{X}}{X} \right)_\beta \right] \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z$$

$\vec{r}(\vec{i})$ étant le vecteur position de l'atome (\vec{i}) par rapport au centre de masse de la molécule i .

Le tenseur $\bar{\tau}$ peut être réduit à l'aide d'arguments concernant la symétrie de la molécule (D_{3h}) et du réseau (O_h). C'est en fait la symétrie du site moyen C_3 qui conduit à la forme de $\bar{\tau}$ [6] :

$$\bar{\tau}_i^m = \left(\begin{array}{ccc|ccc} T_{11}^m & & & & & \\ & T_{11}^m & & & & \\ & & T_{33}^m & & & \\ \hline & & & L_{11}^m & & \\ & & & & L_{11}^m & \\ & & & & & L_{33}^m \end{array} \right) \quad \begin{array}{l} \bar{S} = 0 \\ \bar{S} = 0 \end{array} \quad (\text{II-2-12})$$

L'indice m affecté aux éléments du tenseur $\bar{\tau}_i$ traduit le fait que $\bar{\tau}_i$ est explicité dans le repère du site (x, y, z) tel que $z // C_3$.

Nous avons imposé au tenseur S d'être nul dans la mesure où le petit nombre de raies significatives enregistrées ne permet pas de définir tous les paramètres et que généralement dans une phase à désordre orientationnel l'importance de ces termes n'intervient que peu dans la définition des positions d'équilibre moléculaire.

Ce même tenseur exprimé dans le repère cristallographique (X, Y, Z) du réseau cubique à faces centrées s'écrit :

$$\tau_i^C \left(\begin{array}{ccc|ccc} T_{11}^C & T_{12}^C & T_{12}^C & | & & \\ & T_{11}^C & T_{12}^C & | & & 0 \\ & & T_{11}^C & | & & \\ \hline & & & | & L_{11}^C & L_{12}^C & L_{12}^C \\ & 0 & & | & & L_{11}^C & L_{12}^C \\ & & & | & & & L_{11}^C \end{array} \right) \quad (\text{II-2-13})$$

avec les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{11}^m = L_{11}^C - L_{12}^C \\ T_{11}^m = T_{11}^C - T_{12}^C \end{array} \right. \quad (\text{II-2-14a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_{33}^m = L_{11}^C + 2L_{12}^C \\ T_{33}^m = T_{11}^C + 2T_{12}^C \end{array} \right. \quad (\text{II-2-14b})$$

On a donc 4 termes indépendants différents de 0.

Le programme d'affinement ORION permet de déterminer les positions et l'orientation des N trièdres moléculaires en chaque site du réseau, les coefficients d'agitation thermique et par l'application de (II-2-10) ceux des atomes k de chaque molécule. Dans tout l'affinement la forme de la molécule est imposée comme identique à celle trouvée par l'affinement des positions atomiques dans la phase basse température ordonnée (Sauvajol, Nimmo et Lucas).

Dans le modèle de désordre statique de la phase haute température de la triéthylènediamine on traite chaque molécule parmi les N situées sur un site, comme une molécule ordonnée.

L'affinement par groupe rigide nous a permis d'optimiser simultanément :

- les paramètres de position et d'orientation du groupe rigide introduits de manière à se placer dans des conditions analogues aux résultats obtenus par Nimmo et Lucas :

- ★ l'axe C_3 moléculaire est aligné le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cube ;
- ★ autour de chaque direction la molécule possède 2 positions d'équilibre se correspondant par une rotation de 60° (figure II-6).

L'orientation uniaxiale de la molécule est caractérisée par l'angle α fait entre le plan moléculaire σ_V et le vecteur $\vec{a} + \vec{b} - 2\vec{c}$ (vecteur perpendiculaire à la direction $\langle 111 \rangle$). Dans notre cas les positions des atomes étant fixées seul l'angle α a été affiné.

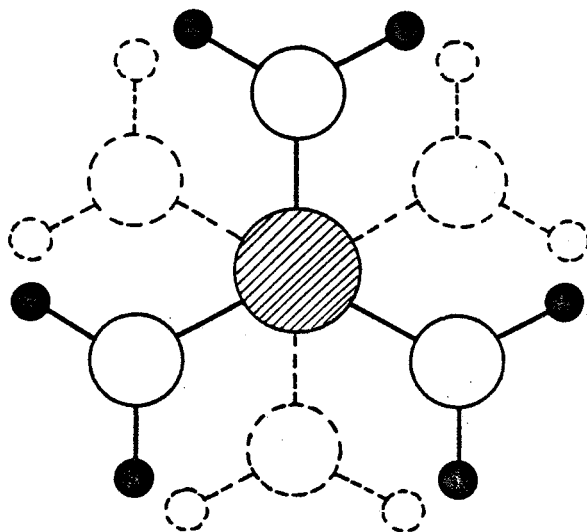


Figure II-6 : Les deux orientations possibles de la molécule autour de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube séparées d'un angle de 60° autour de cette direction. La moitié de chaque molécule est représentée sur cette figure, le plan de symétrie moléculaire σ_h correspondant au plan de la feuille.

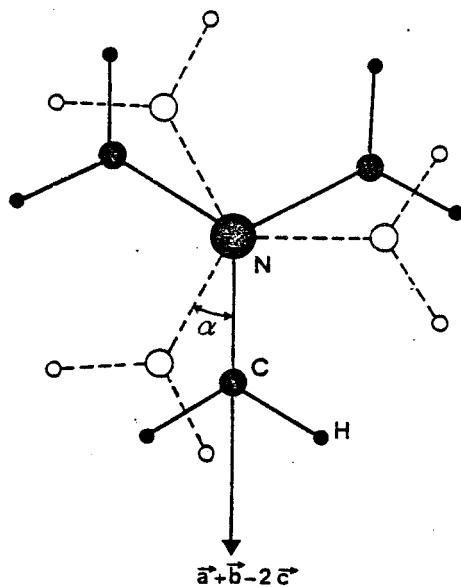


Figure II-7 : Position d'équilibre de la molécule de TEDA autour de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube. Les atomes représentés en blanc correspondent à la position de Nimmo et Lucas et les atomes représentés en noir correspondent à la position issue de nos affinements.

- les paramètres d'agitation thermique ;
- le facteur d'échelle.

Les résultats issus de cette méthode d'affinement sont présentés dans le tableau II-2. Les meilleurs facteurs de reliabilité ($R = 6.21 \cdot 10^{-2}$, $WR = 3.45 \cdot 10^{-2}$) ont été obtenus pour une valeur de α égale à 0 degré. Ceci est en désaccord avec les résultats obtenus par Nimmo et Lucas qui ont obtenu $\alpha = 30^\circ$ (figure II-7). En fixant cette valeur de α dans notre procédure d'affinement, le facteur de mérite R est d'environ 13 % ; on enregistre donc un écart significatif entre les valeurs de R correspondant aux deux orientations de la molécule. Il est intéressant d'affiner nos données à l'aide d'un autre modèle afin de justifier notre résultat.

	$T_{11}(\text{Å}^2)$	$T_{12}(\text{Å}^2)$	$T_{33}(\text{Å}^2)$	$L_{11}(\text{rd}^2)$	$L_{12}(\text{rd}^2)$	$L_{33}(\text{rd}^2)$	échelle	R,WR
repère cristal.	0.127 (0.02)	-0.035 (0.009)	0.127 (0.02)	0.045 (0.005)	0	0.045 (0.005)	2.35	R = $6.21 \cdot 10^{-2}$
repère Mol.	0.162	-	0.052	0.045	-	0.045	(0.06)	WR = $3.45 \cdot 10^{-2}$

Tableau II-2

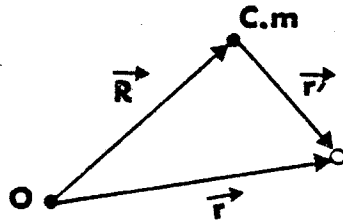
II.2.3b. Développement du facteur de structure en fonctions adaptées à la symétrie

Dans l'affinement par groupe rigide nous avons considéré le couplage translation-rotation comme nul dans la phase haute température de TEDA. De ce fait la probabilité $P_k^i(\vec{r})$ peut se mettre sous la forme :

$$P_k^i(\vec{r}) = \int A_i(\vec{R}) B_k^i(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{R} \quad (\text{II-2-15})$$

où $A_i(\vec{R})$ représente la probabilité d'avoir la molécule i en \vec{R}
 et $B_k^i(\vec{r} - \vec{R})$ la probabilité d'avoir l'atome k en \vec{r}' lorsque le centre de la molécule i est en \vec{R} . ($\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$)

Le vecteur \vec{r}' repère la position de l'atome k par rapport au centre de masse de la molécule : nous avons donc $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$ comme le montre la figure ci-dessous :



Le facteur de structure s'exprime sous la forme :

$$F(\vec{X}) = \sum_i \left(\int A_i(\vec{R}) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \right) \left(\sum_k f_k(\vec{X}) \int B_k^i(\vec{r}') e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \right) \quad (\text{II-2-16})$$

Dans le présent modèle on décrit le désordre d'orientation à partir de la définition des probabilités d'orientation des atomes dans la maille.

- Le premier terme de (II-2-16) est évalué à partir de la position du centre de masse moléculaire. Dans notre cas nous n'avons qu'une molécule par maille primitive (nous omettons par la suite l'indice i) et de ce fait la première intégrale s'écrit :

$$\int A(\vec{R}) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{R}} d\vec{R} = e^{-2\pi^2 X^2 \langle u_x^2 \rangle} \quad (\text{II-2-17})$$

- Le deuxième terme est appelé facteur de structure de rotation

$$F_{\text{rot}}(\vec{X}) = \sum_k f_k(\vec{X}) \int B_k(\vec{r}') e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \quad (\text{II-2-18})$$

En tenant compte de la symétrie moléculaire, il est possible que certains atomes situés sur une même couche (c'est-à-dire à même distance du centre de masse) soient équivalents. Dans ce cas l'expression (II-2-17) du facteur de rotation devient :

$$F_{\text{rot}}(\vec{X}) = \sum_{p=1}^S n_p f_p(\vec{X}) B_p(\vec{r}'_p) e^{i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}'_p} \quad (\text{II-2-19})$$

où p représente les différentes couches d'atomes de la molécule
et n_p le nombre d'atomes de chaque couche.

La probabilité $B_p(\vec{r}')$ s'écrit, pour une molécule rigide :

$$B_p(\vec{r}') = \frac{\delta(|\vec{r}'| - d_p)}{|\vec{r}'|^2} B_p(\theta, \varphi) \quad (\text{II-2-20})$$

où d_p est le rayon de la $p^{\text{ième}}$ couche (par rapport au centre de masse de la molécule)

et $B_p(\theta, \varphi)$ la densité de probabilité d'orientation du vecteur \vec{r}'_p dans le repère cristallin.

Cette fonction devant respecter la symétrie du site cristallin peut être développée en fonctions adaptées à la symétrie du site. Ces fonctions ont été tabulées par Bradley et Cracknell [7]. Dans le cas présent (symétrie cubique) ce sont des harmoniques cubiques notées $K_{lm}(\theta, \varphi)$, construites par combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. Ces dernières forment une base dans une représentation irréductible du groupe des rotations.

Par raison de symétrie l ne peut prendre que les valeurs entières 0,4,6,8... Les expressions des harmoniques cubiques sont données dans le tableau II-3 pour les 4 premières valeurs permises de l .

$\sqrt{4\pi} \times K_{0,1}(\theta, \varphi) = 1$
$\sqrt{4\pi} \times K_{4,1}(\theta, \varphi) = (5\sqrt{21}/4)(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5})$
$\sqrt{4\pi} \times K_{6,1}(\theta, \varphi) = (231 \sqrt{26}/8)(x^2 y^2 z^2 + \frac{1}{22} [K_{41}] - 1/105)$
$\sqrt{4\pi} \times K_{8,1}(\theta, \varphi) = \frac{65}{16} \sqrt{561} (x^8 + y^8 + z^8 - \frac{28}{5} [K_{61}] - \frac{210}{143} [K_{41}] - \frac{1}{3})$

Tableau II-3

Ces notations permettent d'exprimer la densité de probabilité sous la forme :

$$B_p(\theta, \varphi) = \sum_{lm} B_{lm}(p) K_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-2-21})$$

Pour connaître les orientations moléculaires dans le repère cristallin, on décrit globalement l'orientation du trièdre moléculaire par rapport au trièdre cristallin. Pour cela on définit $P(\Omega)$ comme la fonction de densité de probabilité qu'une molécule ait l'orientation Ω . Cette orientation est caractérisée par les angles d'Euler ($\Omega = \alpha, \beta, \gamma$) qui permettent de relier les coordonnées des atomes dans un système orthonormé lié au réseau à celles définies dans un repère lié à la molécule (figure II-8).

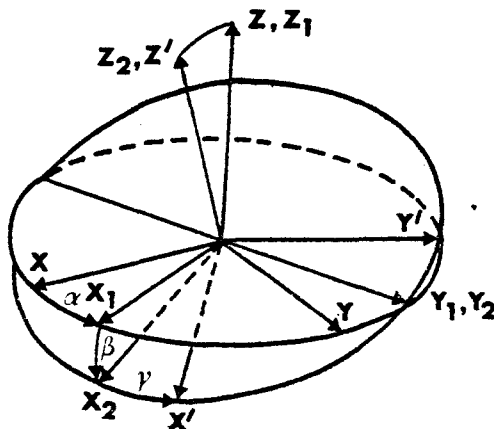


Figure II-8 :

Définition des angles d'Euler $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$

On passe du repère cristallin défini par le système d'axes $S = (X, Y, Z)$ au repère moléculaire défini par le système d'axes $S' = (X', Y', Z')$ par la succession de transformations suivantes :

- 1) une rotation $\alpha (0 \leq \alpha < 2\pi)$ autour de l'axe Z amenant le système S dans la position $S_1 = (X_1, Y_1, Z_1)$.
- 2) une rotation $\beta (0 \leq \beta < \pi)$ autour de l'axe Y_1 amenant le système S_1 dans la position $S_2 = (X_2, Y_2, Z_2)$.
- 3) une rotation $\gamma (0 \leq \gamma < 2\pi)$ autour de l'axe Z_2 amenant le système S_2 dans la position S' .

On peut alors écrire la densité de probabilité $B_p(\theta, \varphi)$ en fonction de $P(\Omega)$

$$B_p(\theta, \varphi) = \int_{\Omega} P(\Omega) C_p(\theta, \varphi) d\Omega \quad (\text{II-2-22})$$

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

Cette fonction $P(\Omega)$ doit être invariante à la fois par les opérations de symétrie du réseau cristallin (O_h) et de la molécule (D_{3h}).

Il est donc possible de développer $P(\Omega)$ à l'aide de fonctions adaptées à la symétrie appelées rotateurs et notées $U_{mm'}^1$.

$$P(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{lmm'} (2l+1) A_{lmm'}^1 U_{lmm'}^1 \quad (\text{II-2-23})$$

$A_{lmm'}^1$ étant les coefficients à déterminer.

D'après sa définition, il est possible de développer la densité de probabilité $C_p(\theta', \varphi')$ (exprimée dans le repère primé de la molécule) à l'aide de fonctions adaptées à la symétrie moléculaire $M_{lmm'}(\theta', \varphi')$

$$C_p(\theta', \varphi') = \sum_{lmm'} C_{lmm'}(p) M_{lmm'}(\theta', \varphi') \quad (\text{II-2-24})$$

Press et Hüller [8] ont montré que :

$$B_{lm}(p) = \sum_{m'} A_{lmm'}^1 \cdot C_{lmm'}(p) \quad (\text{II-2-25})$$

En portant (II-2-25) dans (II-2-21) on obtient :

$$B_p(\theta, \varphi) = \sum_{lmm'} A_{lmm'}^1 C_{lmm'}(p) K_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-2-26})$$

Connaissant le développement de $\exp[-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}'_p]$ en fonctions des harmoniques cubiques [9] on obtient l'expression du facteur de structure rotationnelle [10] :

$$F_{\text{rot}}(\vec{X}) = \sum_{p=1}^S n_p f_p(\vec{X}) 4\pi \sum_{lmm'} (i)^l j_l(2\pi X d_p) C_{lmm'}(p) K_{lm}(\theta_{\vec{X}}, \varphi_{\vec{X}}) A_{lmm'}^1 \quad (\text{II-2-27})$$

Où les $j_l(2\pi X d_p)$ sont les fonctions de Bessel sphériques $(\theta_{\vec{X}}, \varphi_{\vec{X}})$ représentant les coordonnées angulaires du vecteur de diffusion \vec{X} .

Le facteur de structure étant invariant sous l'effet des opérations de symétrie des groupes du site et de la molécule, les harmoniques cubiques appartiennent aux représentations totalement symétriques A_{1g} et A_1' . Ceci a pour effet de réduire le nombre de fonctions U_{mm}^1 , intervenant dans le développement de $P(\Omega)$ et le nombre de paramètres A_{mm}^1 , à affiner.

Les coefficients A_{11}^1 définissent les orientations de l'axe C_3 moléculaire, tandis que les autres termes A_{1m}^1 , ($m' \neq 1$) déterminent les orientations uniaxiales. Pour l'ordre $l=6$, le coefficient A_{12}^6 doit être fixé dans la procédure d'affinement. En effet le nombre de couches significatives (soit une couche d'atomes de carbone qui prend en compte le désordre uniaxial) est inférieur au nombre de représentations irréductibles $m'=2$. Il nous est donc impossible de déterminer les coefficients $C_{1m}(p)$ d'une manière unique. La courbe du facteur de mérite obtenue à partir du calcul des facteurs de structure pour différentes valeurs de A_{12}^6 présente un minimum pour $A_{12}^6 \approx 0.35$ (figure II-9).

Compte-tenu de l'expression mathématique de U_{12}^6 , il apparaît que cette valeur positive de A_{12}^6 donne des maxima de probabilité uniaxiale à $\alpha=0$ et $\alpha=60^\circ$. Ce résultat est en parfait accord avec le précédent, déduit du modèle de désordre statique.

L'ensemble des résultats issu de cette procédure d'affinement est indiqué tableau II-4. La projection stéréographique de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ (figure II-10a) et la représentation de $P_0(\Omega)$ dans le plan $(1\bar{1}0)$ (figure II-10b) montrent que cette fonction présente un maximum autour de la direction $\langle 111 \rangle$ du réseau cubique.

A_4^{11}	A_6^{11}	A_6^{12}	$\langle u_x^2 \rangle (\text{\AA}^2)$	échelle	R,WR
-0.334 (0.041)	0.223 (0.021)	0.35 -	0.166 (0.010)	97.60 (5.67)	R=7.95 10^{-2} WR=7.43 10^{-2}

Tableau II-4

II.2.4. Synthèse des résultats obtenus à partir des deux modèles

Les résultats obtenus par les deux modèles sont comparables :

On remarque le parfait accord entre la valeur $T_{11}^m = 0.162 \text{\AA}^2$ issue du premier modèle et la valeur $\langle u_x^2 \rangle = 0.166 \text{\AA}^2$ issue du second modèle.

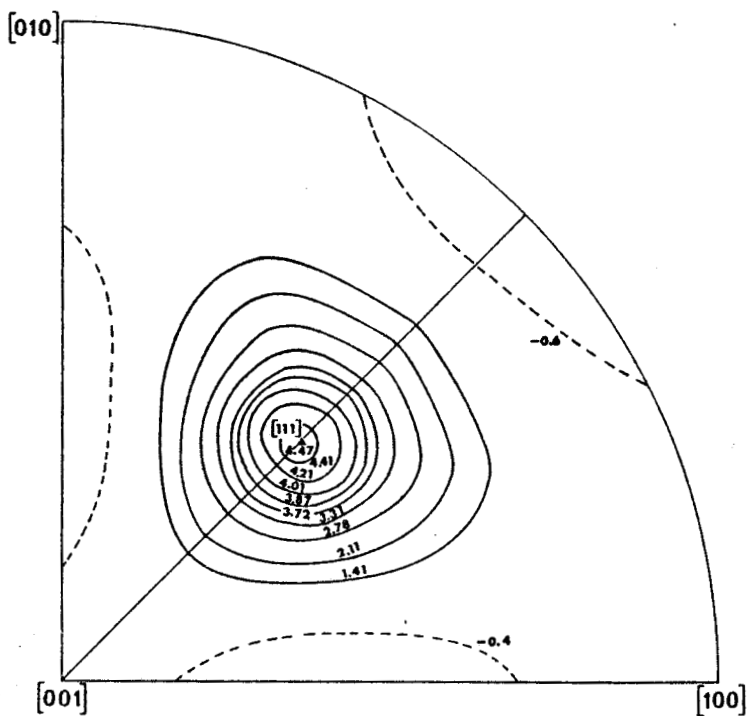
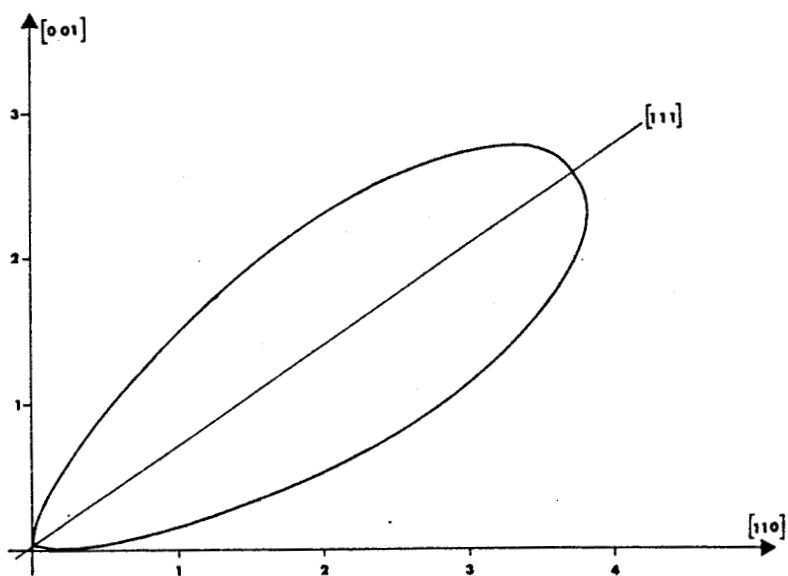


Figure II-10a :

Projection stéréographique de la probabilité d'orientation $P(\Omega)$.

Figure II-10b :

Probabilité d'orientation de l'axe C_3 moléculaire de TEDA.



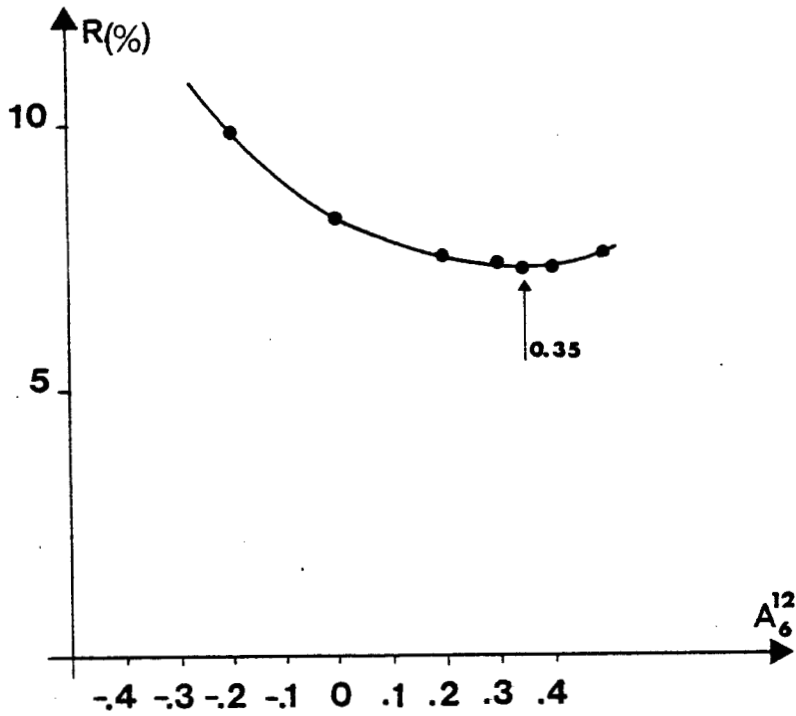
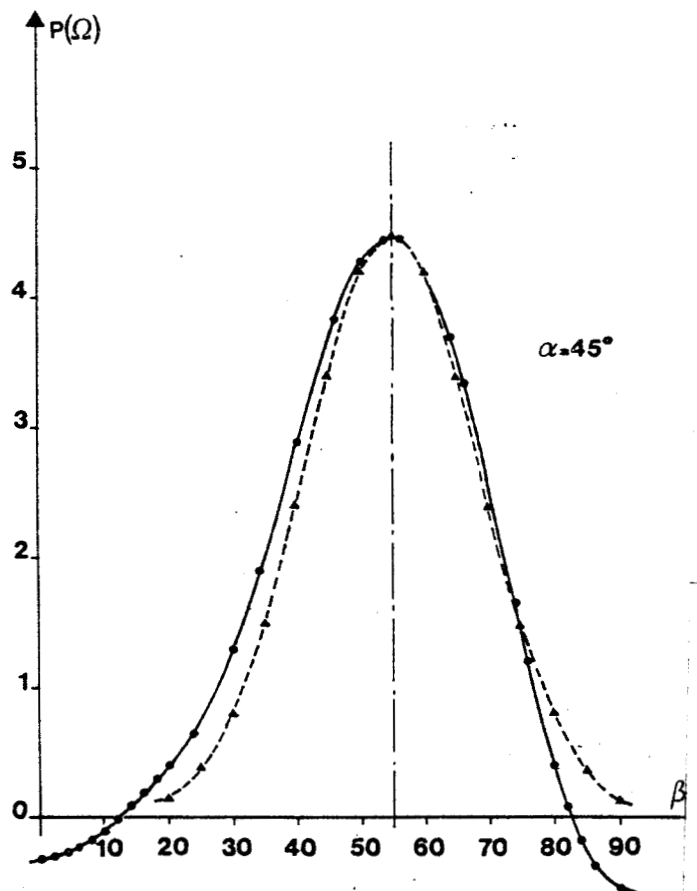


Figure II-9 :

Variations du facteur de mérite R , pour différentes valeurs du coefficient A_6^{12} .

Figure II-11 :

Représentations de la probabilité P_0 ($\alpha=45^\circ, \beta, \gamma=0^\circ$). Les symboles (\bullet) et (\blacktriangle) correspondent respectivement à la probabilité issue de la procédure d'affinement et à son ajustement par la fonction $A \exp \left[-\frac{(\beta - \beta_e)^2}{2 \langle \beta^2 \rangle} \right]$



On peut également comparer l'amplitude de libration de l'axe d'ordre 3 moléculaire autour de sa direction d'équilibre donnée par $(L_{11}^m)^{1/2}$ dans le premier modèle avec celle que l'on peut extraire du second en ajustant la forme de la fonction $P_0(\alpha=45^\circ, \beta, \gamma=0)$ par une gaussienne (figure II-11) définie par :

$$P_0(\alpha=45^\circ, \beta, \gamma=0^\circ) = A \exp \left[- \frac{(\beta - \beta_e)^2}{2 \langle \beta^2 \rangle} \right]$$

$\beta_e = 54^\circ 73$ est la position moyenne de l'axe C_3 moléculaire.

On obtient une valeur de $\langle \beta^2 \rangle = 0.050 \text{ rd}^2$ cohérente avec la valeur de $L_{11}^m = 0.045 \text{ rd}^2$.

Les deux modèles étudiés conduisent à la même description du désordre d'orientation de la phase plastique de TEDA.

Ils confirment en accord avec Nimmo et Lucas que l'axe d'ordre 3 moléculaire est en moyenne le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cube. De même, ils attribuent deux orientations uniaxiales à la molécule, décrites par la probabilité d'orientation uniaxiale $P(\theta_{//})$ qui peut s'écrire sous la forme :

$$P(\theta_{//}) = \frac{1}{6} \sum_{a=1}^6 \left(\frac{1}{2\pi \langle \theta_{//}^2 \rangle} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(- \frac{(\theta - \theta_{//}^a)^2}{2 \langle \theta_{//}^2 \rangle} \right)$$

Les variations de $P(\theta_{//})$ avec $\theta_{//}$ présentant deux maxima relativement bien marqués représentés figure II-12.

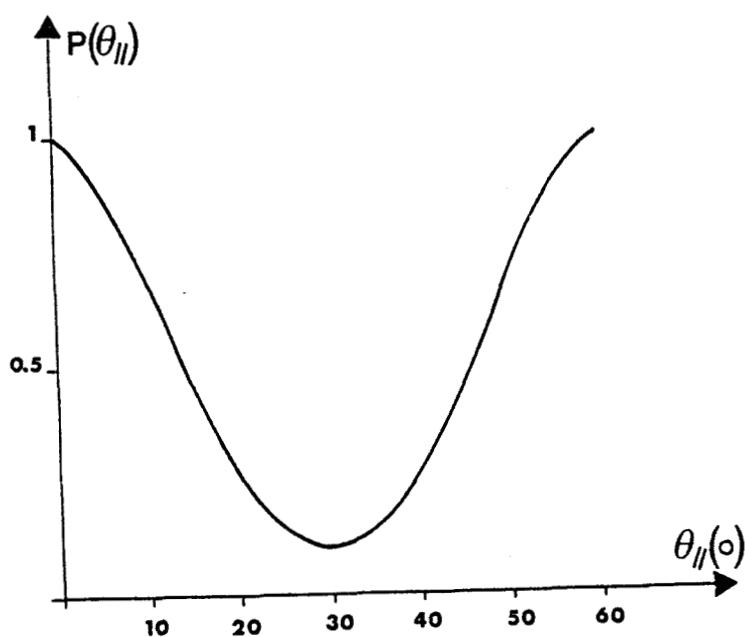


Figure II-12 :

Probabilité d'orientation uniaxiale.

Cependant nos orientations uniaxiales sont à 30° de celles de Nimmo et Lucas. Nous tirons argument du fait que nous avons enregistré un plus grand nombre de raies de diffraction que Nimmo et Lucas et que nos mesures ont été effectuées sur un monocristal pour confirmer notre résultat.

Ce résultat a une conséquence importante sur le mécanisme de transition ordre-désordre (hcp → fcc) de TEDA dans la mesure où il impose, contrairement aux positions de Nimmo et Lucas [11] une importante rotation des deux molécules de la phase basse température pour obtenir les orientations d'équilibre de la phase haute température (figure II-13).

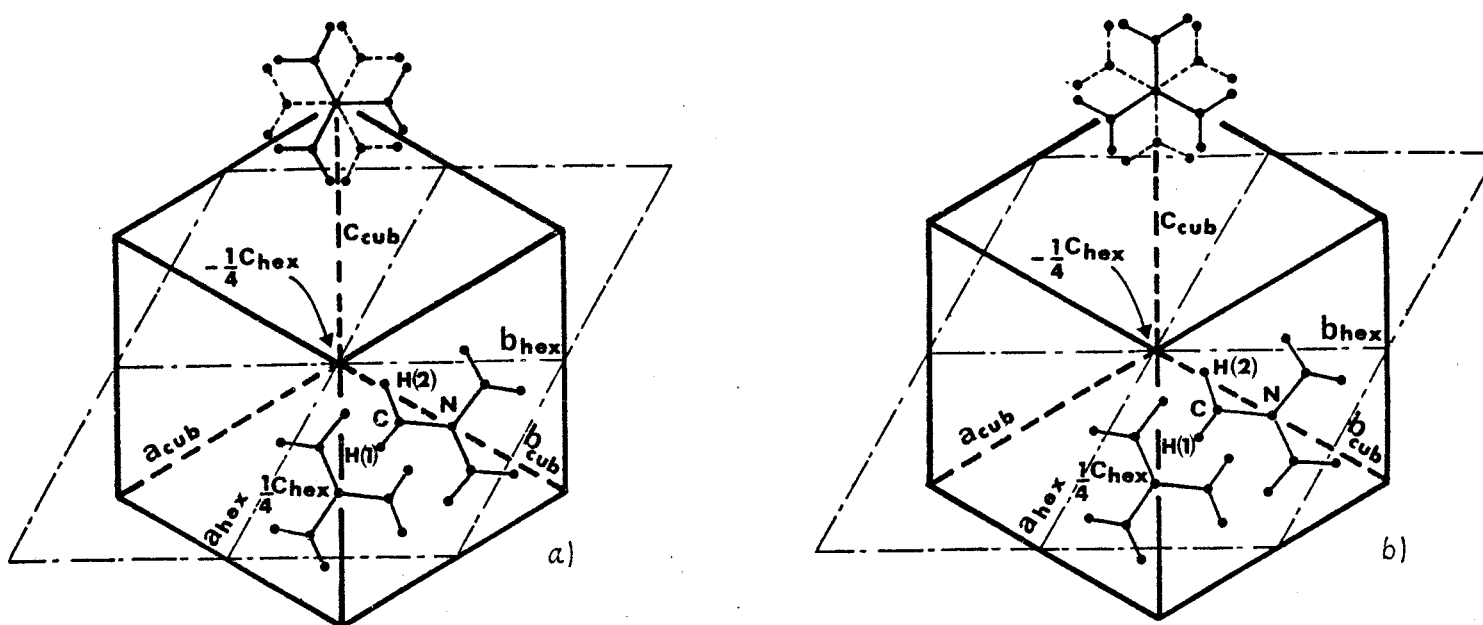


Figure II-13

Relation entre les mailles hexagonale (hcp) et cubique à faces centrées (fcc). Le cube est vu le long de la direction $\langle 111 \rangle$ suivant laquelle est orienté le vecteur c_{hex} son centre est situé en $-\frac{1}{4}c_{hex}$. Les molécules représentées dans la partie inférieure droite de chaque figure sont dans leur position d'équilibre de la phase basse température.

Les deux orientations de la molécule autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ du cube sont représentées dans la partie supérieure de chaque figure. Celles représentées en (a) correspondent aux positions de Nimmo et Lucas, alors que celles représentées en (b) correspondent à nos positions.

CHAPITRE 3

ETUDE PAR DIFFUSION INCOHERENTE NEUTRONIQUE
DU DESORDRE ORIENTATIONNEL
DE LA PHASE PLASTIQUE DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la dynamique des mouvements monomoléculaires de réorientation de TEDA, entre ces différentes orientations d'équilibre. Cette étude a été réalisée à partir de données de diffusion incohérente des neutrons froids collectés pour différentes températures de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées sur l'appareil IN₅ à l'Institut Laue-Langevin.

L'échantillon sous forme de poudre est placé à l'intérieur d'une capsule de forme circulaire ($\emptyset = 50$ mm). La consistance du produit ne permet pas l'obtention d'une poudre fine. De ce fait, l'épaisseur de l'échantillon n'a pu être réduite à moins de 0.5 mm, ce qui correspond à un facteur de transmission de 0.8. On présente alors qu'une correction de diffusion multiple sera nécessaire dans le traitement des données.

Les spectres ont été enregistrés pour 10 angles de diffusion et pour chacune des températures suivantes :

T = 298 K et 348 K dans la phase II

T = 359 K, 373 K, 393 K et 413 K dans la phase I.

III-1 DEFINITION DE LA FONCTION DE DIFFUSION ROTATIONNELLE

Dans toute expérience de diffusion neutronique (cohérente ou incohérente) une cible est irradiée par un faisceau monochromatique de neutrons d'énergie E_i et d'impulsion $\hbar \vec{k}_i$. On mesure à l'aide de détecteurs le nombre de neutrons diffusés par seconde dans un angle solide $d\Omega$ entourant \vec{k}_F , tel que \vec{k}_F en module soit compris entre $|\vec{k}_F|$ et $|\vec{k}_F + d\vec{k}_F|$ et leur énergie entre E_F et $E_F + dE_F$. La section différentielle efficace pour ce processus s'écrit sous la forme :

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

$$\text{avec } S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} a_j a_{j'} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^i(t)} \rangle \quad (\text{III-1-2})$$

où \vec{r}_j^i est le vecteur position du $j^{\text{ème}}$ centre diffuseur de la cible,
 $\hbar \vec{Q}$ est la quantité de mouvement et $\hbar \omega$ l'énergie, échangées
 au cours de l'interaction neutron-centre de diffusion
 a_j est la longueur de diffusion relative au centre j .

$S(\vec{Q}, \omega)$ peut se mettre sous la forme d'une somme de 2 termes :

$$S(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-1-3})$$

Dans cette expression $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ caractérise la diffusion cohérente neutronique qui a rapport aux processus de diffusion qui concernent les corrélations intermoléculaires. $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ a rapport aux processus de diffusion qui mettent en jeu les mouvements monomoléculaires. Dans ce chapitre nous nous intéresserons uniquement à la fonction de diffusion incohérente notée $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ qui s'exprime sous la forme :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \sum_j |b_j^{\text{inc}}|^2 \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j'(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j'(t)} \rangle \quad (\text{III-1-4})$$

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

Cette fonction peut être séparée en deux parties plus ou moins arbitrairement :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} [S_{\text{inc}}^{\text{Rot}}(\vec{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}^{\text{Inel}}(\vec{Q}, \omega)] \quad (\text{III-1-5})$$

e^{-2W} est un facteur de Debye-Waller caractérisant l'agitation thermique.

$S_{\text{inc}}^{\text{Inel}}$ est un terme inélastique lié à la distribution de fréquences des vibrations moléculaires, tandis que $S_{\text{inc}}^{\text{Rot}}(\vec{Q}, \omega)$ est un terme quasi élastique qui rend compte des effets résultant des mouvements de rotation de la molécule autour de son centre de gravité. On la nommera donc fonction de diffusion rotationnelle. Dans le cadre d'une étude de dynamique des réorientations moléculaires, les deux contributions à $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ étant séparées expérimentalement, on s'intéresse uniquement à $S_{\text{inc}}^{\text{Rot}}(\vec{Q}, \omega)$. Dans cette zone d'étude on peut écrire :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} S_{\text{inc}}^{\text{Rot}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-1-6})$$

dans la suite du chapitre on tiendra compte du facteur e^{-2W} dans l'expression de $S_{\text{inc}}^{\text{Rot}}(\vec{Q}, \omega)$.

III-2 EXPRESSION DE LA FONCTION DE DIFFUSION ROTATIONNELLE

La fonction de diffusion rotationnelle s'écrit :

$$S_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, \omega) = \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) [A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^l A_i(\vec{Q}) L_i(\omega)] \quad (III-2-1)$$

* $A_0(\vec{Q}) \delta(\omega)$ est un terme purement élastique. Le coefficient $A_0(\vec{Q})$ est appelé facteur de structure élastique incohérent et se note EISF. Il rend compte de la géométrie des mouvements de réorientation moléculaire.

* Le second terme de l'expression (III-2-1) est une contribution quasi élastique qui apparait comme une somme de l Lorentziennes normalisées à l'unité

$$L_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (III-2-2)$$

avec la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} L_i(\omega) d\omega = 1 \quad (III-2-3)$$

Les largeurs à mi-hauteur $1/\tau_i$ de ces fonctions sont reliées aux probabilités de saut par unité de temps. Elles représentent donc l'information concernant l'étude menée sur l'évolution de la position du proton dans le temps. Le nombre l de Lorentziennes est déterminé à partir du modèle envisagé.

Les coefficients $A_i(\vec{Q})$ sont appelés facteurs de structure quasi-élastiques incohérents et vérifient la relation suivante :

$$A_0(\vec{Q}) + \sum_{i=1}^l A_i(\vec{Q}) = 1 \quad (III-2-4)$$

Sur un spectre, les deux contributions purement élastique et quasi-élastique sont facilement séparables. La première se présente sous la forme d'un pic étroit (sa largeur étant celle de la fonction de résolution de l'appareil). La seconde, beaucoup plus large a grossièrement l'allure d'une lorentzienne. De ce fait, on peut mesurer directement l'EISF à partir de l'expression suivante [12].

$$A_0(\vec{Q}) = \frac{I_e(\vec{Q})}{I_e(\vec{Q}) + I_q(\vec{Q})} \quad (III-2-5)$$

où $I_e(\vec{Q})$ est l'intensité diffusée élastiquement
 et $I_q(\vec{Q})$ l'intensité de la composante quasi-élastique.

La comparaison de la variation en fonction de Q de l'EISF théorique avec celle obtenue expérimentalement (à l'aide de III-2-5) constitue un test de validité du modèle considéré.

III-3 CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS MODELES

Les principaux modèles utilisés dans l'affinement des données seront énoncés et expliqués succinctement. Le modèle de sauts pour deux mouvements de réorientation qui nous a permis d'affiner les données sur TEDA (phase I) fera l'objet d'une étude plus détaillée.

Les caractéristiques des différents modèles interviennent dans la détermination de la probabilité double $P(\Omega_1, \Omega_2)$ qui s'exprime en fonction de la probabilité conditionnelle $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ de trouver la molécule à l'instant t dans l'orientation Ω_2 si elle possédait l'orientation caractérisée par Ω_1 à l'instant t=0. On a donc la relation :

$$P(\Omega_1, \Omega_2) = P_0(\Omega_1) \cdot P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) \quad (\text{III-3-1})$$

La probabilité double $P(\Omega_1, \Omega_2)$ de trouver la molécule dans l'orientation Ω_1 à l'instant 0 et dans l'orientation Ω_2 à l'instant t, intervient dans l'expression de la fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire $I_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, t)$ suivant la relation :

$$I_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, t) = \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} e^{i \vec{Q} \cdot [\vec{r}_j(\Omega_2) - \vec{r}_j(\Omega_1)]} \times P(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (\text{III-3-2})$$

sachant que :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{inc}(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III-3-3})$$

On peut alors relier la fonction de diffusion rotationnelle avec la probabilité conditionnelle $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$:

$$S_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, \omega) = e^{-\langle u_x^2 \rangle Q^2} \cdot T \cdot F_\omega \left[|b_H^{inc}|^2 \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} P_0(\Omega_1) P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) e^{i \vec{Q} \cdot [\vec{r}_j(\Omega_2) - \vec{r}_j(\Omega_1)]} d\Omega_1 d\Omega_2 \right] \quad (\text{III-3-4})$$

La détermination de cette probabilité conditionnelle $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ à partir du modèle envisagé permet d'obtenir la forme de $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$. La fonction de diffusion ainsi calculée sera utilisée pour affiner les spectres expérimentaux.

III.3.1. Modèle de diffusion rotationnelle

Ce modèle consiste à supposer que les molécules effectuent des petits déplacements angulaires assimilés à des sauts entre 2 orientations voisines réparties au hasard sur une sphère.

La probabilité conditionnelle $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ se développe suivant une base de fonctions adaptées à la symétrie. En portant l'expression $P_c(\Omega_2/\Omega_1, t)$ dans (III-3-4) on obtient la forme de $S_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, \omega)$. En l'identifiant à celle de (III-2-1) on détermine les coefficients $A_l(\vec{Q})$ et les probabilités de saut τ_l^{-1} [13] :

$$A_l(Q) = (2l+1) j_l^2(Qd) \quad \text{et} \quad \tau_l^{-1} = l(l+1)D$$

avec

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

D est le coefficient de diffusion rotationnelle

d le rayon de giration du proton

j_l la fonction de Bessel sphérique d'ordre l.

III.3.2. Modèle de sauts pour une réorientation uniaxiale

Les calculs sont effectués à partir de l'hypothèse suivante : on considère que le temps de réorientation (τ_{res}) est négligeable devant le temps de résidence (τ_{res}) d'une molécule suivant une orientation privilégiée. Dans le cas où une molécule possède un axe principal (comme TEDA) il peut exister des mouvements de réorientation autour de cet axe : réorientation uniaxiale.

La fonction de diffusion rotationnelle s'écrit sous la forme :

$$S_{inc}^{Rot}(\vec{Q}, \omega) = B_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{N-1} B_n(\vec{Q}) \cdot \frac{1}{\Pi} \frac{\tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2} \quad (\text{III-3-5})$$

$$B_n(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N j_0 \left[2Qd_u \sin \left(\frac{\Pi p}{N} \right) \cdot \cos \left(\frac{n \Pi p}{N} \right) \right] \quad (\text{III-3-6})$$

N étant le nombre de positions d'équilibre accessibles à un proton
et d_u le rayon du cercle de giration du proton.

III.3.3. Modèle de sauts pour deux mouvements distincts de réorientation

Nous pouvons décrire les mouvements de réorientation de TEDA dans un modèle de sauts à deux types de mouvement. Le formalisme de ce modèle a déjà été amplement explicité [12].

Pour notre part nous allons nous réduire à l'appliquer au cas particulier de la triéthylènediamine.

La rotation de la molécule autour de son axe moléculaire d'ordre trois se fait par saut de $\pm 60^\circ$. On peut alors déterminer le groupe ponctuel (M) formé des rotations qu'effectue la molécule autour de l'axe C_3 . Un saut de $\pm 60^\circ$ se traduit par les opérations M_6 ou M_6^5 qui caractérisent le groupe des rotations moléculaires C_6 ($M \equiv C_6$).

De même on peut définir le groupe des rotations cristallines (noté C) dans lequel on classe les rotations qui engendrent toutes les directions d'équilibre du cristal qui sont accessibles à l'axe d'ordre trois moléculaire.

Cependant il existe des restrictions sur les éléments du groupe C. En effet le formalisme décrit par Rigny [14] Thibaudier et Volino [15], permettant de calculer les fonctions de corrélation explicitées dans (III-3-2), impose des conditions sur les probabilités de saut.

L'hypothèse fondamentale du modèle utilisé revient à considérer que toutes les rotations appartenant à une même classe ont des probabilités égales de se produire. On dit alors que les fonctions de probabilité sont des fonctions centrales sur le groupe. Il est évident que cette hypothèse tend à diminuer le nombre de classes intervenant dans la description du modèle. On remarque notamment que pour une molécule orientée suivant un axe $\langle 111 \rangle$ du réseau la probabilité de rotation de cette molécule autour de cet axe sera différente de celle d'une rotation autour d'un autre axe $\langle 111 \rangle$ (les moments d'inertie n'étant pas égaux entre eux). La fonction de probabilité ne sera une fonction centrale

que pour les classes regroupant les rotations de 90° et 180° autour des axes <100> qui permettent de passer d'un axe cristallographique d'ordre trois à un autre axe du même type. On notera que cette classe ne forme pas à elle seule un groupe. Ce problème a été contourné en utilisant le groupe 0 ($C \equiv 0$) formé de toutes les rotations cristallines et en affectant aux rotations non équivalentes à l'intérieur d'une classe, des probabilités de saut nulles.

Une hypothèse supplémentaire, spécifiant l'indépendance des deux types de mouvement nous permet d'obtenir les probabilités de saut sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \sum_{\nu} \frac{1}{\tau_{\nu}} \left(1 - \frac{X_{\mu}^{ve}}{Ee} \right) + \sum_{\eta} \frac{1}{\tau_{\eta}} \left(1 - \frac{X_{\mu}^{E\eta}}{X_{\mu}} \right) \quad (\text{III-3-7})$$

avec $X_{\mu}^{v\eta} = X_{\mu C}^{\nu} \cdot X_{\mu M}^{\eta}$

où $X_{\mu C}^{\nu}$ représente le caractère de la rotation C_{ν} du groupe des rotations cristallines 0 pour la représentation μ_C

$X_{\mu M}^{\eta}$ le caractère de la rotation M_{η} du groupe des rotations moléculaires C_6 pour la représentation μ_M

E et e sont respectivement les opérations identités des groupes 0 et C_6 .

On dénombre 20 probabilités de saut $1/\tau_{\mu}$ auxquelles correspondent 20 temps de corrélation τ_{μ} . Leur expression est donnée uniquement en fonction des temps de réorientation τ_{C_4} et τ_{M_6} (tableau III-1) :

- l'un caractérisant les réorientations autour d'axes fixes (cristallographiques) : τ_{C_4} ;

- l'autre caractérisant les réorientations autour d'axes mobiles (moléculaires) : τ_{M_6} .

Pour déterminer la fonction de diffusion $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$, il est nécessaire de connaître l'expression des lorentziennes ainsi que celles des facteurs de structure.

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \left[\sum_{\mu=1}^{20} a_{\mu}(Q) \mathcal{L}_{\mu}(\omega) \right] \quad (\text{III-3-8})$$

0	C ₆	1 / τ _u		
A ₁ x	A	1/τ ₁ = 0	1	1
	B	1/τ ₂ = 2/τ _{M6}	1	0
	E ₁	1/τ ₃ = 1/2 τ _{M6}	0	0
	E ₂	1/τ ₄ = 3/2 τ _{M6}	0	0
A ₂ x	A	1/τ ₅ = 2/τ _{C4}	1	0
	B	1/τ ₆ = 2/τ _{C4} + 2/τ _{M6}	1	0
	E ₁	1/τ ₇ = 2/τ _{C4} + 1/2 τ _{M6}	0	0
	E ₂	1/τ ₈ = 2/τ _{C4} + 3/2 τ _{M6}	0	0
E x	A	1/τ ₉ = 1/τ _{C4}	0	0
	B	1/τ ₁₀ = 1/τ _{C4} + 2/τ _{M6}	0	0
	E ₁	1/τ ₁₁ = 1/τ _{C4} + 1/2 τ _{M6}	1	1
	E ₂	1/τ ₁₂ = 1/τ _{C4} + 3/2 τ _{M6}	1	1
T ₁ x	A	1/τ ₁₃ = 4/3 τ _{C4}	1	1
	B	1/τ ₁₄ = 4/3 τ _{C4} + 2/τ _{M6}	1	0
	E ₁	1/τ ₁₅ = 4/3 τ _{C4} + 1/2 τ _{M6}	1	1
	E ₂	1/τ ₁₆ = 4/3 τ _{C4} + 3/2 τ _{M6}	1	1
T ₂ x	A	1/τ ₁₇ = 2/3 τ _{C4}	1	0
	B	1/τ ₁₈ = 2/3 τ _{C4} + 2/τ _{M6}	1	1
	E ₁	1/τ ₁₉ = 2/3 τ _{C4} + 1/2 τ _{M6}	1	1
	E ₂	1/τ ₂₀ = 2/3 τ _{C4} + 3/2 τ _{M6}	1	1

Tableau III-1 : Les expressions des 20 probabilités de saut sont données dans la troisième colonne. La quatrième colonne indique si les facteurs de structure correspondants sont nuls (0) ou non (1). La cinquième colonne indique les 9 temps de corrélation relatifs aux facteurs de structure dont la contribution à la loi de diffusion est significative (1).

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{ll} (\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{\mu}}{1 + \omega^2 \tau_{\mu}^2} & \text{pour } \frac{1}{\tau_{\mu}} \neq 0 \\ (\omega) = \delta(\omega) & \text{pour } \frac{1}{\tau_{\mu}} = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{et } a_{\mu}(Q) = \frac{\chi_{\mu}^{Ec}}{g} \sum_{\nu=1}^5 \sum_{\eta=1}^4 \chi_{\mu}^{\nu\eta} \sum_{C_{\nu}} \sum_{C_{\eta}} j_0(Q \cdot | \vec{r} - C_{\nu} M_{\eta} \vec{r}) \quad (\text{III-3-9})$$

III-4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.4.1. Phase basse température

Aux deux températures 298 K et 348 K, aucun élargissement quasi-élastique n'est visible sur les spectres en énergie. On ne peut donc déceler, à l'aide de cette technique expérimentale, aucun mouvement de réorientation moléculaire (entre positions d'équilibre indiscernables) dans la phase basse température. L'utilisation d'un spectromètre à plus haute résolution serait nécessaire pour mettre en évidence ces mouvements (l'énergie de résolution étant d'environ 0.017 meV pour une énergie du faisceau incident de 0.81 meV).

III.4.2. Affinement des données de la phase haute température à l'aide du modèle de saut avec 2 types de mouvement

Aux 20 lorentziennes (de largeur à mi-hauteur $1/\tau_{\mu}$) correspondent 20 facteurs de structure $a_{\mu}(Q)$. On peut représenter leur évolution en fonction de Q et plus particulièrement celle des 9 coefficients qui correspondent aux lorentziennes intervenant dans la gamme de Q ($Q < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$) où les données ont été enregistrées (fig. III-1, tableau III-1). Pour affiner les spectres expérimentaux on utilise une fonction de diffusion théorique (notée $S_{\text{inc}}^{\text{fit}}(\vec{Q}, \omega)$) dans laquelle peuvent intervenir 20 paramètres (p_i). La signification des principaux paramètres utilisés est imposée en accord avec la formule [16] :

$$\begin{aligned} S_{\text{inc}}^{\text{fit}}(Q, \omega) = & p_5 \cdot \exp(-p_3 Q^2) \left\{ [p_8 f(Q_0) A_1(Q) (1 - p_9) \right. \\ & \left. + p_9] \delta(\omega - p_4 - \text{exc}(Q_0)) + \frac{1 - p_8 f(Q_0) A_1(Q)}{1 - A_1(Q)} (1 - p_9) \right. \\ & \left. \times \sum_{i=1}^f A_i(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_i}{1 + (\omega - p_4 - \text{exc}(Q_0))^2 \tau_i^2} \right\} + p_6 + p_7 Q^2 \quad (\text{III-4-1}) \end{aligned}$$

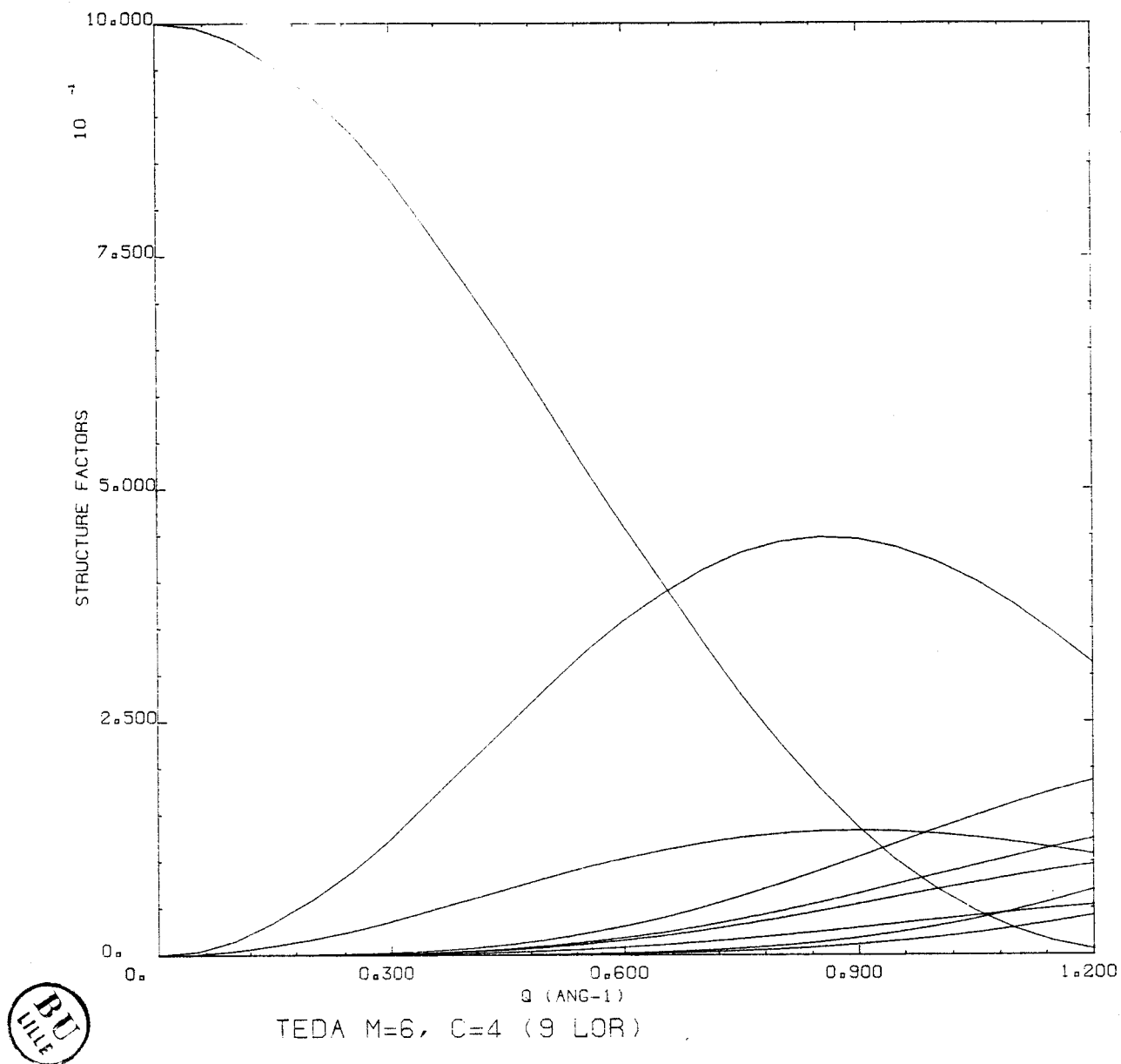


Figure III-1 : Facteurs de structure élastique et quasi élastique incohérents dans le cas de réorientations simultanées de la molécule de TEDA autour de son axe d'ordre 3 et autour des directions $\langle 100 \rangle$ du réseau cristallin.

avec $\tau_i^{-1} (p_1, p_2, \dots)$

$$A_i(Q) = A_i(Q, p_{10}, \dots)$$

$Q = Q(\theta, \omega)$ θ étant l'angle de diffusion

$$Q_0 = Q(\theta, 0)$$

$\text{exc}(Q_0)$: ajustement de la correction d'énergie pour le spectre considéré

$f(Q)$: facteur de correction d'EISF pour le spectre considéré

Les paramètres 1, 2 et 10 interviennent dans le calcul des largeurs de Lorentziennes et des facteurs de structure correspondants. Ils n'apparaissent pas explicitement dans III-4-1.

Le paramètre 3 permet de déterminer le terme de Debye-Waller.

Le paramètre 4 est utilisé pour ajuster l'origine du spectre.

Cette opération est nécessaire lorsque la position du pic élastique de l'enregistrement du vanadium (résolution) diffère de celle d'un enregistrement effectué avec l'échantillon comme cible.

Le paramètre 5 est un facteur d'échelle qui permet de comparer le modèle théorique aux spectres expérimentaux sur une même échelle.

Les paramètres 6 et 7 rendent compte de la diffusion inélastique :

$$S_{\text{inc}}^{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) = p_6 + p_7 Q^2$$

p_6 représente une contribution inélastique commune à tous les spectres alors que p_7 correspond à un bruit de fond proportionnel à Q^2 .

Le paramètre 8 permet de modifier la composante purement élastique à partir du modèle utilisé. On peut ainsi procéder à une détermination de l'EISF expérimentale qui se présente sous la forme :

$$p_8 f(Q) A_1(Q)$$

où $f(Q)$ est le facteur de correction de l'EISF

et $A_1(Q)$ est l'EISF théorique.

Cette procédure s'avère plus précise que celle définie par (III-2-5).

Le paramètre 9 est le rapport du nombre de protons fixés sur le nombre total de protons. Il peut donc modifier l'allure du pic élastique.

Des affinements individuels spectre par spectre ont été effectués par une méthode de moindres carrés (avec des programmes conçus par M. Bée) dans le but d'évaluer l'EISF. Ils conduisent à la détermination de 2 lois d'Arrhénius qui définissent les temps de corrélation pour toute température appartenant à l'intervalle dans lequel le cristal est plastique.

$$\tau_{M6} = 5.92 \cdot 10^{-14} \exp(\Delta H_M/RT) \quad \text{avec} \quad \Delta H_M = 11.1 \text{ kJ/mole} \quad (\text{III-4-2a})$$

$$\tau_{C4} = 1.27 \cdot 10^{-14} \exp(\Delta H_C/RT) \quad \text{avec} \quad \Delta H_C = 21.75 \text{ kJ/mole} \quad (\text{III-4-2b})$$

On constate que si le calcul de l'EISF par le modèle à deux sauts rend compte globalement de l'allure de l'EISF expérimental (fig. III-2), il apparaît toutefois aux faibles valeurs de Q des écarts sensibles (à Q = 0 l'EISF vaut 0.72 expérimentalement au lieu de 1 théoriquement). Ces effets sont en général dus à la contribution des processus de diffusion multiple. Dans notre expérience le parcours moyen des neutrons est plus important que l'épaisseur de l'échantillon, car il dépend de l'angle de diffusion et de l'inclinaison de cet échantillon par rapport au faisceau incident. De ce fait, des neutrons peuvent être diffusés plusieurs fois apportant ainsi une contribution supplémentaire à la fonction $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ (III-3-8), qui est évidemment prise en compte dans les spectres expérimentaux. Une correction de cette diffusion multiple a donc été réalisée et fait l'objet du paragraphe suivant.

III-5 CORRECTION IMPOSEE PAR LA DIFFUSION MULTIPLE DANS LE CAS DE LA DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE

Les formules utilisées sont issues d'une étude faite par Sears [17] dans laquelle l'échantillon est supposé plat et de dimensions latérales suffisamment grandes pour pouvoir être considérées comme infinies (devant le libre parcours moyen des neutrons dans le matériau).

La fonction de diffusion effective qui tient compte de la diffusion multiple s'écrit sous la forme :

$$S(\vec{k}_0, \vec{k}) = \sum_{j=1}^{\infty} S_j(\vec{k}_0, \vec{k}) \quad (\text{III-5-1})$$

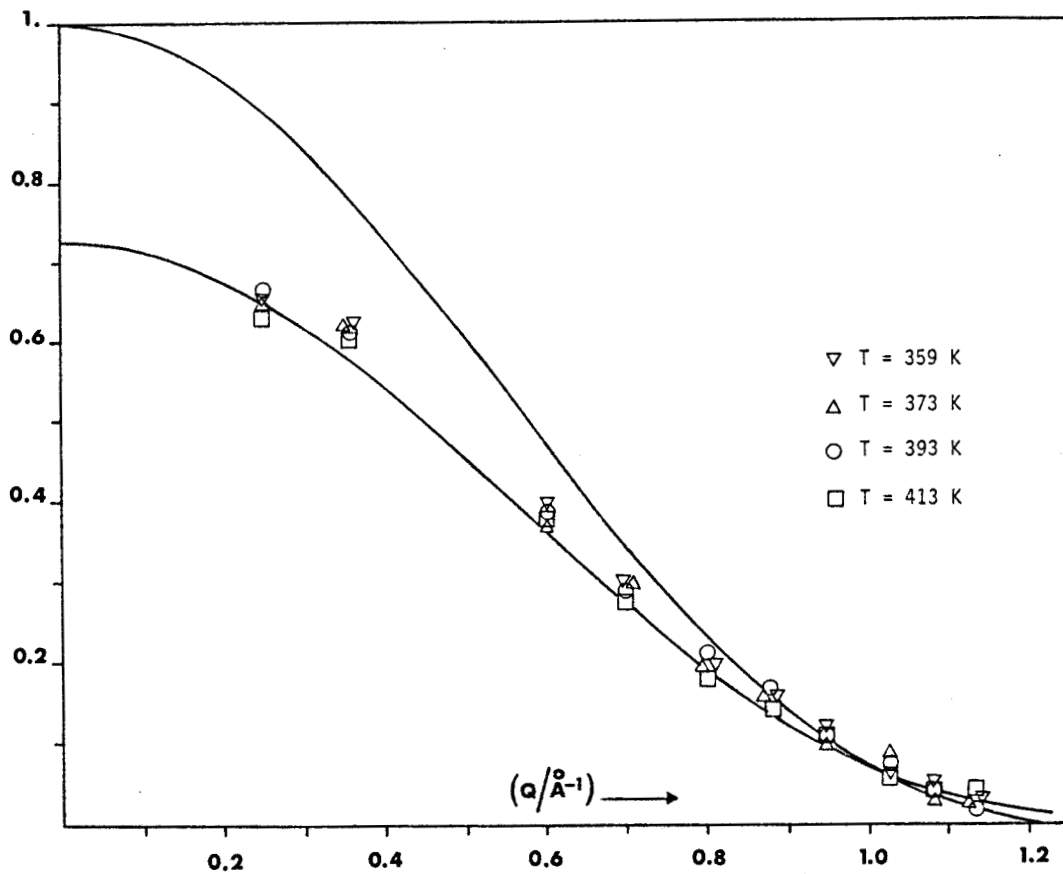


Figure III-2 : Détermination de l'EISF expérimental ; les valeurs de $f(Q) A_1(Q)$ par affinement à l'aide d'un modèle de sauts à 2 types de réorientations prenant en compte uniquement la diffusion d'ordre 1. La courbe supérieure représente l'EISF théorique correspondant à ce modèle. La courbe inférieure représente l'EISF théorique lorsque la contribution due au processus de diffusion multiple est prise en compte dans la loi de diffusion.

où \vec{k}_0 est le vecteur d'onde incident
 \vec{k} le vecteur d'onde diffusé
 et $S_j(\vec{k}_0, \vec{k})$ la contribution des neutrons qui ont été diffusés j fois

Pour l'ordre 1 cette fonction s'exprime à partir de la fonction de diffusion incohérente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$:

$$S_1(\vec{k}_0, \vec{k}) = S_{inc}(\vec{Q}, \omega) H_1(\vec{k}_0, \vec{k}) \quad (\text{III-5-2})$$

$H_1(\vec{k}_0, \vec{k})$ étant un coefficient de transmission

De même pour l'ordre j on aura :

$$S_j(\vec{k}_0, \vec{k}) = \left[\frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \right]^{j-1} \int \int \dots \int d\Omega_1 d\omega_1 d\Omega_2 d\omega_2 \dots d\Omega_{j-1} d\omega_{j-1}$$

$$\times S_{inc}(\vec{Q}_1, \omega_1) S_{inc}(\vec{Q}_2, \omega_2) \dots S_{inc}(\vec{Q}_j, \omega_j) H_j(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_{j-1}, \vec{k})$$

(III-5-3a)

n est le nombre d'atomes par unité de volume

σ_{inc} est la section différentielle efficace de diffusion cohérente

\vec{k}_i est le vecteur d'onde du neutron après la i^{ème} collision

(i = 1, 2, ..., j)

$$\vec{Q}_i = \vec{k}_i - \vec{k}_{i-1} \quad \text{avec } k_j \equiv k \text{ et } \sum_{i=1}^j Q_i \equiv Q$$

$$\hbar \omega_i = E_i - E_{i-1} \quad \text{avec } \sum_{i=1}^j \omega_i \equiv \omega$$

(III-5-3b)

De (V-3) on déduit l'expression de la diffusion d'ordre 2 :

$$S_2(\vec{Q}, \omega) = \frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \int \int d\Omega_1 d\omega_1 S(\vec{Q}, \omega_1) S(\vec{Q}_2, \omega_2) H_2(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}) \quad (\text{III-5-4})$$

Q_2, Q_1, ω_2 et ω_1 vérifiant les relations (III-5-3b).

La fonction de diffusion du second ordre peut être séparée en quatre termes de nature différente : [18,19]

$$S_2(\vec{Q}, \omega) = S_{EE}(\vec{Q}, \omega) + S_{EI}(\vec{Q}, \omega) + S_{IE}(\vec{Q}, \omega) + S_{II}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III-5-5})$$

où $S_{EE}(\vec{Q}, \omega)$ correspond à 2 diffusions successives purement élastiques du même neutron
 $S_{II}(\vec{Q}, \omega)$ correspond à 2 collisions inélastiques
 et $S_{EE}(\vec{Q}, \omega)$ et $S_{IE}(\vec{Q}, \omega)$ correspondent donc aux cas où l'une des collisions est élastique et l'autre inélastique

Ces quatre contributions s'expriment respectivement en fonction des coefficients

$$B_{00}(\vec{Q}^0) = \frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_0(\vec{Q}^0) A_0(\vec{Q}^0 - \vec{Q}_1^0) H_2(\vec{k}_0 \vec{k}_1 \vec{k}) \quad (\text{III-5-6a})$$

$$B_{ij}(\vec{Q}^0) = \frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_i(\vec{Q}_1^0) A_j(\vec{Q}^0 - \vec{Q}_1^0) H_2(\vec{k}_0 \vec{k}_1 \vec{k}) \quad (\text{III-5-6b})$$

$$B_{oi}(\vec{Q}^\omega) = \frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_o(\vec{Q}_1^0) A_i(\vec{Q}^\omega - \vec{Q}_1^0) H_2(\vec{k}_0 \vec{k}_1 \vec{k}) \quad (\text{III-5-6c})$$

$$B_{io}(\vec{Q}^\omega) = \frac{n \sigma_{inc}}{4\pi} \int d\Omega_1 A_i(\vec{Q}_1^\omega) A_o(\vec{Q}^\omega - \vec{Q}_1^\omega) H_2(\vec{k}_0 \vec{k}_1 \vec{k}) \quad (\text{III-5-6d})$$

L'indice ω affecté au vecteur \vec{Q} explicite la dépendance en ω de ce vecteur

$$\vec{Q} = \vec{Q}(\Omega, \omega) \equiv \vec{Q}^\omega$$

$$\vec{Q}(\Omega, 0) \equiv \vec{Q}^0$$

Ces coefficients sont en fait des facteurs de structure incohérents pour la diffusion du second ordre auxquels sont associées les lorentziennes.

$B_{00}(\vec{Q}^0)$ caractéristique de la contribution des processus du type élastique-élastique est analogue au facteur de structure élastique incohérent (pour la diffusion d'ordre 2).

$S_{EE}(\vec{Q}, \omega)$ s'écrit donc sous la forme :

$$S_{EE}(\vec{Q}, \omega) = B_{00}(\vec{Q}^0) \delta(\omega) \quad (\text{III-5-7a})$$

De même il existe les relations suivantes (relatives aux contributions de processus intermédiaires) :

$$S_{EI}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 B_{0I}(\vec{Q}^\omega) L_I(\omega) \quad (\text{III-5-7b})$$

$$S_{IE}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 B_{IO}(\vec{Q}^\omega) L_I(\omega) \quad (\text{III-5-7c})$$

La dernière contribution se présente sous une forme plus compliquée dans la mesure où elle fait intervenir le produit de convolution de deux lorentziennes (L_{ij}) :

$$S_{II}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 B_{ij}(\vec{Q}^\omega) L_{ij}(\omega) \quad (\text{III-5-7d})$$

avec
$$L_{ij}(\omega) = \int_{-E_0}^{\infty} d\omega_1 L_i(\omega_1) L_j(\omega - \omega_1)$$

E_0 étant l'énergie incidente

Dans le cas où les fonctions lorentziennes tendent suffisamment rapidement vers 0 lorsque ω_1 tend vers $-\infty$, on peut écrire le produit de convolution sous la forme :

$$L_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 L_i(\omega_1) L_j(\omega - \omega_1) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{ij}}{1 + \omega^2 \tau_{ij}^2} \quad (\text{III-5-8})$$

avec
$$\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}$$

Se restreindre au cas de la diffusion quasi-élastique revient à se limiter à l'étude de la partie des spectres, voisine du pic élastique qui correspond à des échanges d'énergie faibles. Il nous est donc permis de faire l'approximation suivante :

$$\vec{Q}^\omega \approx \vec{Q}^0 \quad (\text{III-5-9})$$

On accède alors à la forme la plus simple de la diffusion du second ordre (analogue à celle de la diffusion d'ordre 1)

$$S_2(\vec{Q}, \omega) = B_{00}(\vec{Q}^0) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^1 B_{0I}(\vec{Q}^0) + B_{I0}(\vec{Q}^0) L_i(\omega) + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 B_{ij}(\vec{Q}^0) L_{ij}(\omega) \quad (\text{III-5-10})$$

De même on peut écrire la contribution due à la diffusion d'ordre trois

$$S_3(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=0}^1 C_{ijk}(\vec{Q}^0) L_{ijk}(\omega) \quad (\text{III-5-11})$$

avec :

$$L_{ijk}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{ijk}}{1 + \omega^2 \tau_{ijk}^2} \quad \text{si} \quad \frac{1}{\tau_{ijk}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_k} \neq 0$$

$$L_{ijk}(\omega) = \delta(\omega) \quad \text{si} \quad \frac{1}{\tau_{ijk}} = 0$$

et

$$C_{ijk}(\vec{Q}^0) = \left(\frac{n\sigma_{inc}}{4\pi}\right)^2 \int \int d\Omega_1 d\Omega_2 A_I(\vec{Q}_1^0) A_J(\vec{Q}_2^0) A_K(\vec{Q}^0 - \vec{Q}_1^0 - \vec{Q}_2^0) H_3(\vec{k}_0 \vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}) \quad (\text{III-5-13})$$

(ce coefficient étant considéré comme un facteur de structure généralisé pour l'ordre 3).

On peut séparer cette fonction en huit contributions caractéristiques des différents processus possibles pour trois collisions successives

$$\begin{aligned} S_3(\vec{Q}, \omega) &= S_{EEE}(\vec{Q}, \omega) \\ &+ S_{EEI}(\vec{Q}, \omega) + S_{IEE}(\vec{Q}, \omega) + S_{EIE}(\vec{Q}, \omega) \\ &+ S_{EII}(\vec{Q}, \omega) + S_{IEI}(\vec{Q}, \omega) + S_{IIE}(\vec{Q}, \omega) \\ &+ S_{III}(\vec{Q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{III-5-14})$$

chacune des contributions étant définie par l'une des relations suivantes :

$$S_{EEE}(\vec{Q}, \omega) = C_{000}(\vec{Q}^0) \delta(\omega) \quad (\text{III-5-15a})$$

$$S_{EEI}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 C_{00i}(\vec{Q}^0) L_i(\omega) \quad (\text{III-5-15b})$$

$$S_{EII}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 C_{0ij}(\vec{Q}^0) L_{ij}(\omega) \quad (\text{III-5-15c})$$

$$S_{III}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^1 C_{ijk}(\vec{Q}^0) L_{ijk}(\omega) \quad (\text{III-5-15d})$$

Outre leur utilité évidente au calcul numérique, on peut dégager de ces formules quelques remarques qualitatives.

Les facteurs de structure généralisés d'ordre 2 (respectivement d'ordre 3) sont obtenus par convolution des facteurs d'ordre 1 (respectivement d'ordre 1 et 2) entre eux. A $Q=0$ ils prennent des valeurs non nulles. Ils sont donc responsables d'une contribution quasi-élastique dominante dans des spectres enregistrés à des petits angles. On remarque également que les lorentziennes

relatives à la diffusion d'ordre 2 et 3 s'expriment par des produits de convolution de lorentziennes d'ordre inférieur. Les largeurs des lorentziennes relatives à un ordre donné sont des combinaisons linéaires de celles issues d'ordres inférieurs. Les contributions des ordres de diffusion supérieurs à 1 auront donc pour effet d'élargir la fonction de diffusion effective. L'allure du pic élastique sera alors modifiée.

D'autre part il est important de considérer le minimum de lorentziennes pour décrire la fonction de diffusion $S_1(\vec{Q}, \omega)$ afin de réduire les calculs intervenant dans la détermination des lorentziennes relatives aux ordres de diffusion supérieurs à 1. Connaissant les valeurs approximatives de τ_{M6} et τ_{C4} (III-4-2) on établit un rapport de 1/6 entre les 2 types de temps de corrélation. Il s'en suit l'approximation suivante :

$$\frac{2}{3\tau_{C4}} \approx \frac{1}{\tau_{C4}} \approx \frac{4}{3\tau_{C4}}$$

Effectuée dans l'expression des probabilités de saut, cette approximation a pour effet de restreindre le nombre des lorentziennes à 5 pour le traitement de la diffusion d'ordre 2 et 3

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} &= 0 \\ \frac{1}{\tau_2} &= \frac{1}{\tau_{C4}} + \frac{1}{2\tau_{M6}} = \frac{1}{\tau_{11}} \approx \frac{1}{\tau_{15}} \approx \frac{1}{\tau_{19}} \\ \frac{1}{\tau_3} &= \frac{1}{\tau_{C4}} + \frac{1}{2\tau_{M6}} = \frac{1}{\tau_{12}} \approx \frac{1}{\tau_{16}} \approx \frac{1}{\tau_{20}} \\ \frac{1}{\tau_4} &= \frac{1}{\tau_{C4}} + \frac{2}{\tau_{M6}} = \frac{1}{\tau_{10}} \approx \frac{1}{\tau_{14}} \approx \frac{1}{\tau_{18}} \\ \frac{1}{\tau_5} &= \frac{2}{3\tau_{C4}} = \frac{1}{\tau_{13}} \end{aligned}$$

On réduit ainsi le nombre des facteurs de structure généralisés du second ordre.

Les facteurs de structure sont explicités analytiquement à l'aide des fonctions de Bessel afin d'éviter les nombreuses boucles à effectuer sur les caractères des représentations irréductibles. Ces fonctions de Bessel se présentent sous la forme :

$$j_i = j_0(Q r_i)$$

Elles sont calculées à partir des 40 distances de saut r_j répertoriées dans le tableau III-2. Un tri préalable de ces distances permet de restreindre leur nombre à 24 et donc de diminuer le temps de calcul.

Les lorentziennes sont réduites à 14 pour l'ordre 2 et à 30 pour l'ordre 3 (y compris les 14 correspondant à la diffusion d'ordre 2).

Tous les spectres enregistrés à une même température ont été affinés simultanément à partir de (III-5-1) (à l'aide de programmes conçus par M. Bée). Les affinements obtenus pour chaque température sont de bonne qualité (figures III-3) et conduisent à des temps de corrélation très peu différents des précédents, obtenus en considérant uniquement l'ordre 1. τ_{M6} et τ_{C4} sont alors décrits par les 2 lois d'Arrhénius : (figure III-4a)

$$\tau_{M6} = 5.92 \cdot 10^{-14} \exp(\Delta H_M/RT) \text{ avec } \Delta H_M = 8.95 \pm 0.15 \text{ kJ/mole} \quad (\text{III-5-15a})$$

$$\tau_{C4} = 1.27 \cdot 10^{-14} \exp(\Delta H_C/RT) \text{ avec } \Delta H_C = 20.9 \pm 0.1 \text{ kJ/mole} \quad (\text{III-5-15b})$$

A la vue de la figure III-2, on remarque le parfait accord entre l'EISF théorique (correspondant à la diffusion effective) et les points expérimentaux dans tout le domaine de \vec{Q} étudié, ce qui corrobore les résultats obtenus.

III-6 CONCLUSION

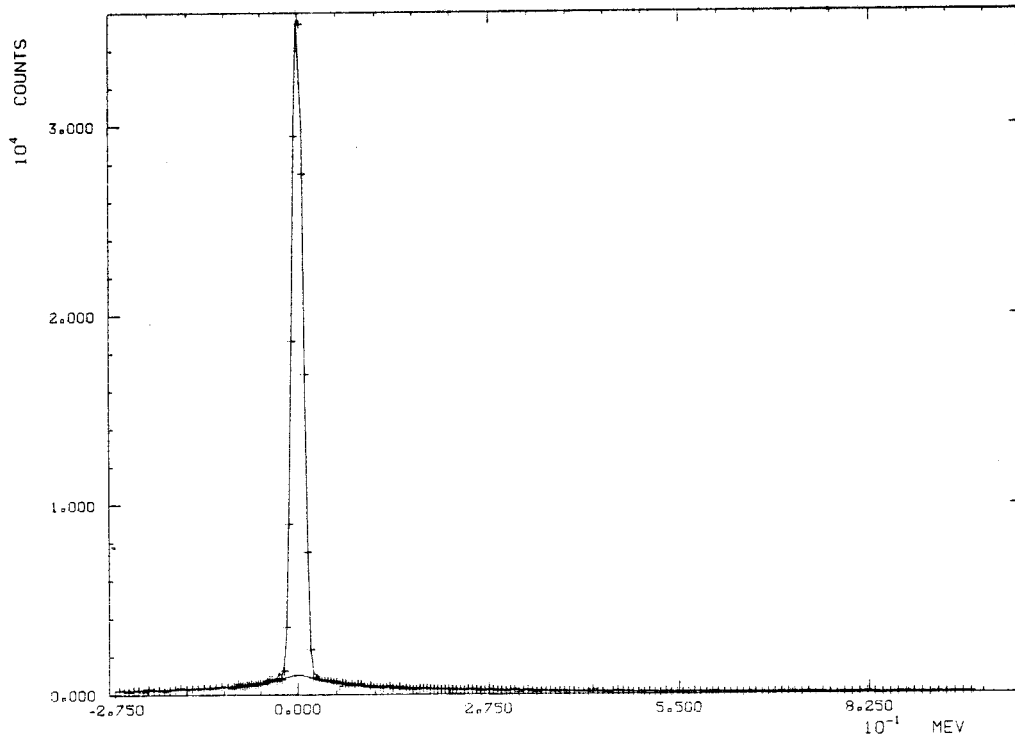
Il s'avère que les mouvements de réorientation de la molécule de TEDA dans la phase I sont parfaitement décrits par le modèle utilisé.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus sur les composés de la famille $X(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Y}$, à savoir :

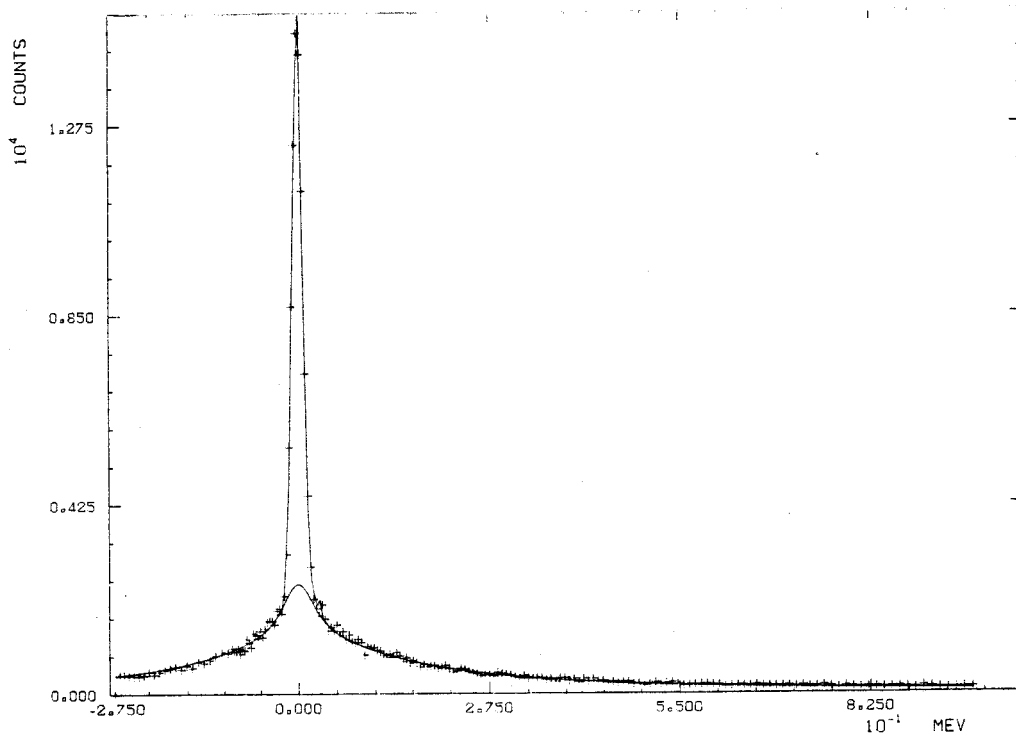
le bicyclo octane, BCO, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$ [20]
et la quinuclidine, QND, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$ [21]

On note, à la vue de la figure III-4b, une différence significative entre les énergies d'activation de BCO et TEDA. Ceci laisse supposer un encombrement stérique plus fort dans TEDA que dans BCO ; cette supposition est en accord avec les valeurs du paramètre de la maille (tableau III-3) dans la mesure où les molécules ont des tailles similaires.

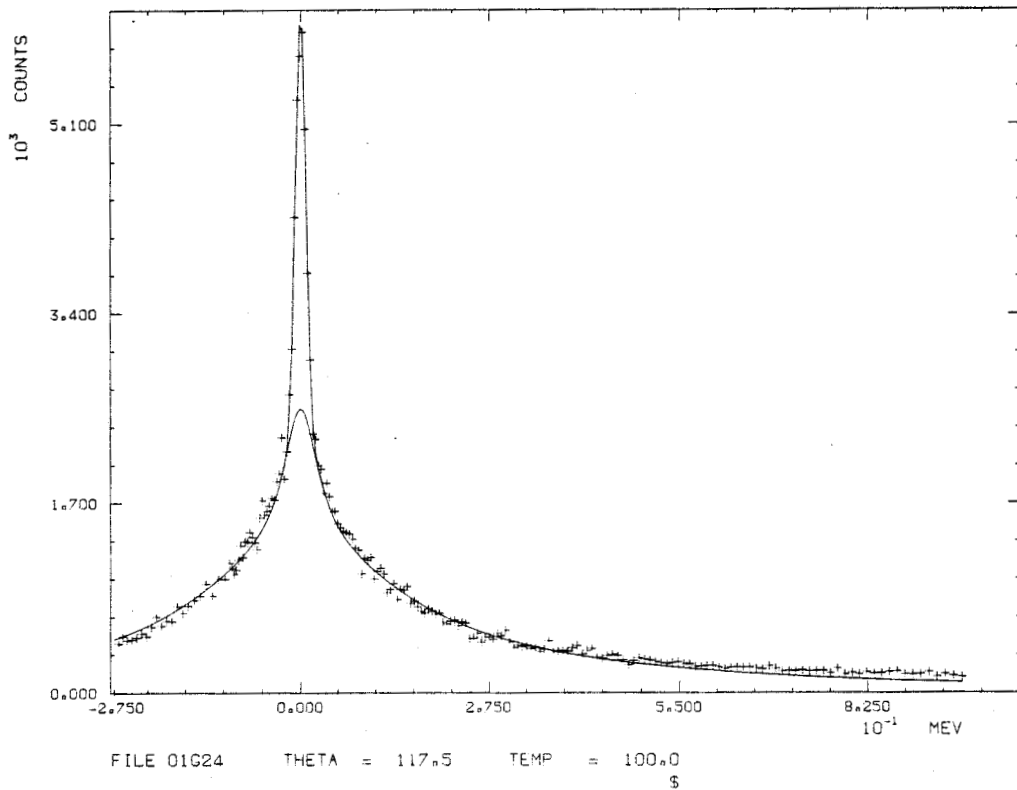
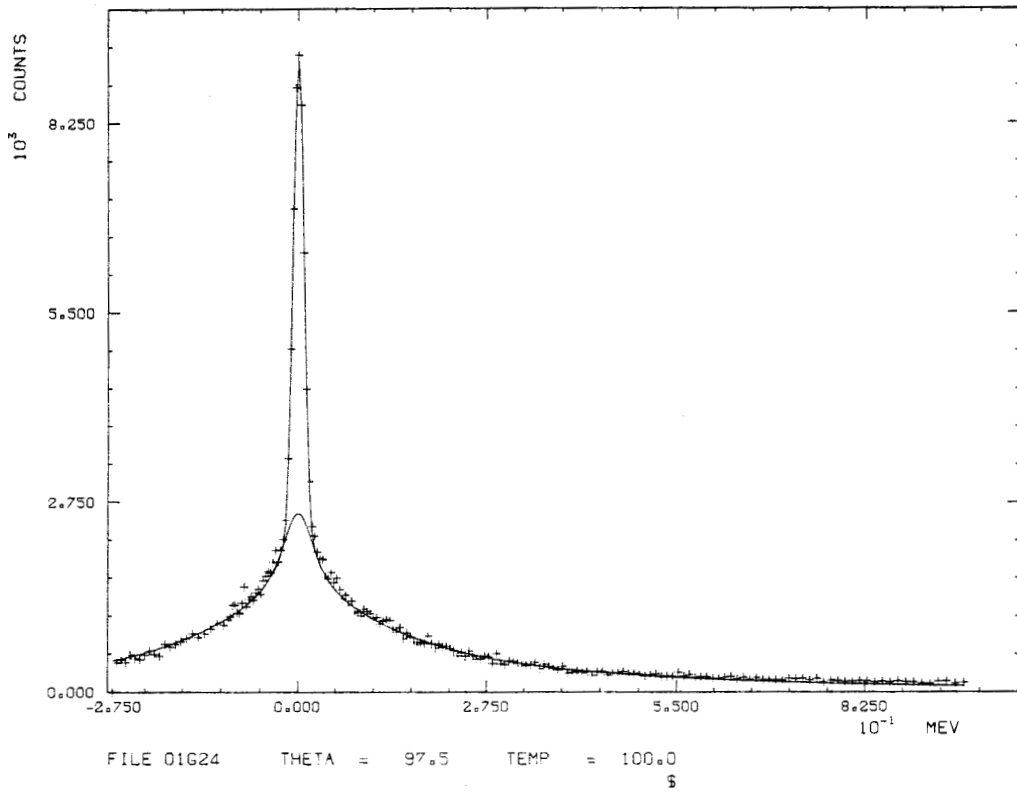
Cette étude comparative sur les trois composés montre le rôle dominant des interactions N-X (où X = C,H) devant les autres interactions (C-C, C-H). Cette



FILE 01G24 THETA = 32.5 TEMP = 100.0
\$



FILE 01G24 THETA = 78.5 TEMP = 100.0
\$



Figures III-3 :

Spectres en énergie à $T = 373$ K pour quatre valeurs de Q .

Distances (Å)		Distances (Å)		Distances (Å)	
(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
0.000	0.000	3.246		4.216	4.216
0.450	0.450	3.282	3.264	4.310	
1.309		3.382		4.385	4.347
1.353	1.333	3.390	3.390	4.413	
1.757	1.757	3.401		4.426	4.433
1.851	1.851	3.438		4.460	
1.914	1.914	3.443	3.440	4.543	4.543
2.155	2.155	3.570	3.570	4.602	
2.317		3.709		4.641	4.635
2.344	2.330	3.733	3.721	4.672	
2.434	2.434	3.870	3.870	4.784	
2.623	2.623	4.051		4.876	4.845
2.921		4.121	4.086	4.877	
2.939	2.930				

Tableau III-2 : Dans les colonnes (I) les 40 distances de saut sont classées par ordre croissant.

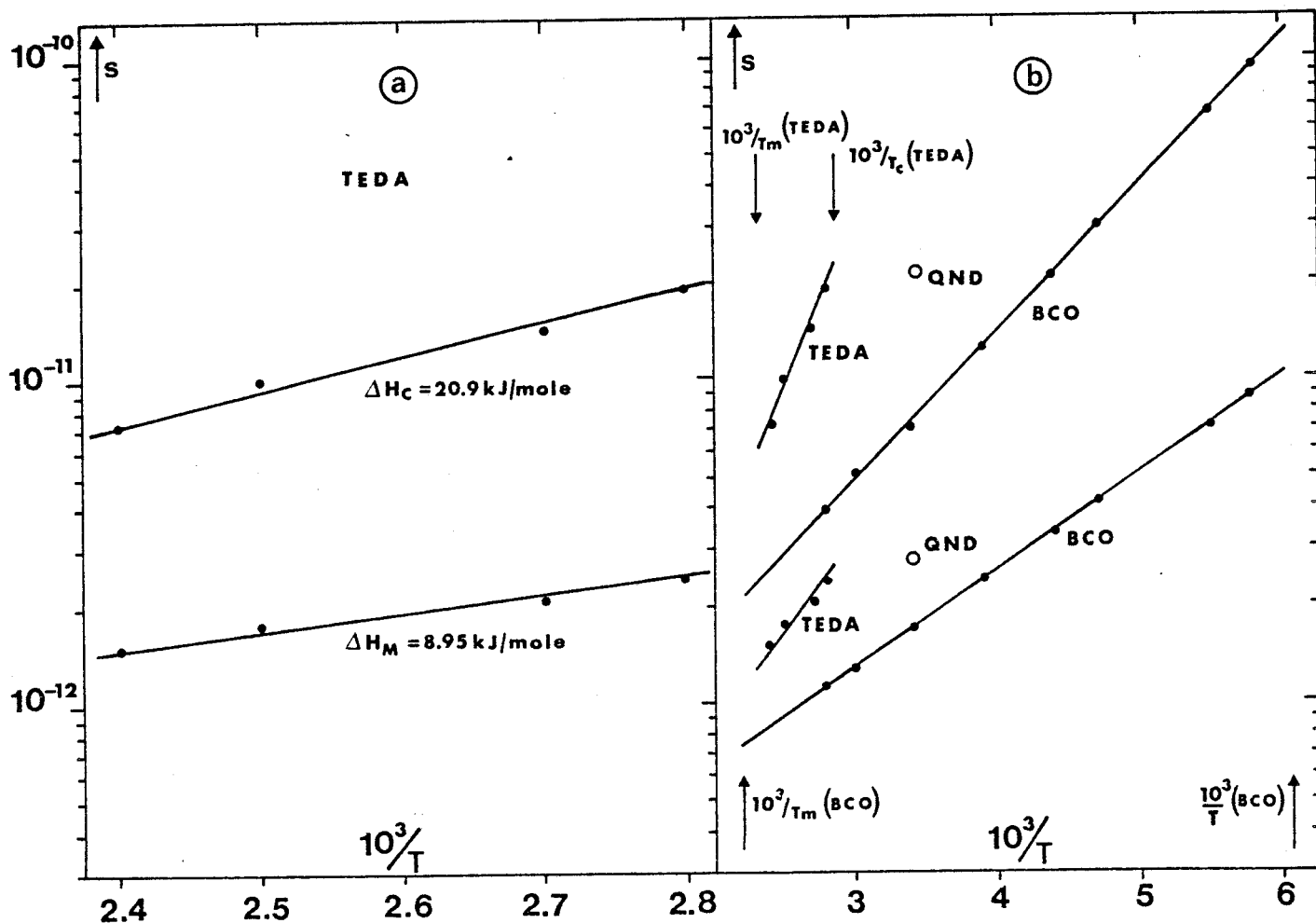
Les 24 distances de saut utilisées pour le calcul analytique des facteurs de structure sont données dans les colonnes (II).

interprétation est corroborée par une augmentation de la température de transition avec le nombre d'atomes d'azote dans la molécule (tableau III-3).

composé	B C O	Q N D	T E D A
formule chimique	$\text{HC}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2)_3\text{CH}$	$\text{N}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2)_3\text{CH}$	$\text{N}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2)_3\text{N}$
paramètre de la maille	$9.10 \text{ \AA} (300 \text{ K})$	$8.96 \text{ \AA} (300 \text{ K})$	$8.86 \text{ \AA} (353 \text{ K})$
temp. trans. T_c	164.25 K	196.00 K	351.08 K

Tableau III-3

L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication [22] dans laquelle on pourra trouver les données complémentaires à celles présentées dans ce mémoire.



Figures III-4 :

- (a) Dépendance en température des temps de corrélation relatifs aux réorientations de la molécule de TEDA autour de son axe d'ordre 3 et autour des directions $\langle 100 \rangle$ du réseau cubique.
- (b) Dépendance en température des temps de corrélation relatifs aux réorientations des molécules de BCO, QND et TEDA autour de leur axe d'ordre 3 et autour des directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

- [1] G.S. Weiss, A.S. Parkes, E.R. Nixon, R.E. Hughes, 41, N° 12, (1964).
- [2] J.K. Nimmo et B.W. Lucas, Acta Cryst., B32, 348 (1976).
- [3] J.L. Sauvajol, J. Phys. C : Solid St. Phys., 13, L927-34, (1980).
- [4] J.K. Nimmo et B.W. Lucas, Acta Cryst., B32, 597, (1976).
- [5] D. André, R. Fourme, M. Renaud, Acta Cryst., B27, 2371, (1971).
- [6] V. Schomaker et K.N. Trueblood, Acta Cryst., B24, 63, (1968).
- [7] C.J. Bradley et A.P. Cracknell, the mathematical theory of symetry in solids, Charendon Press Oxford, (1972).
- [8] W. Press et A. Hüller, Acta Cryst., A29, 252, (1973).
- [9] M.E. Rose, Elementary theory of angular momentum, Wiley, New York, (1957).
- [10] J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, M. Bée, Acta Cryst., A37, 97-104, (1981).
- [11] J.K. Nimmo et B.W. Lucas, Acta Cryst. (1976) B32, 2729.
- [12] M. Bée, Thèse de Docteur d'Etat, Université Lille I, (1980).
- [13] V.F. Sears, Canadian J. of Physics, 45, 237, (1967).
- [14] P. Rigny, Physica, 59, 707-721, (1972).
- [15] C. Thibaudier et F. Volino, Mol. Phys., 26, 5, 1281-1296, (1973).
C. Thibaudier et F. Volino, Mol. Phys., 30, 4, 1159-1164, (1975).
- [16] M. Bée, Rapport ILL, 84-BE-0ST, (1984).

- [17] V.F. Sears, *Adv. in Physics*, 24, 1, (1975).
- [18] M. Bée et J.P. Amoureux, *Mol. Phys.*, 41, 2, 287-312, (1980).
- [19] M. Bée, *Rapport ILL*, 83-BE-17T, (1983).
- [20] M. Bée, J.L. Sauvajo1 et J.P. Amoureux, *J. Phys.*, 43, 1798 (1982).
- [21] C. Brot, B. Lassier-Govers, R.E. Lechner et F. Volino, *J. Phys.*, (1979).
- [22] M. Bée, J.L. Sauvajo1, A. Hédoux, J.P. Amoureux, *Mol. Phys.* 55,3,637-652, (1985).

PARTIE B

DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES
DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE (PHASE II)
DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

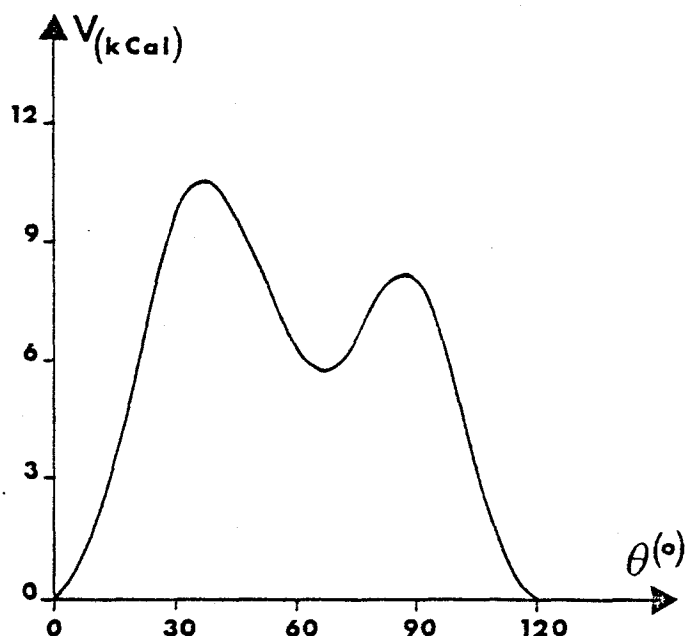
Nous avons signalé en introduction que les mesures de résonance magnétique nucléaire de G. Smith [1] s'interprètent en prenant en compte une réorientation moléculaire autour de l'axe d'ordre 3 de la molécule entre positions indiscernables (angle de saut : 120°). Ce processus est dominant au-dessus de 190 K et jusqu'à T_c où une réorientation moléculaire plus générale apparaît.

D'autre part les données de diffraction X en phase II [2] à différentes températures indiquent pour le moins une forte amplitude de la libration autour de l'axe C_3 moléculaire à haute température. L'amplitude de cette libration croît avec la température plus rapidement que celle des librations autour d'un axe perpendiculaire à l'axe d'ordre 3.

Une manifestation de cet effet a été recherchée dans le comportement avec la température des modes actifs en Raman [3]. Cette étude a permis de recueillir un certain nombre d'indications sur le processus qui commande la transition et de confirmer la forte anharmonicité de la libration autour de l'axe d'ordre 3. Pour des raisons liées aux propriétés du cristal, cette étude n'avait pu être étendue au-delà de $T = 340$ K. Toutefois en cumulant les résultats de ces différentes études (R.M.N., structure, Raman) on peut supposer que la réorientation générale de la molécule à T_c est précédée par une réorientation moléculaire uniaxiale entre positions indiscernables qui pourrait se produire via une orientation métastable à 60° de la position initiale. Cette description est en accord avec les calculs de potentiel d'interaction entre molécules dans la phase II de la triéthylènediamine effectués par Reynolds [4] (voir figure IV-1).

Figure IV-1 :

Variations du potentiel intermoléculaire en fonction de θ (angle de rotation du plan moléculaire σ_v).



Afin d'affiner cette description il paraît indispensable d'effectuer des mesures au voisinage de T_C . Cela impose de fabriquer des cristaux à des températures voisines de 340 K. Ainsi une étude Raman en fonction de la température a donc été reprise dans ces conditions sur des monocristaux de triéthylènediamine hydrogénés, deutériés et partiellement deutériés. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre suivant.

Parallèlement nous avons entrepris une étude sur la triéthylènediamine deutériée par diffusion cohérente neutronique afin d'obtenir l'allure des courbes de dispersion et leurs variations avec la température. Cette étude fera l'objet du chapitre V.

Ces données doivent nous permettre de bâtir un modèle anharmonique de la dynamique de la triéthylènediamine et de mieux appréhender le processus de la transition solide ordonnée - solide plastique à $T_C = 351$ K.

CHAPITRE 4

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN
DE LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE
DES FREQUENCES ET DES LARGEURS DES MODES ACTIFS
EN DIFFUSION RAMAN

Nous nous intéressons ici à la diffusion Raman de la lumière de la phase ordonnée d'un composé organique moléculaire. Typiquement le spectre de diffusion se présente sous la forme de raies élargies par des processus anharmoniques ou de désordre. Les fréquences des modes observés sont caractéristiques des mouvements de vibration ou de libration, des mouvements corréllés des molécules de la maille élémentaire. Les largeurs des raies sont, elles, caractéristiques du temps de vie (au sens large) des mouvements concernés.

La théorie classique et quantique de la diffusion Raman a été intensivement développée pour qu'il soit nécessaire de la rappeler ici ; signalons seulement les deux lois de conservation qui la régit.

$$\omega_d = \omega_i \pm \Omega(\vec{q}) \quad \text{les signes + et - correspondant aux processus Anti Stokes et Stokes}$$

$$\vec{K}_d = \vec{K}_i + \vec{q} \quad \text{avec } |\vec{q}| \neq 0$$

ω_d, \vec{K}_d fréquence et vecteur d'onde de l'onde diffuse

ω_i, \vec{K}_i fréquence et vecteur d'onde de l'onde incidente

$\Omega(\vec{q}), \vec{q}$ fréquence et vecteur d'onde du mode de vibration du mouvement concerné.

Le processus le plus couramment utilisé est tel que $\omega_d = \omega_i - \Omega(\vec{q})$ (processus Stokes).

IV-1 CARACTERISTIQUES TECHNIQUES CONCERNANT L'EXPERIENCE "RAMAN"

IV.1.1. Le dispositif expérimental de diffusion Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées avec le montage suivant :

la source lumineuse est un laser à Argon ionisé (Spectra Physics) de longueur d'onde 4880 Å (raie bleue). Sa puissance maximale est de 1 Watt.

Le faisceau incident est polarisé rectilignement. Une lame demi-onde permet d'obtenir par rotation de 45° de ses lignes neutres deux directions de polarisation perpendiculaires. Un analyseur permet d'analyser la lumière diffusée en polarisation verticale ou horizontale. Derrière cet analyseur une lame quart d'onde transforme la lumière polarisée rectilignement en lumière circulaire.

Le système dispersif est un spectromètre CODERG type T 800, triple monochromateur à montage symétrique, qui permet l'analyse en fréquence de la lumière diffusée. Chaque monochromateur comprend une fente d'entrée, deux miroirs sphériques concaves, un réseau plan de 1800 traits/mm et une fente de sortie. Un système mécanique fait tourner les réseaux dans le plan, ce qui permet de faire défiler les faisceaux diffusés correspondant aux différentes fréquences. Un schéma optique du spectromètre est représenté figure IV-2.

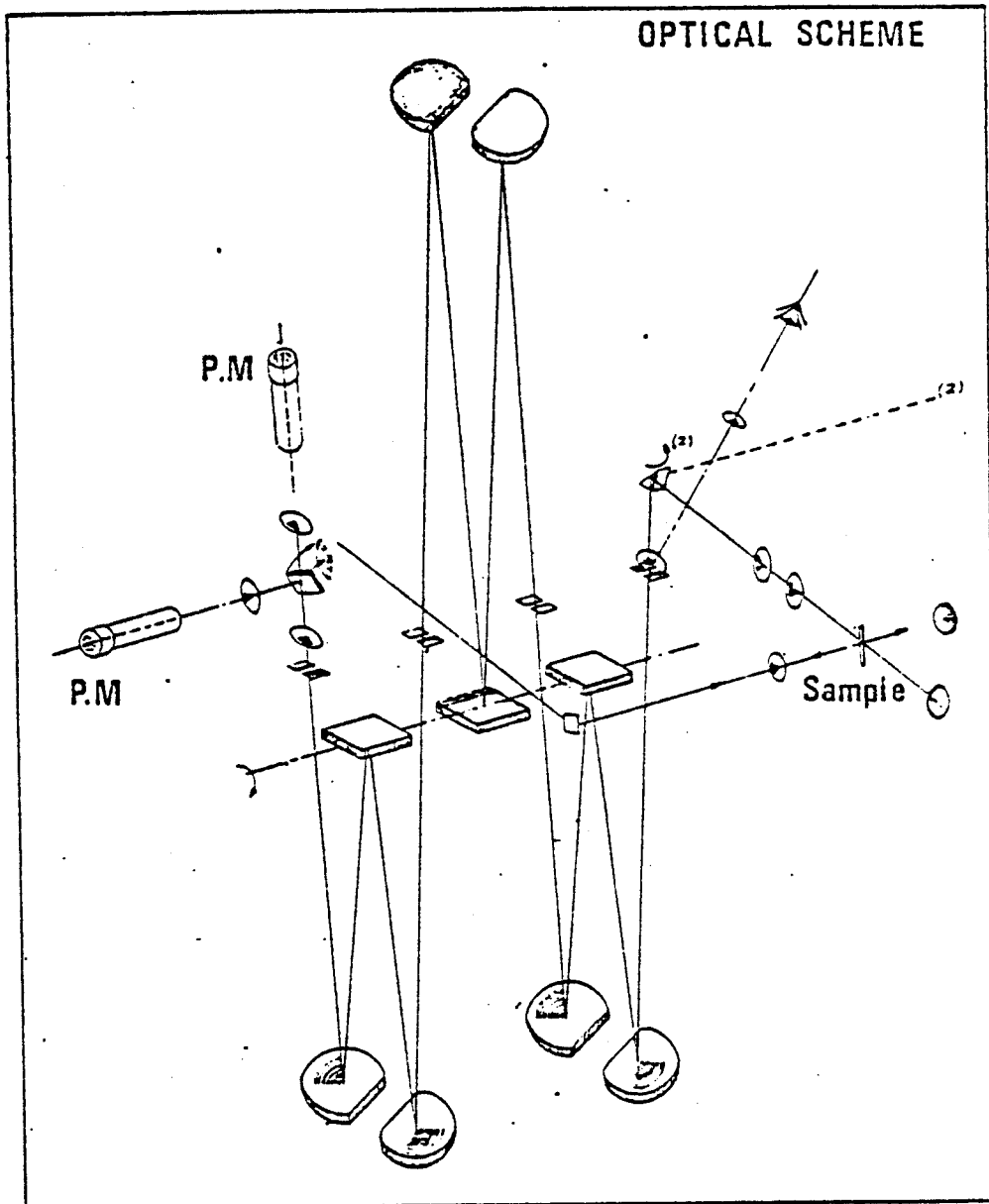


Figure IV-2 :

Schéma optique du spectromètre.

Les photons diffusés sont collectés sur un photomultiplicateur et deux types d'analyse du signal sont possibles :

- analyse continue : le signal fourni par le P.M. est amplifié en continu et envoyé sur une table $x(t)$ couplé avec le défilement continu des fréquences ;

- analyse séquentielle : les impulsions électriques émises par le P.M. sont mis en forme et comptées et cela pour chaque fréquence diffusée obtenue par un balayage pas à pas. Dans ce cas un micro ordinateur et toute une série de programmes permettent la commande automatique du spectromètre ainsi que l'enregistrement et le traitement des données. Ces deux montages sont schématisés figure IV-3.

IV.1.2. La mise en température des échantillons

Toutes les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique normale dans une gamme de températures s'étendant de 145 K jusqu'à 350 K.

Pour la gamme 145 K - 270 K nous avons utilisé une chambre basse température dont le schéma est représenté figure IV-4. L'écoulement du flux d'azote était régulé de façon à obtenir une variation maximale de la température de 1 degré. Entre 300 K et 350 K, le chauffage est assuré par jet d'air qui circule autour d'une résistance.

Dans ces deux cas les températures sont mesurées par un thermocouple situé à proximité du cristal.

IV.1.3. La fabrication des cristaux

La purification des produits et la deutériation de la triéthylènediamine ont été réalisées au laboratoire par C. Carpentier et D. Prevost. Les cristaux utilisés pour les mesures de diffusion Raman ont également été fabriqués au laboratoire par M. Muller par la technique de sublimation.

Cette technique de croissance consiste à sublimer le composé en le chauffant à la température T_1 et en condensant sa phase vapeur à l'état solide sur un point froid à une température T_2 . Les températures T_1 et T_2 restent fixes pendant la croissance du cristal. La plupart des échantillons ont été fabriqués à une

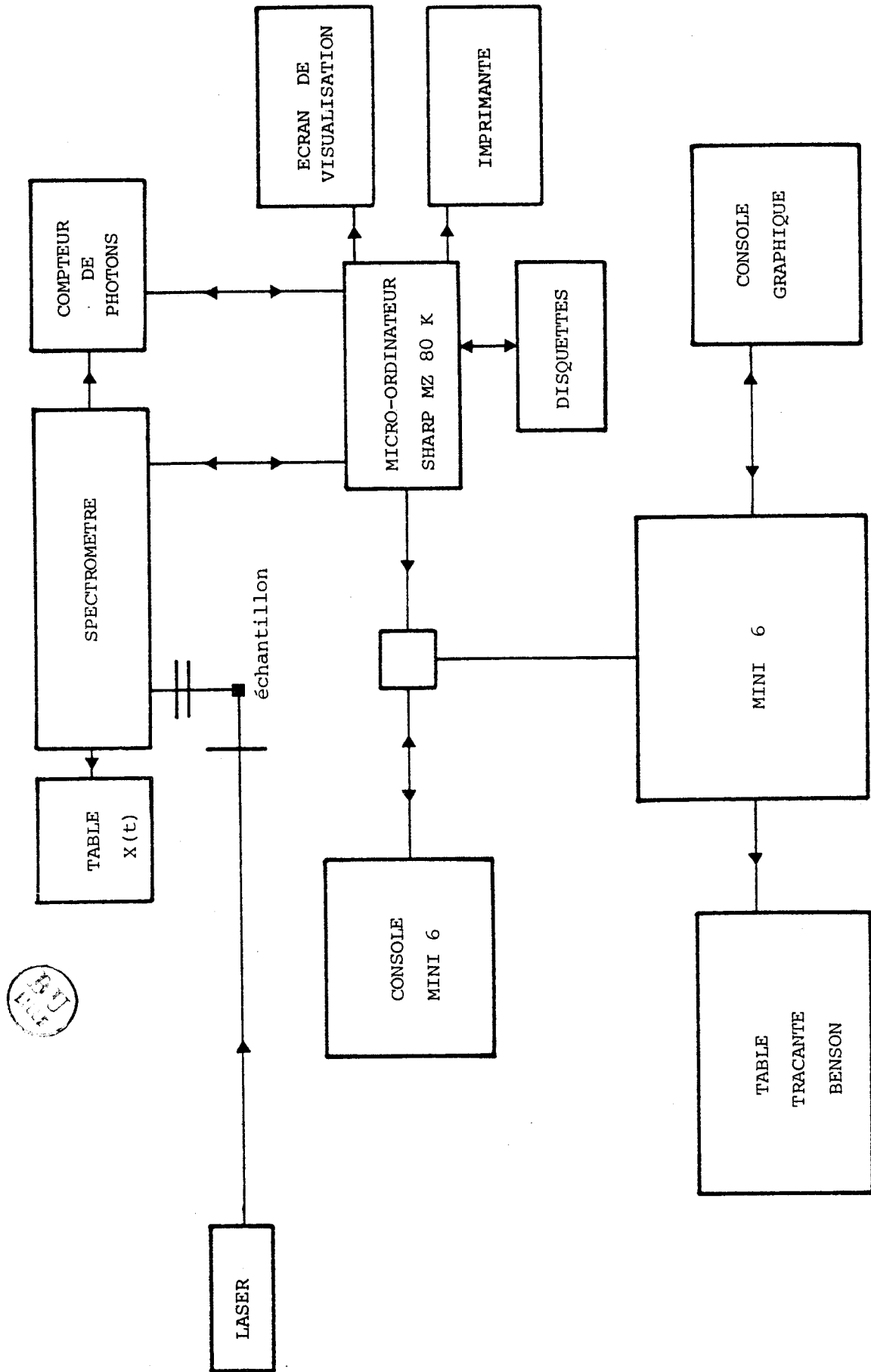
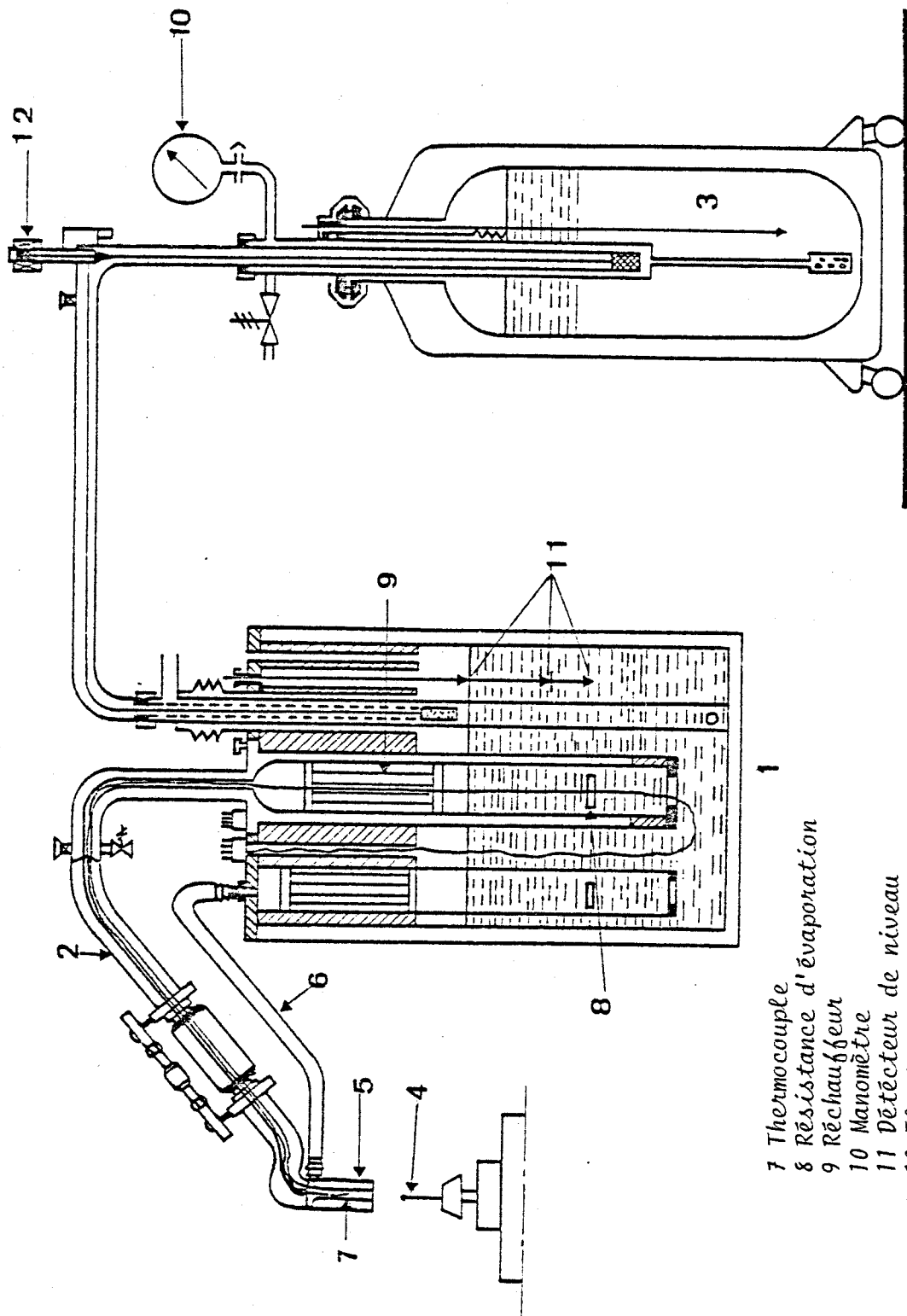


Fig. IV-3 : Gestion des spectres Raman



- 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 Electrovanne

Figure IV-4 : Chambre basse température

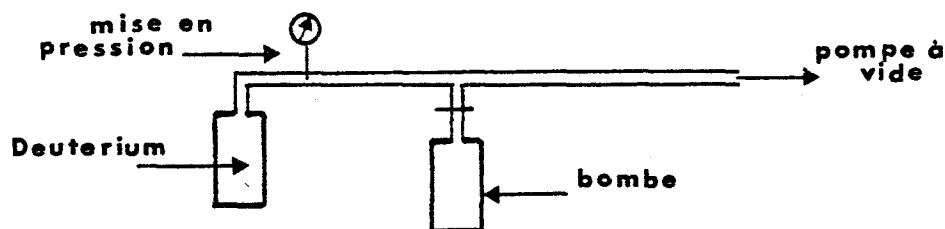


température T_2 voisine de la température ambiante. Un montage à bain d'huile (figure IV-5) est utilisé pour ce type de fabrication.

Un échantillon a été fabriqué à la température $T_2 = 70^\circ\text{C}$; la croissance d'un cristal à une température nettement plus élevée que celle de l'air ambiant nécessite l'utilisation d'un montage de type "Sherwood" (figure IV-6). L'inconvénient d'un tel montage provient du risque de choc thermique lorsqu'on ramène l'échantillon à température ambiante.

La triéthylènediamine étant fortement hygroscopique les échantillons ne peuvent être démoulés. Pour permettre de réaliser des expériences de diffusion Raman sur des échantillons orientés, les cellules utilisées sont de forme sphérique ce qui autorise, une fois la sphère orientée par diffraction Laue, à faire passer le faisceau incident suivant un diamètre de la sphère parallèlement à une direction cristallographique choisie (et cela avec un minimum de réflexions parasites, ce qui diminue les contaminations des spectres).

La deutériation de la triéthylènediamine est réalisée pour 10 g de produit. Cette quantité de produit (préalablement purifié) est placée dans une bombe avec 20 cm^3 d'eau lourde (D_2O) et 200 mg d'oxyde de Platine (Pt O_2 qui joue le rôle de catalyseur), sous une pression de 650 mm de mercure en deutérium. Le montage utilisé pour effectuer cette opération est schématisé figure IV-7.



La bombe est ensuite placée dans un autoclave où elle reste pendant 10 jours à une température de 128°C . A sa sortie de l'autoclave on recueille son contenu (sous forme d'un liquide jaunâtre) dans un ballon. Les parois de la bombe sont soigneusement nettoyées avec 10 cm^3 d'eau lourde, le tout étant récupéré dans le ballon. La dernière étape consiste à séparer le produit de l'eau lourde. A cet effet on ajoute 120 cm^3 de Toluène et 20 % d'eau lourde afin de former un azéotrope dans les proportions 80 % de Toluène et 20 % d'eau lourde. Cette suite d'opérations constitue donc un cycle de deutériation.

Figure IV-5 :

Montage à bain d'huile pour une croissance par sublimation de monocristaux.

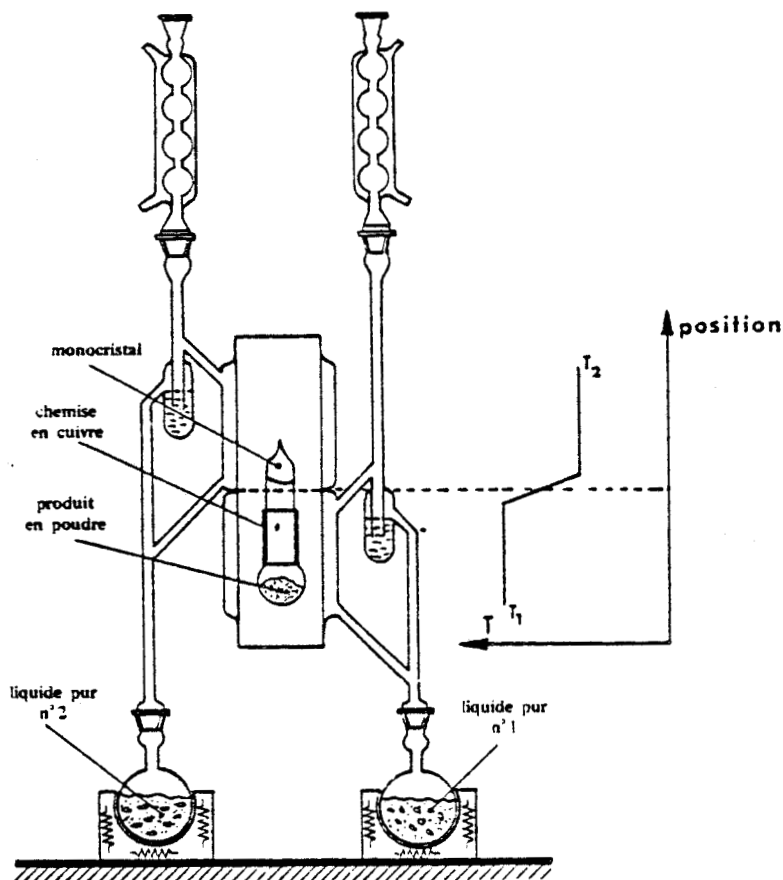
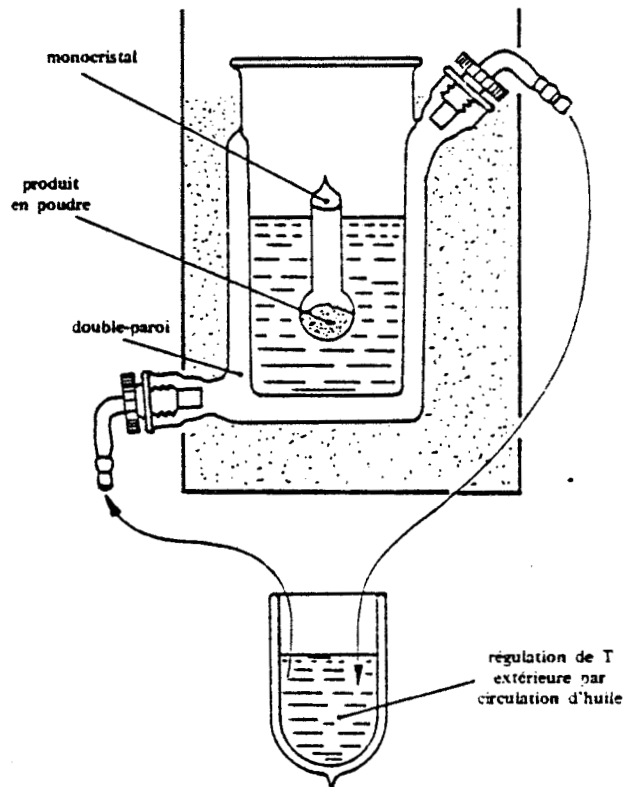


Figure IV-6 :

Appareil de croissance de type "Sherwood".



Les cristaux utilisés pour effectuer les mesures de diffusion Raman ont été deutériés par cette technique à 28 % et 97 % (98 % pour la diffusion neutronique) au bout de 3 et 6 cycles.

A la fin de chaque cycle on constate des pertes importantes de produit ; après le premier cycle on ne récupère que 80 % du produit. Pour obtenir un composé deutérié à 97 % on évalue les pertes de produit à 70 %.

IV-2 MODES DE VIBRATION ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN DANS LA PHASE BASSE
TEMPERATURE DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

Le groupe d'espace de la phase II de la triéthylènediamine est $P6_3/m$ (C_{6h}^2) et la maille élémentaire comporte deux molécules par maille (figure IV-8).

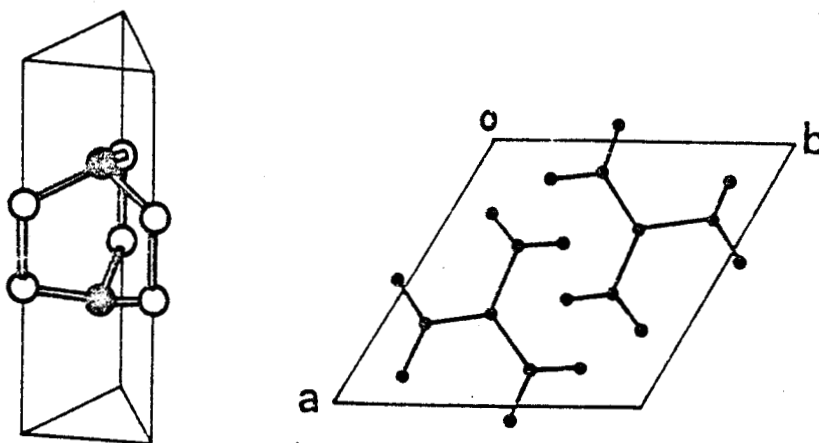


Figure IV-8 :

Représentation des molécules de TEDA (de symétrie D_{3h}) dans la maille élémentaire

Le groupe du vecteur d'onde $G_{\vec{q}=0}$ est isomorphe au groupe ponctuel C_{6h} et on peut décomposer les modes de vibration suivant les représentations irréductibles de ce groupe d'après la formule usuelle

$$n^\mu = 1/g \sum_R (X_R^\Gamma)^* \cdot X_R \quad (IV-2-1)$$

- où Γ est le nom d'une représentation irréductible du groupe C_{6h}
- g l'ordre du groupe
- X_R^μ le caractère pour l'opération R de la représentation irréductible μ du groupe C_{6h}
- X_R le caractère pour l'opération R de la représentation réductible calculé à partir de la transformation d'un vecteur axial ou

polaire sous l'effet d'une opération de symétrie R. On rappelle que pour un mode de translation (vecteur polaire) χ_R est donnée par :

$$\chi_R = \omega_R (\pm 1 + 2 \cos \alpha_R) \quad (\text{IV-2-2})$$

et pour un mode de libration (vecteur axial)

$$\chi_R^{\text{Rot}} = \omega_R (1 \pm 2 \cos \alpha_R) \quad (\text{IV-2-3})$$

ω_R est le nombre de molécules invariantes sous l'opération R
 α_R l'angle de rotation pour l'opération R
 + se réfère à une opération propre
 - se réfère à une opération impropre.

Dans notre cas les modes fondamentaux se décomposent suivant les symétries suivantes :

Au + E_{1u} modes acoustiques
 Ag + Bg + E_{1g} + E_{2g} + Bu + E_{2u} modes optiques

Les règles de sélection de la diffusion Raman tabulées par Poulet Mathieu [5] indiquent que pour le groupe C_{6h} seules les représentations Ag, E_{1g} et E_{2g} donnent une activité en diffusion Raman. On doit donc s'attendre à la mise en évidence de trois raies, dans le spectre de diffusion Raman de la triéthylènediamine, de symétrie respective Ag, E_{1g} et E_{2g}.

Il est d'autre part intéressant de connaître les mouvements des molécules correspondant à chaque symétrie. Pour cela on caractérise chaque mouvement d'une molécule à l'aide de ses coordonnées rapportées à un repère orthogonal :

trois pour les translations suivant les axes du repère T_xⁱ T_yⁱ T_zⁱ
 trois pour les rotations autour de ces axes $\theta_x^i \theta_y^i \theta_z^i$
 l'indice i se réfère à la i^{ème} molécule de la maille ; ici i = 1,2.

Par l'application du projecteur défini par :

$$P_{\lambda\lambda}^{\mu}(\Gamma) = 1/g \sum_R \tau_{\lambda\lambda}^{\mu}(R) * R \quad (\text{IV-2-4})$$

où $\tau_{\lambda\lambda}^{\mu}(R)$ est l'élément $\lambda\lambda'$ de la matrice de la représentation de l'opération R dans la représentation irréductible μ .

Sur les vecteurs précédemment définis on trouve que les douze vibrations fondamentales correspondent aux mouvements moléculaires suivants (tableau IV-2 a et b).

mode	T_1	T_2	θ_1	θ_2
Ag			(0,0,1)	(0,0,1)
Bg	(0,0,1)	(0,0,-1)		
E _{1g}			(1,0,0)	(1,0,0)
			(0,1,0)	(0,1,0)
E _{2g}	(1,0,0)	(-1,0,0)		
	(0,1,0)	(0,-1,0)		
Au	(0,0,1)	(0,0,1)		
Bu			(0,0,1)	(0,0,-1)
E _{1u}	(1,0,0)	(1,0,0)		
	(0,1,0)	(0,1,0)		
E _{2u}			(1,0,0)	(-1,0,0)
			(0,1,0)	(0,-1,0)

Tableau IV-2a

En ce qui concerne les modes actifs en diffusion Raman nous voyons que :

le mode Ag est relatif à un mouvement de libration en phase des molécules autour de leur axe d'ordre 3 ;

le mode E_{1g} est relatif à un mouvement de libration en phase des molécules perpendiculairement à leur axe d'ordre 3 ;

le mode E_{2g} est relatif à un mouvement de translation en opposition de phase des molécules parallèlement au plan de base du réseau.

Enfin à partir de la symétrie des tenseurs de polarisabilité tabulés par Poulet et Mathieu et que nous reproduisons ci-dessous on peut déterminer les modes que nous observerons pour des conditions de propagation et de polarisation des faisceaux incidents et diffusés préalablement choisis (figure IV-9).

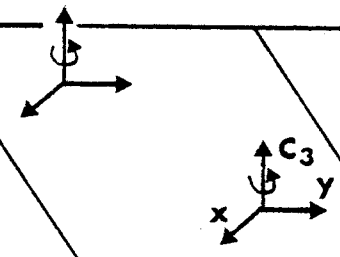
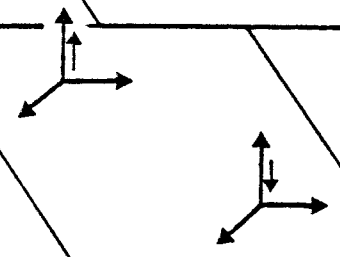
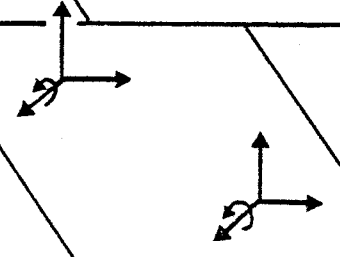
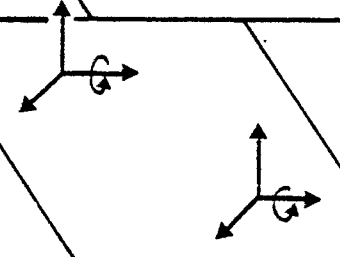
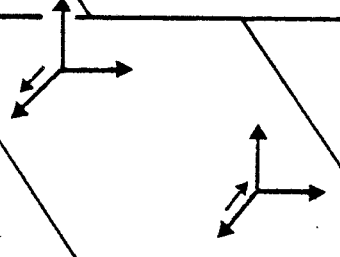
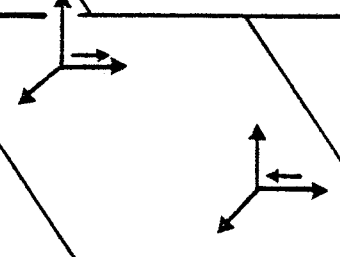
SYMETRIES	MOUVEMENTS MOLECULAIRES ASSOCIES	
A _g		<p>Librations en phase des molécules autour de l'axe C₃.</p>
B _g		<p>Vibrations en anti-phase des molécules suivant l'axe C₃.</p>
E _{1g} ⁽¹⁾		<p>Librations en phase des molécules autour de l'axe X ⊥ C₃.</p>
E _{1g} ⁽²⁾		<p>Librations en phase des molécules autour de l'axe Y ⊥ C₃.</p>
E _{2g} ⁽¹⁾		<p>Vibrations en anti-phase des molécules suivant l'axe X.</p>
E _{2g} ⁽²⁾		<p>Vibrations en anti-phase des molécules suivant Y.</p>

Tableau IV-2b

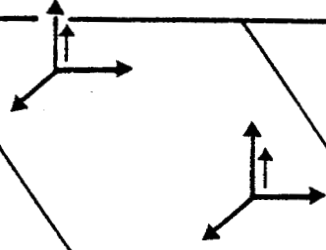
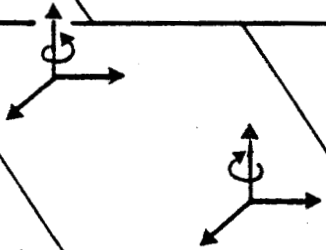
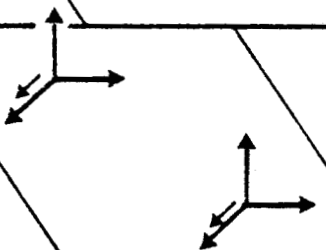
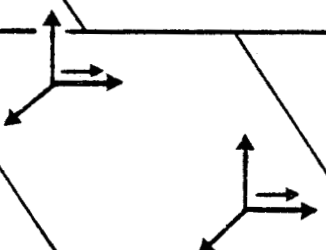
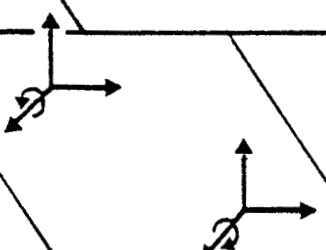
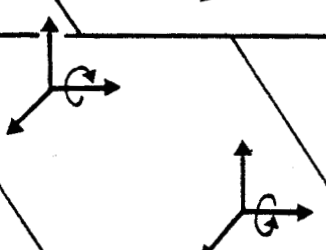
<p>Au mode acoustique</p>		<p>Vibrations en bloc des 2 molécules suivant l'axe C_3.</p>
<p>Bu</p>		<p>Librations en anti- phase des molécules autour de l'axe C_3.</p>
<p>$E_{1u}^{(1)}$ mode acoustique</p>		<p>Vibrations en bloc des 2 molécules suivant l'axe X.</p>
<p>$E_{1u}^{(2)}$ mode acoustique</p>		<p>Vibrations en bloc des 2 molécules suivant l'axe Y.</p>
<p>$E_{2u}^{(1)}$</p>		<p>Librations en anti- phase des molécules autour de l'axe X.</p>
<p>$E_{2u}^{(2)}$</p>		<p>Librations en anti- phase des molécules autour de l'axe Y.</p>

Tableau IV-2b
(suite)

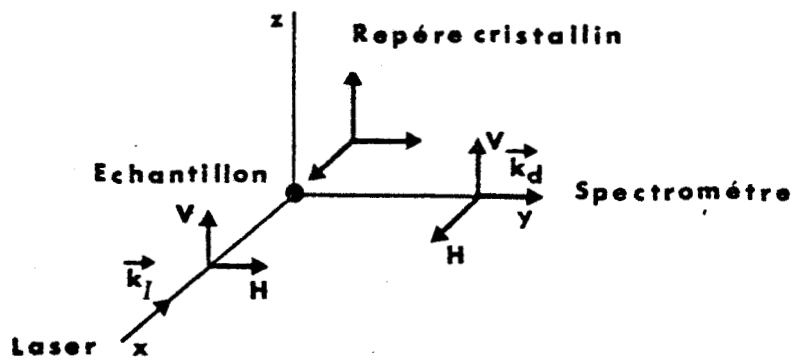


Figure IV-9 :

Orientation du cristal sur le spectromètre

Tenseurs de polarisabilité [5]

$$\alpha_{Ag} = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{E_{1g}}^{(1)} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & c \\ \cdot & \cdot & d \\ c & d & \cdot \end{pmatrix} \quad \alpha_{E_{1g}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & \cdot & c \\ -d & c & \cdot \end{pmatrix} \quad z // C_3$$

$$\alpha_{E_{2g}}^{(1)} = \begin{pmatrix} e & f & \cdot \\ f & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \alpha_{E_{2g}}^{(2)} = \begin{pmatrix} f & -e & \cdot \\ -e & -f & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad x // \sigma_v$$



1ère orientation du cristal (notée (1))

$$\vec{k}_i \in \sigma_z, \quad \vec{k}_d \in \sigma_z$$

notation de Porto	Polarisation	symétries des spectres
X(ZZ)Y	VV(1)	Ag
X(ZY)Y	VH(1)	E _{1g}
X(YZ)Y	HV(1)	
X(YX)Y	HH(1)	E _{2g}

2ème orientation du cristal (notée (2))

$$\vec{k}_i // C_6, \vec{k}_d \in \sigma_z$$

notation de Porto	Polarisation	symétries des spectres
Z(Y \bar{Y})X	VV ⁽²⁾	Ag + E _{2g}
Z(YZ)X	VH ⁽²⁾	E _{1g}
Z(XZ)X	HH ⁽²⁾	
Z(X \bar{Y})X	HV ⁽²⁾	E _{2g}

Nous signalerons que par rapport à cette situation idéale les mesures expérimentales montrent lors des changements de température une contamination des spectres. En particulier le mode le plus intense E_{1g} peut apparaître très atténué dans un certain nombre de spectres. En fait lors des variations en température de l'échantillon, celui-ci peut se déplacer dans son enceinte et les conditions d'orientation, effectuées à la température ambiante, ne sont plus strictement respectées aux autres températures. Comme nous le verrons cet effet rend difficile les mesures du mode Ag qui se trouve très souvent contaminé par un reste de polarisation du mode E_{1g} voisin.

IV-3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats de diffusion Raman concernent trois types d'échantillon :
 un composé totalement hydrogéné,
 un composé deutérié à plus de 97 % (qu'on notera totalement deutérié),
 et un composé deutérié à 28 %.

Les objectifs de ces expériences sont donc de définir les fréquences et les largeurs des modes actifs en diffusion Raman ; elles doivent permettre une comparaison avec les résultats de diffusion cohérente neutronique (produit deutérié). L'étude concernant le produit partiellement deutérié n'a été réalisé que parce que ce composé existait au laboratoire au début de cette étude. Nous verrons que son intérêt a été de définir que le passage du composé hydrogéné au composé deutérié s'effectuait sans modifications essentielles des constantes de force

et que les fréquences suivaient essentiellement une loi de "masse" : $\nu \propto (m^{-1/2})$ (m peut aussi être un tenseur d'inertie pour une libration). Ainsi ce résultat justifie le calcul des courbes de dispersion à partir d'un modèle atome-atome basé sur les constantes de force de Reynolds [6] pour H-H, H-C, H-N que nous comparerons aux données obtenues sur le composé deutérié par diffusion cohérente neutronique.

IV.3.1. Triéthylènediamine hydrogéné

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons : l'un parfaitement monocristallin fabriqué à la température ambiante et qui a permis une étude jusqu'à 340 K. Le second non parfaitement monocristallin fabriqué à 70°C et qui nous a autorisé à approcher la transition de phase à $T_c - 2K$. Au cours des mesures en température et pour les raisons décrites précédemment une contamination du spectre Ag par un reste de polarisation du mode E_{1g} rend difficile l'étude de ce mode. Celui-ci est extrait par déconvolution numérique (figure IV-10). Par contre les mesures du mode E_{1g} (intense) et du mode E_{2g} (isolé) sont sans difficultés (figures IV-11 et 12). En ce qui concerne le cristal fabriqué à 70°C sa mauvaise qualité a pour conséquence une contamination générale des spectres et les fréquences et largeurs de Ag et E_{2g} ont été obtenues par déconvolution numérique sur un spectre enregistré en symétrie (VV). Le mode E_{1g} a été enregistré en polarisation (VH) ; pour cet échantillon l'axe 3 est parallèle à \vec{k}_1 (orientation (2)) figures IV-13 et 14.

Les résultats obtenus sur ces deux échantillons sont évidemment identiques dans le domaine de température équivalent. Le grand nombre de points expérimentaux enregistrés permet de définir une variation expérimentale précise des fréquences et des largeurs des trois modes et ceci dans l'intervalle de température 110 K - 349 K ($T_c - 2K$).

Ces résultats sont reportés sur la figure IV-15 pour les fréquences et sur les figures IV-16, 17 et 18 pour les largeurs. Dans le tableau IV-3 nous reportons les pentes $\partial\nu/\partial T$ pour les différents modes. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats dans un paragraphe suivant.

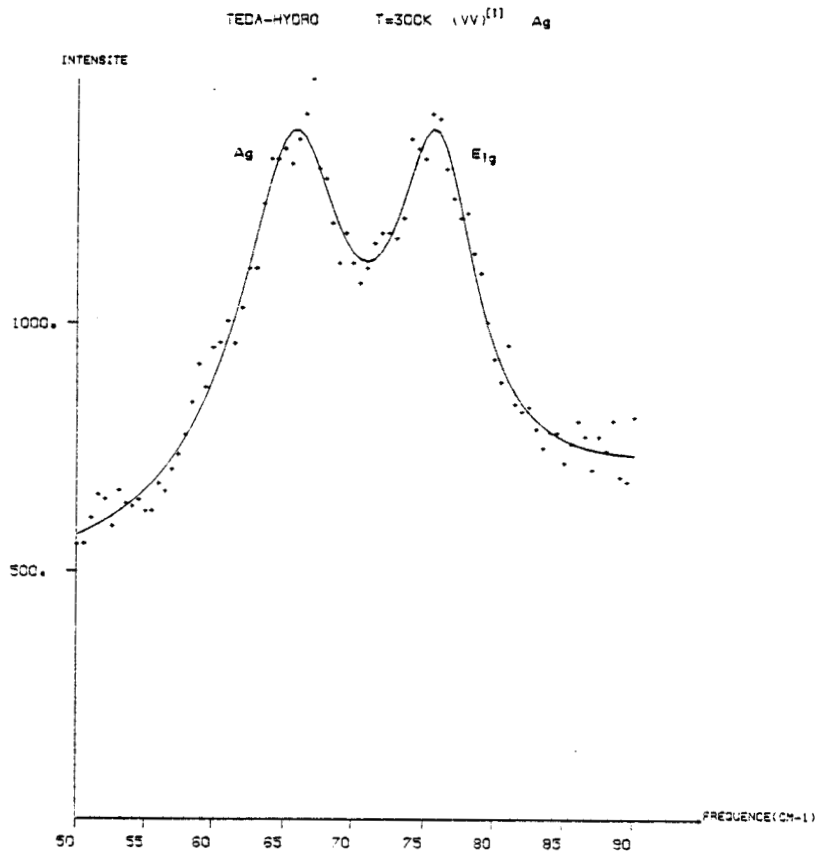


Figure IV-10

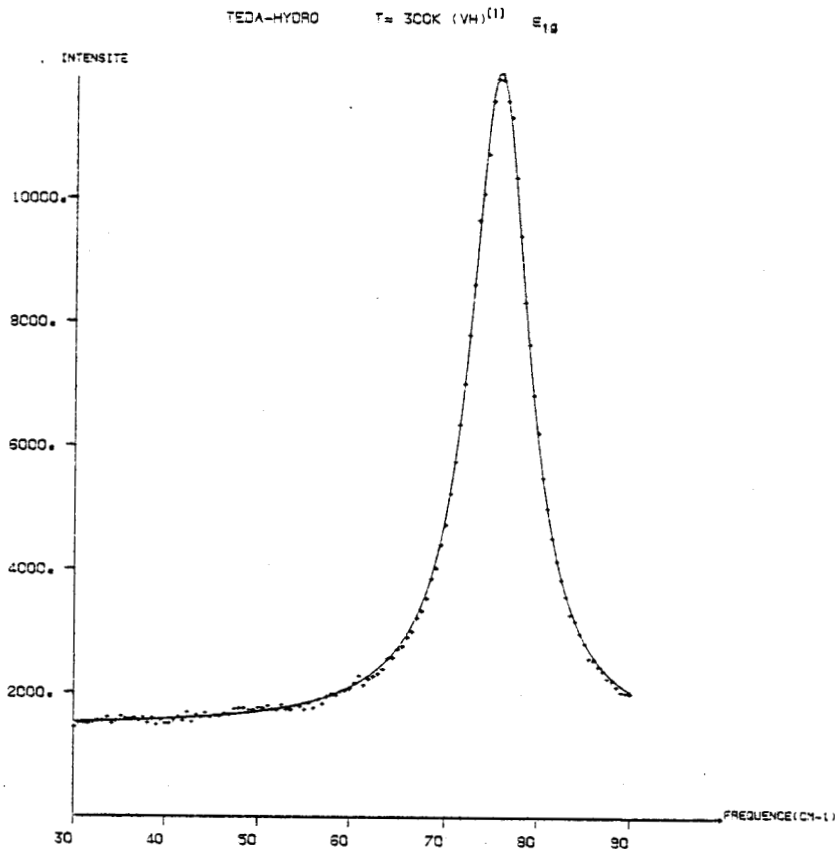


Figure IV-11

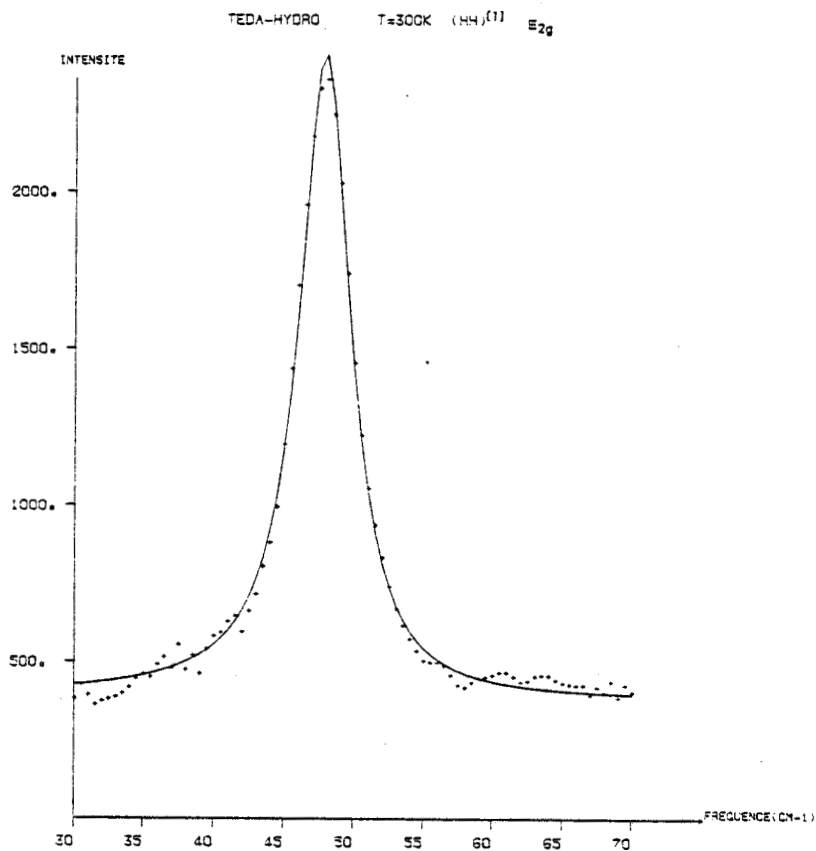


Figure IV-12



Exemples de spectres enregistrés sur un échantillon hydrogéné à température ambiante.

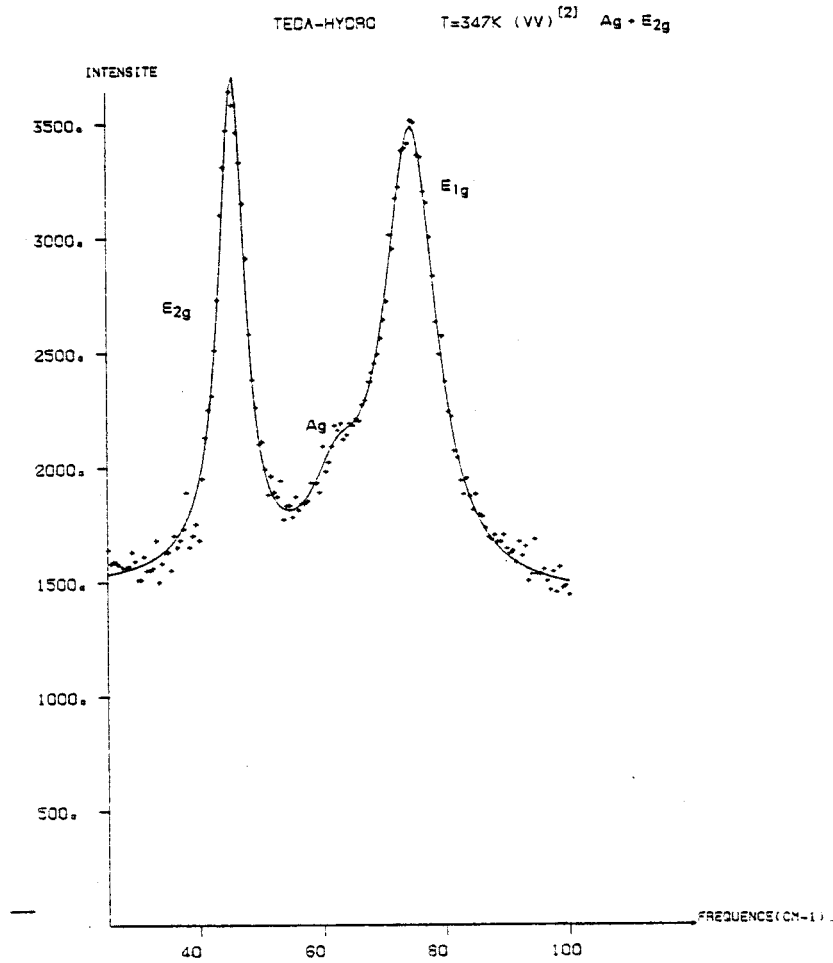


Figure IV-13

Exemples de spectres enregistrés sur un échantillon hydrogéné fabriqué à T = 70°C.

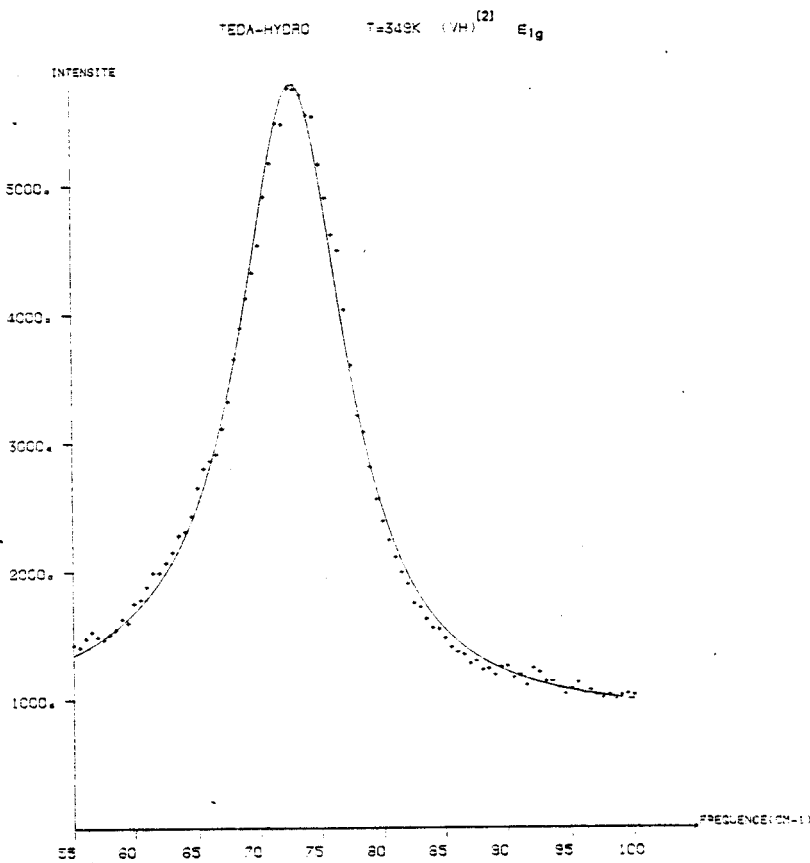


Figure IV-14

symétries	$(\partial\nu/\partial T)$ en $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ag	- 0.07
E _{1g}	- 0.05
E _{2g}	- 0.06

Tableau IV-3

Pentes des glissements de fréquences de chaque mode

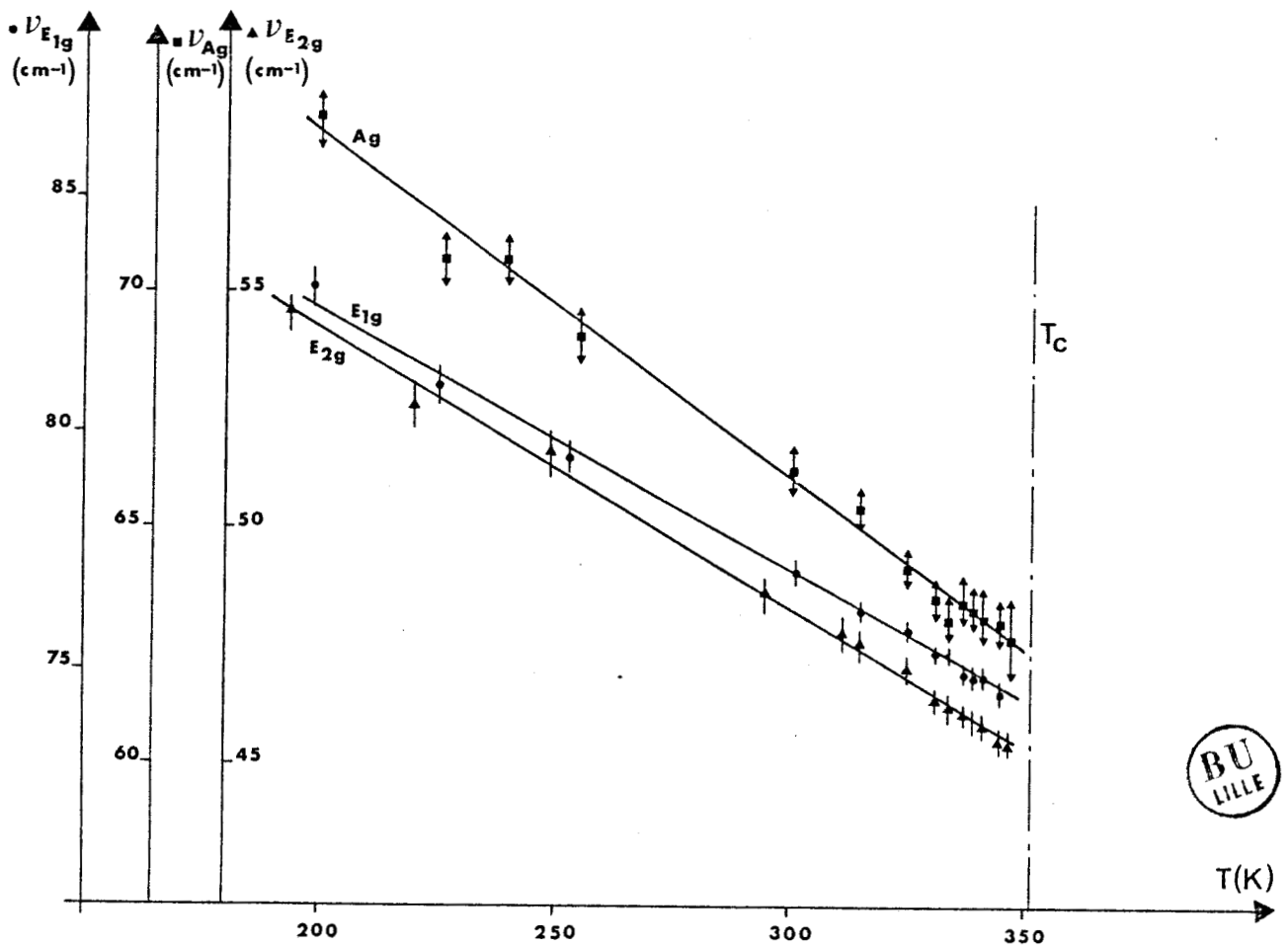


Figure IV-15 :
Variations avec la température de la fréquence
des 3 modes actifs en diffusion Raman

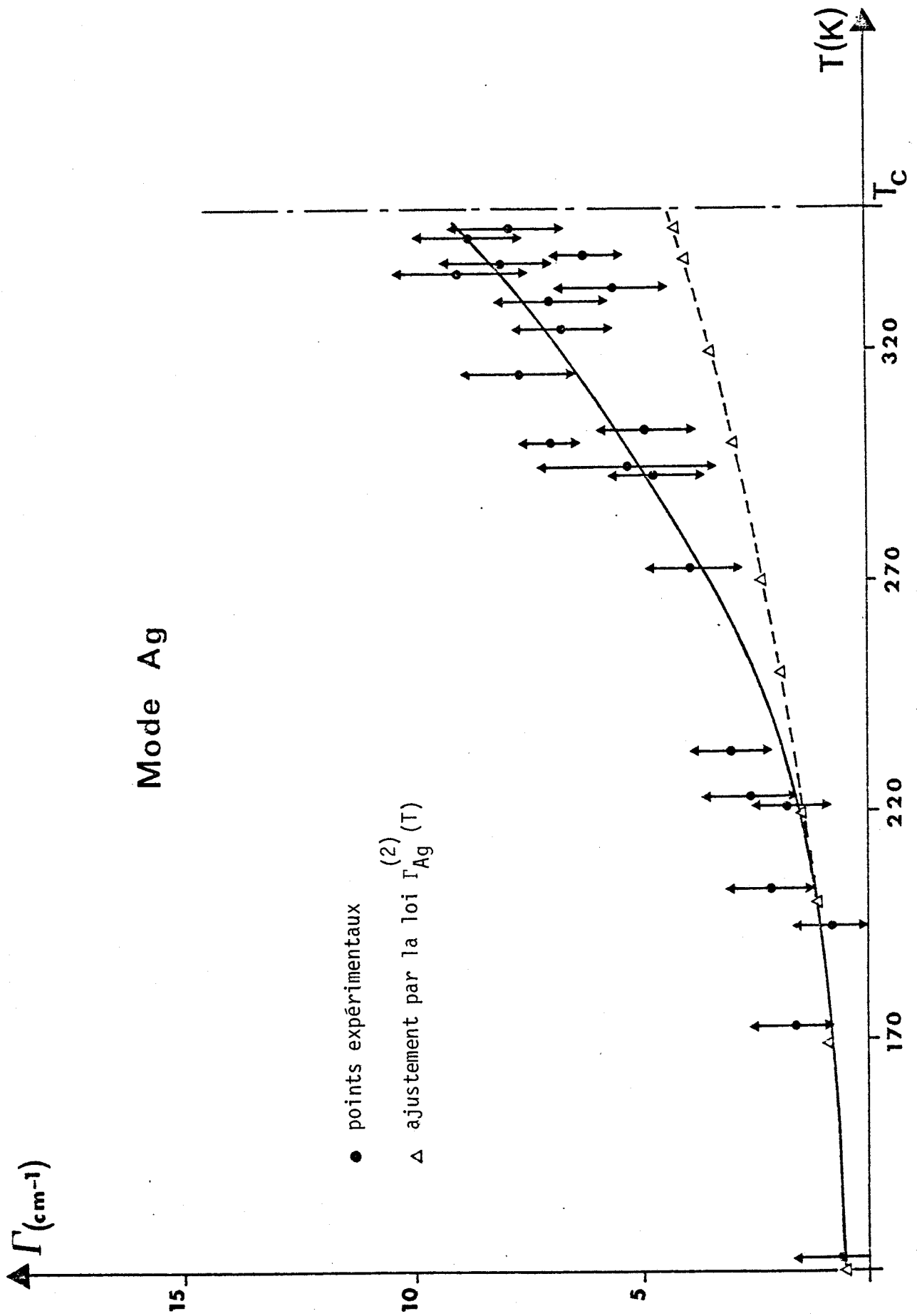


Figure IV-16 : Evolution avec la température de la largeur du mode Ag.

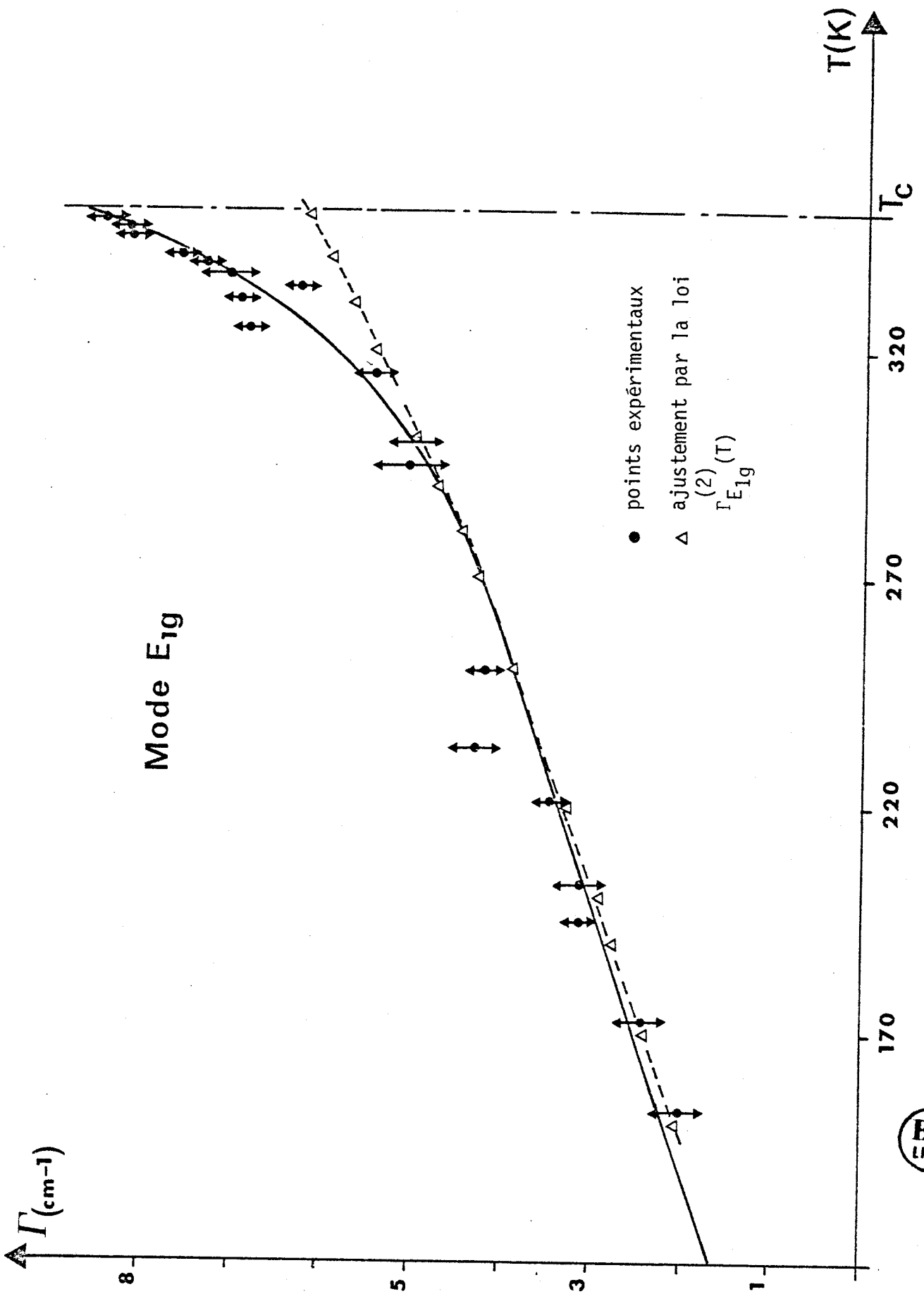


Figure IV-17 : Evolution avec la température de la largeur du mode E_{1g} .



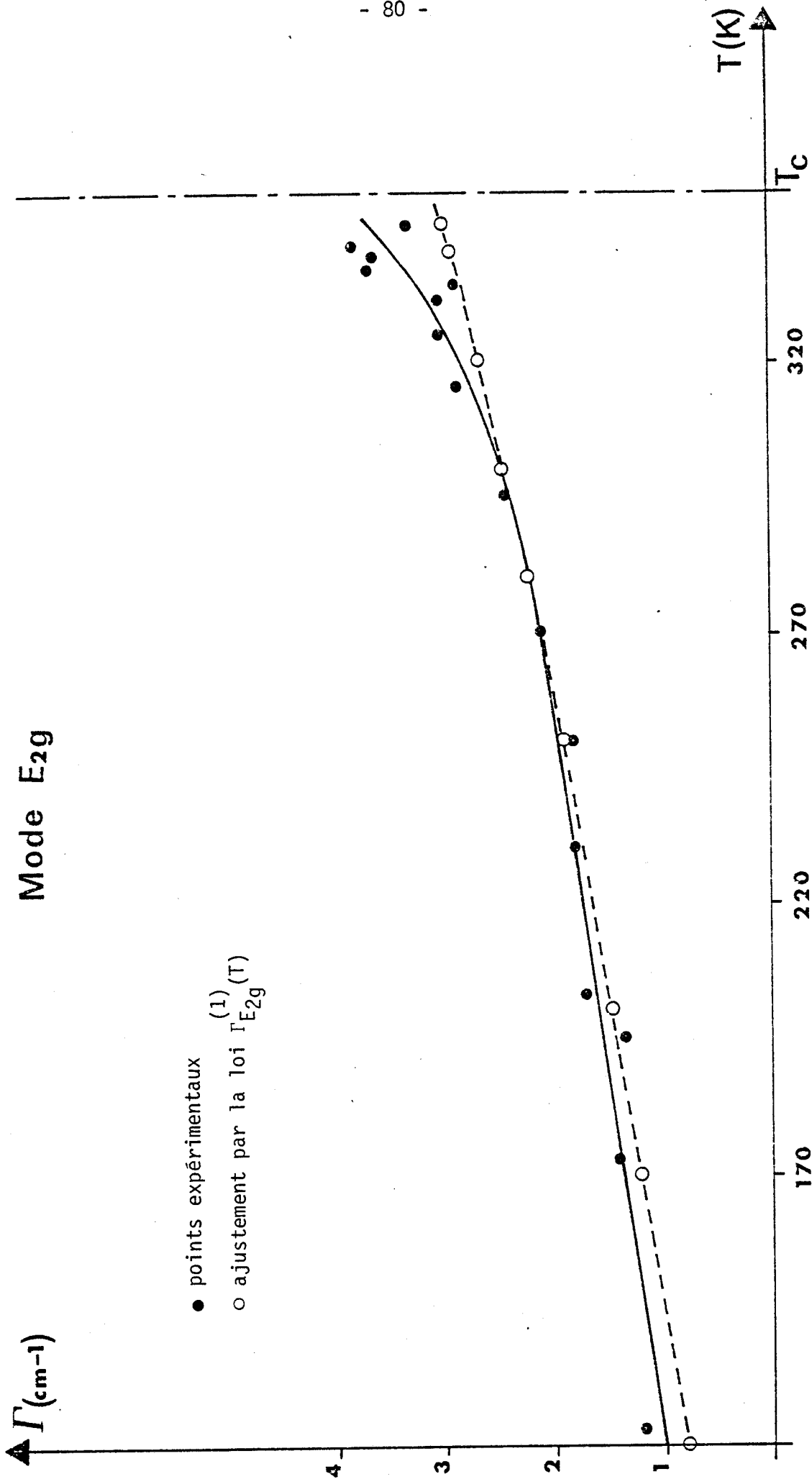


Figure IV-18 : Evolution avec la température de la largeur du mode E_{2g} .

IV.3.2. Triéthylènediamine deutériée

La deutériation de la triéthylènediamine étant une opération longue et délicate, seule une quantité peu importante du produit (1.5 g) a été obtenue et ce produit a essentiellement servi à fabriquer un cristal réservé à une expérience de diffusion cohérente neutronique. Nous avons utilisé le produit restant de cette fabrication pour faire croître un cristal de faible volume à température ambiante dans une sphère en vue d'une étude Raman. Cette première contrainte limitait donc notre intervalle d'étude en température. De plus, nous avons constaté expérimentalement que le cristal deutérié cassait plus rapidement que le composé hydrogéné à haute température, ce qui semble indiquer une plus forte dilatation thermique du composé deutérié et donc une plus forte anharmonicité. Pour toutes ces raisons l'étude sur le cristal deutérié a été limitée à l'intervalle de température 140 K - 300 K. Dans cette expérience \vec{k}_i est parallèle à la direction cristallographique \vec{c} . Des exemples de spectres sont montrés sur les figures IV-19 et 20 et les dépendances en température des fréquences et des largeurs sont reportées sur les figures IV-21 et IV-22a et b. Sur le tableau IV-4 nous indiquons les pentes $\partial\nu/\partial T$ pour les trois modes.

symétrie	$\partial\nu/\partial T$ en $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ag	- 0.08
E _{1g}	- 0.04
E _{2g}	- 0.06

Tableau IV-4

IV.3.3. Triéthylènediamine partiellement deutériée ($\tau_d \approx 28 \%$)

Nous avons indiqué précédemment les raisons de cette étude. Trois températures ont été analysées et les résultats concernant les valeurs des fréquences et des largeurs sont données dans les deux tableaux suivants (tableaux IV-5 et IV-6).

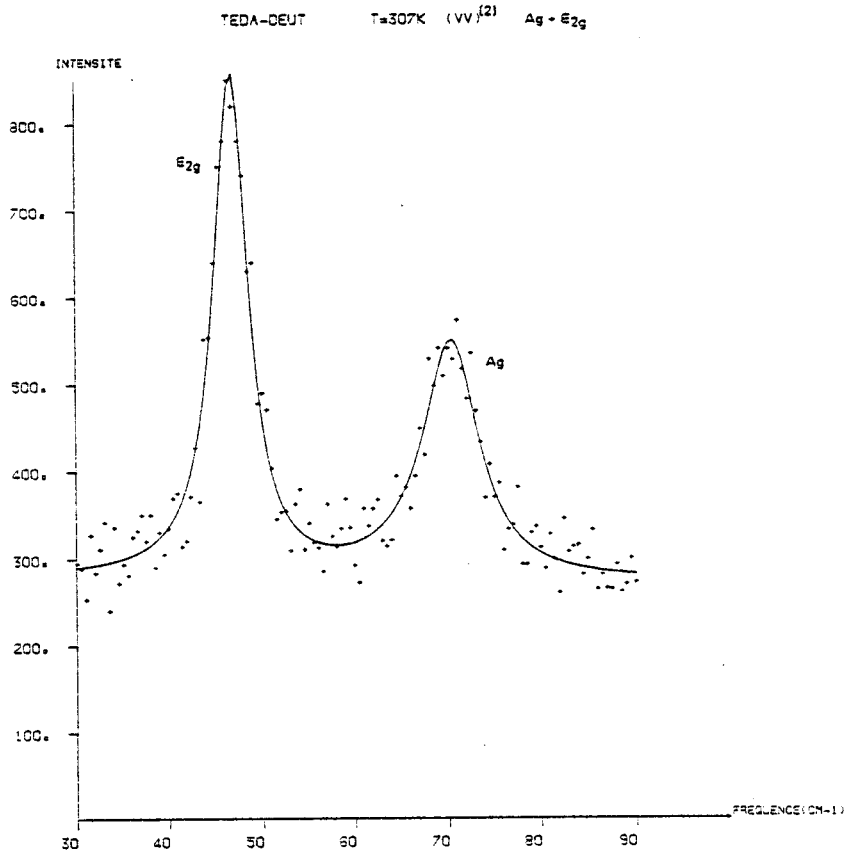


Figure IV-19

Exemples de spectres enregistrés sur un cristal de TEDA deutéri fabriqué à température ambiante.

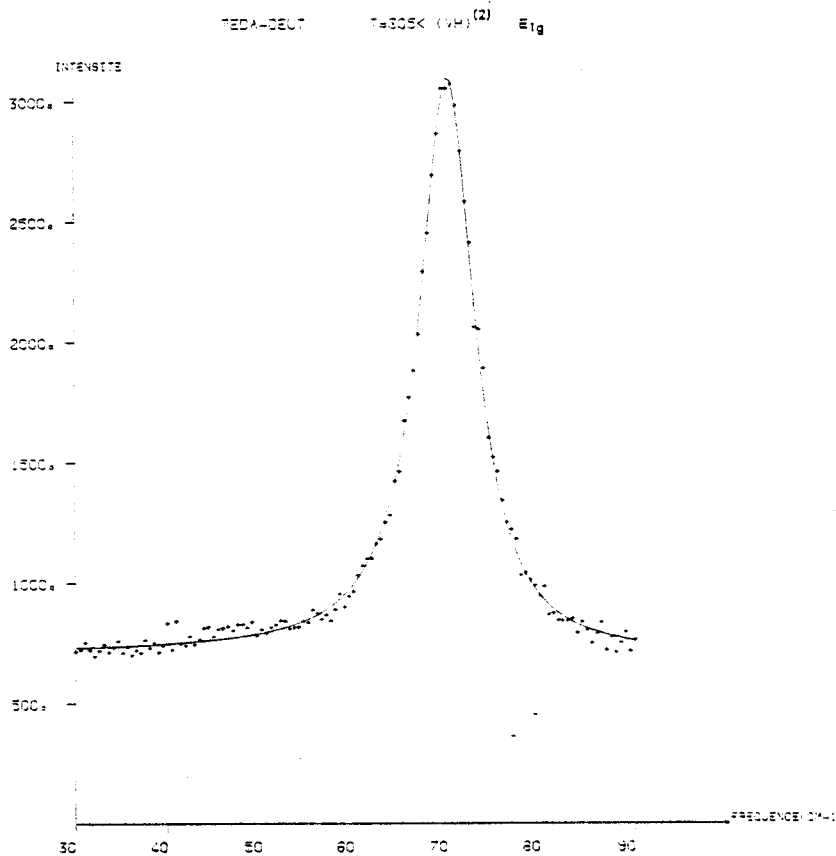
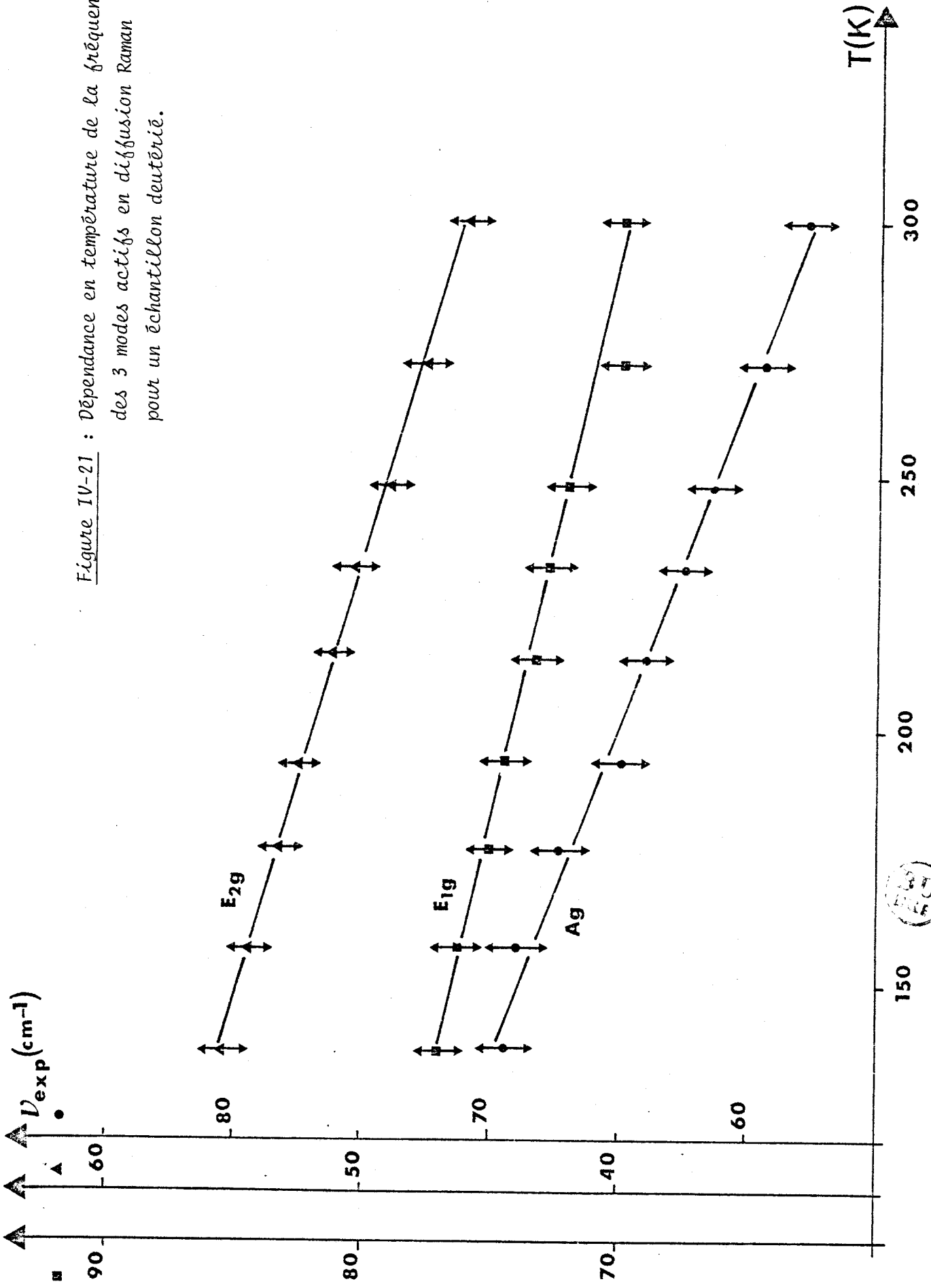


Figure IV-20

Figure IV-21 : Dépendance en température de la fréquence des 3 modes actifs en diffusion Raman pour un échantillon deutérié.



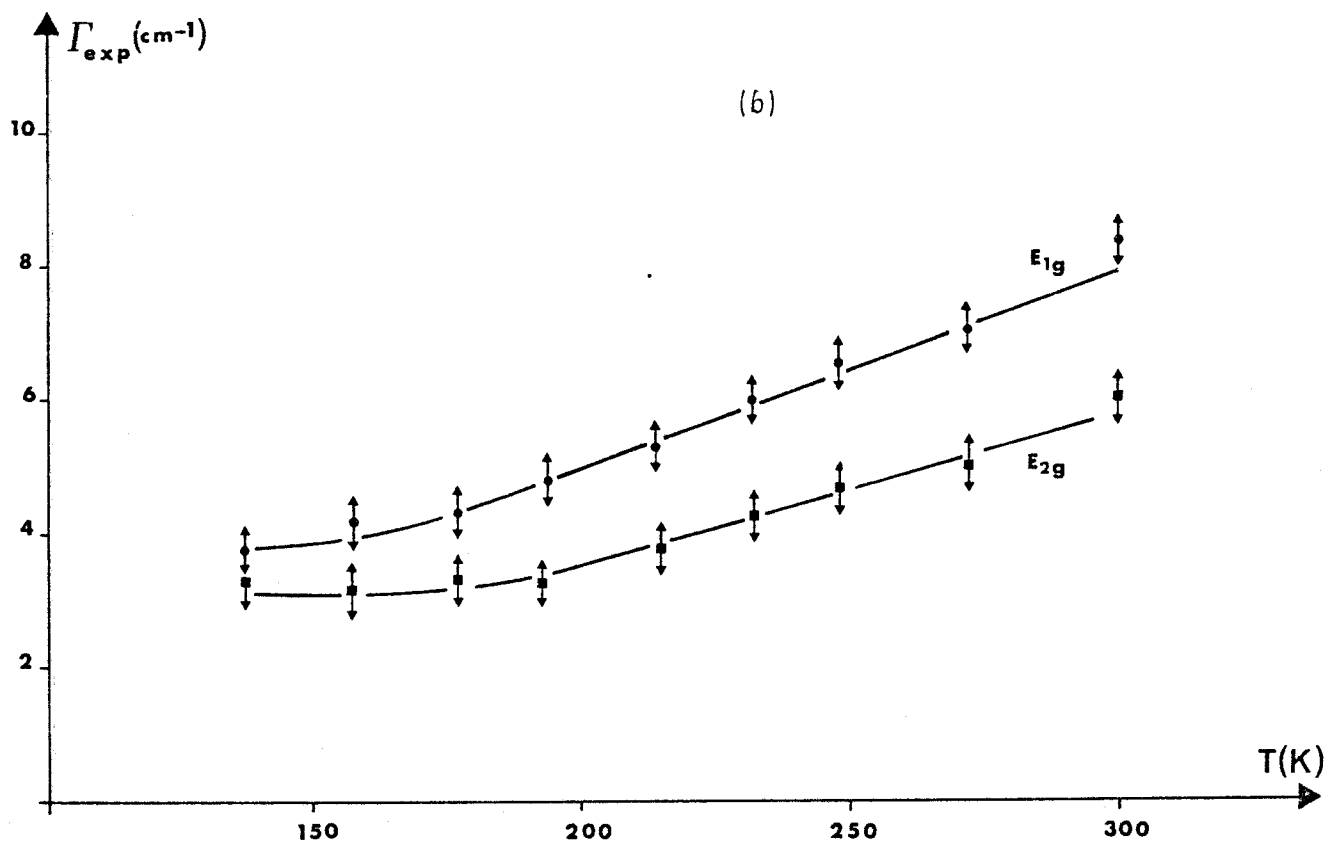
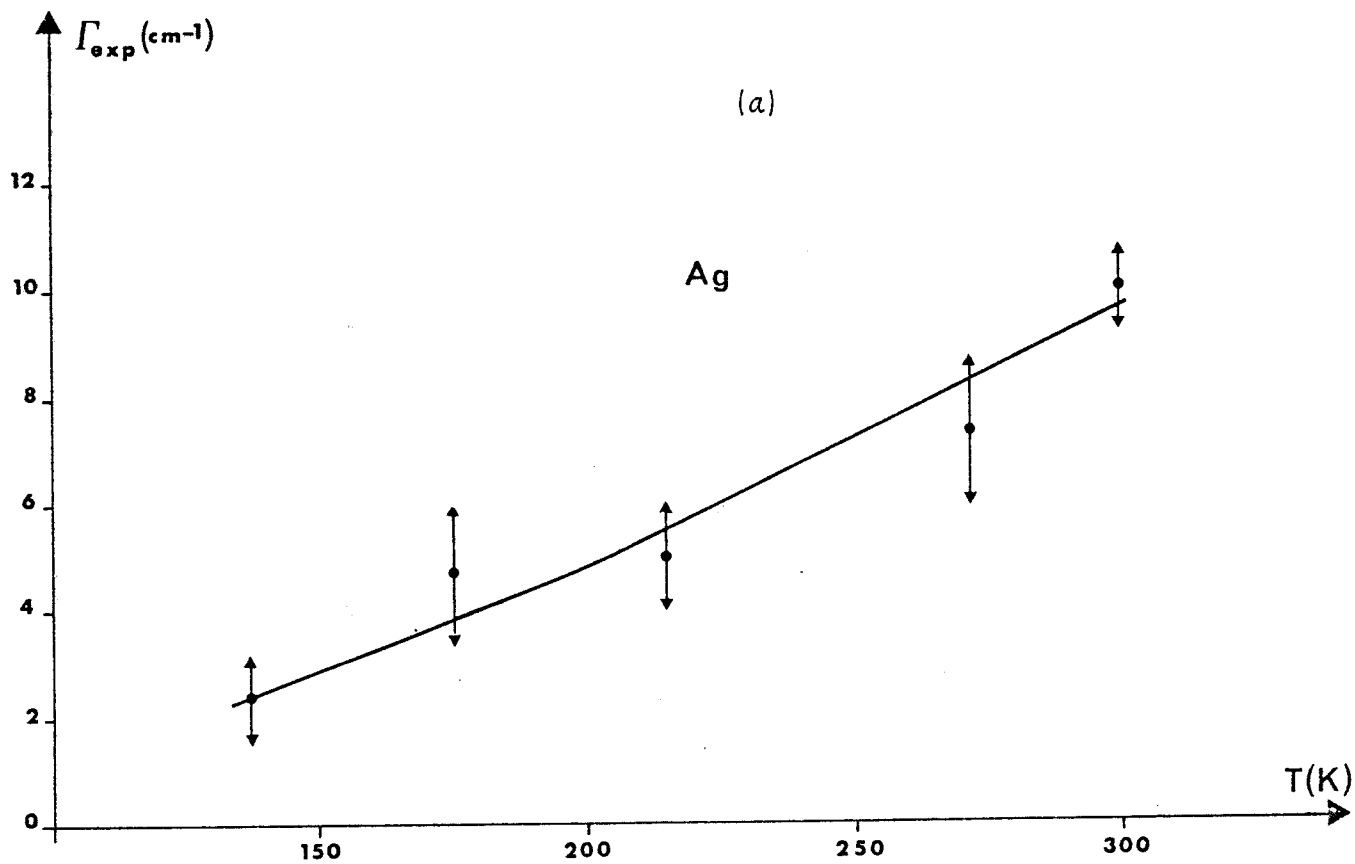


Figure IV-22 : Dépendances en température de la largeur des modes Ag (a), E_{1g} et E_{2g} (b), pour un échantillon deutérié.

	$\nu_{\text{exp}} (\text{Ag})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{exp}} (\text{E}_{1\text{g}})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{exp}} (\text{E}_{2\text{g}})$ (cm^{-1})
295 K	62.8 ± 1	73.6 ± 0.6	47.7 ± 0.6
305 K	62 ± 1	73.5 ± 0.6	47.5 ± 0.6
314 K	61 ± 1	73.3 ± 0.6	46.8 ± 0.6

Tableau IV-5

Glissement en fréquence de chaque mode actif en Raman

	$\Gamma_{\text{exp}} (\text{Ag})$ (cm^{-1})	$\Gamma_{\text{exp}} (\text{E}_{1\text{g}})$ (cm^{-1})	$\Gamma_{\text{exp}} (\text{E}_{2\text{g}})$ (cm^{-1})
295 K	non mesurable	6.24 ± 0.3	2.34 ± 0.3
305 K	non mesurable	5.8 ± 0.3	2.74 ± 0.3
314 K	non mesurable	6.56 ± 0.3	2.5 ± 0.3

Tableau IV-6

Evolution des largeurs à mi-hauteur de chaque mode actif en Raman

IV-4 ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

La première partie de ce paragraphe concerne la comparaison des résultats obtenus respectivement sur les composés hydrogénés partiellement deutérié et deutérié. Nous verrons que la dépendance des fréquences s'explique par le rapport isotopique h/d ce qui justifiera un certain nombre de calculs dans les chapitres suivants. Ils indiquent un comportement dynamique similaire avec une plus forte anharmonicité pour le produit deutérié. Dans la deuxième partie de ce paragraphe nous nous limiterons à l'analyse de la dépendance en température des fréquences et des largeurs des trois modes Ag, E_{1g} et E_{2g} pour le composé hydrogéné dans la mesure où c'est dans cette étude que la plus large gamme de températures a été abordée (110 K → T_c - 2 K) et pour laquelle un grand nombre de points expérimentaux significatifs ont été obtenus.

IV.4.1. Analyse comparative des résultats relatifs aux composés hydrogéné, partiellement deutérié, deutérié

L'analyse par théorie des groupes a montré que les modes Ag et E_{1g} étaient des modes de libration purs et que le mode E_{2g} était un mode pur de translation. Ainsi en l'absence de toute modification de constantes de forces dans la deutériation les fréquences des modes des différents composés varient comme :

$$\begin{aligned} \text{Ag} &: \nu_{\text{Ag}}^i \sim (I_z^i)^{-1/2} \\ \text{E}_{1g} &: \nu_{\text{E}_{1g}}^i \sim (I_x^i)^{-1/2} \\ \text{E}_{2g} &: \nu_{\text{E}_{2g}}^i \sim (m^i)^{-1/2} \end{aligned} \quad \text{où } i = \text{h, d et hd (28 \%)}$$

Les rapports des fréquences pour les trois composés et les trois modes peuvent ainsi être calculés. Le résultat est reporté dans le tableau IV-7. Dans ce tableau la matrice $m_{\alpha\beta}^{ii'}$ que nous utiliserons ultérieurement est définie par :

$$\begin{aligned} m_{\alpha\beta}^{tt} &= m \delta_{\alpha\beta} \\ m_{\alpha\beta}^{RR} &= I_{\alpha\beta} \\ m_{\alpha\beta}^{RT} &= m_{\alpha\beta}^{TR} = 0 \end{aligned}$$

Sur les figures IV-23 a, b et c sont reportées les fréquences des différents modes dans le domaine de température commun pour les trois composés dans les tableaux IV-8, 9, 10 nous comparons les rapports des fréquences expérimentaux et calculés pour tous les couples de composés

couples d'échantillons comparés	rapports expérimentaux	rapports théoriques
(h,hd)	1.04	1.03
(h,d)	1.10	1.13
(hd,d)	1.05	1.09

Tableau IV-8

Mode Ag

éléments du tenseur $m_{\alpha\beta}^{ii'}$	COMPOSES DE TEDA			R A P P O R T S		
	H	H ₇₂ D ₂₈	D	$\left\{ \frac{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_d}{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_h} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_d}{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_{hd}} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \frac{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_{hd}}{(m_{\alpha\beta}^{ii'})_h} \right\}^{1/2}$
m_K (g/mole)	112	115	124	1.05	1.04	1.01
$I_x = I_y$ (gÅ ² /mole)	196	206	238	1.10	1.08	1.03
I_z (gÅ ² /mole)	188	200	239	1.13	1.09	1.03

Tableau IV-7



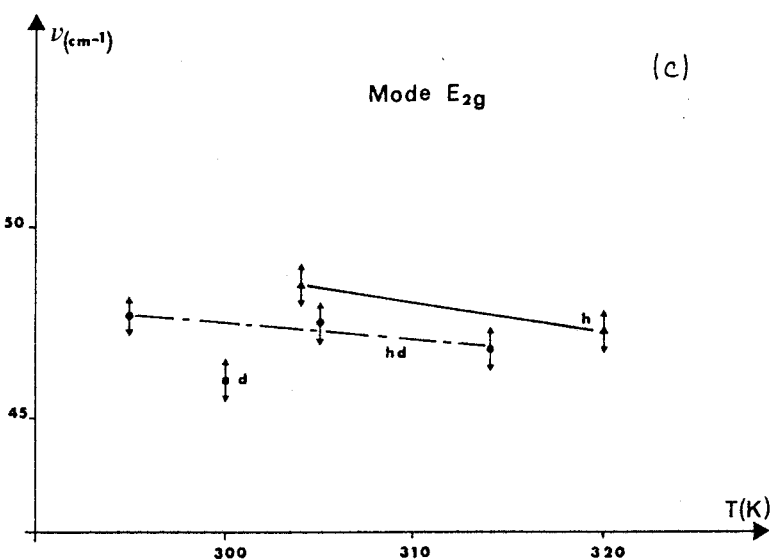
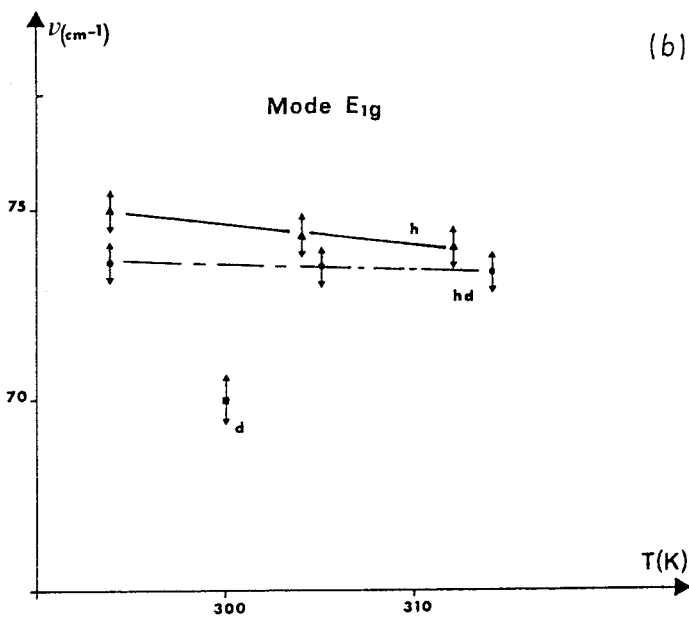
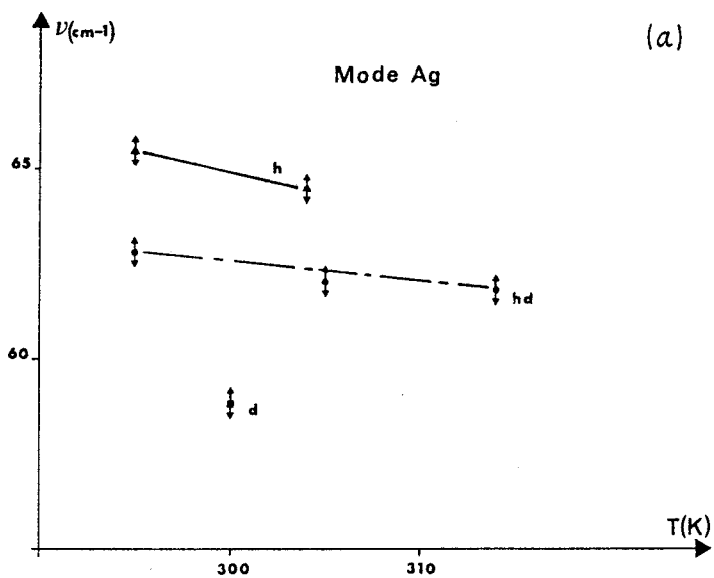


Figure IV-23 :

Comparaison expérimentale des fréquences des modes Ag (a), E_{1g} (b), E_{2g} (c), pour différents taux de deutériation de TEDA. $\tau = 0\%$ (h), $\tau = 28\%$ (hd), $\tau = 97\%$ (d)

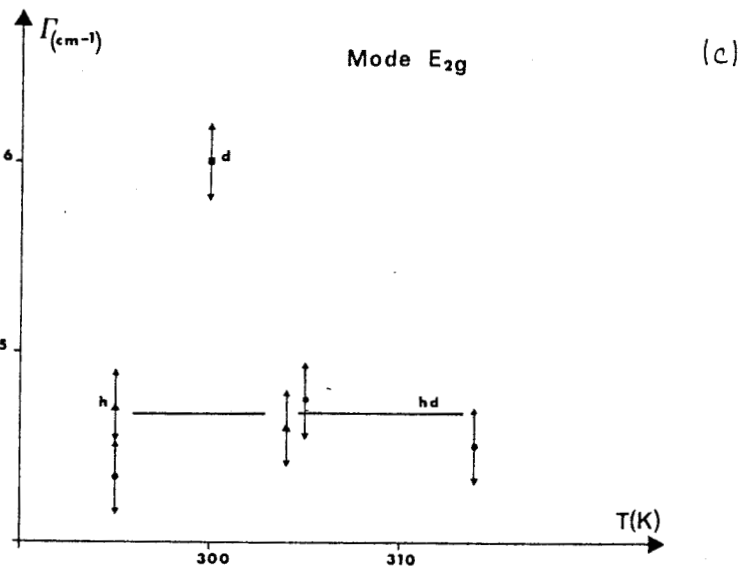
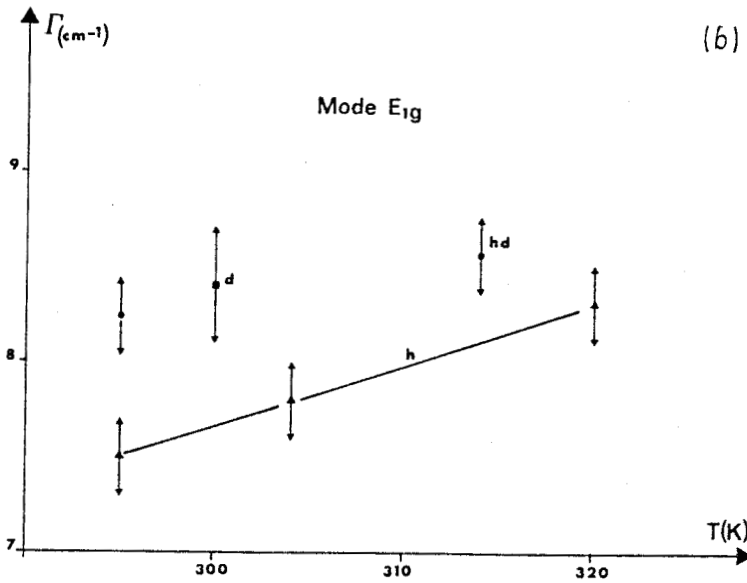
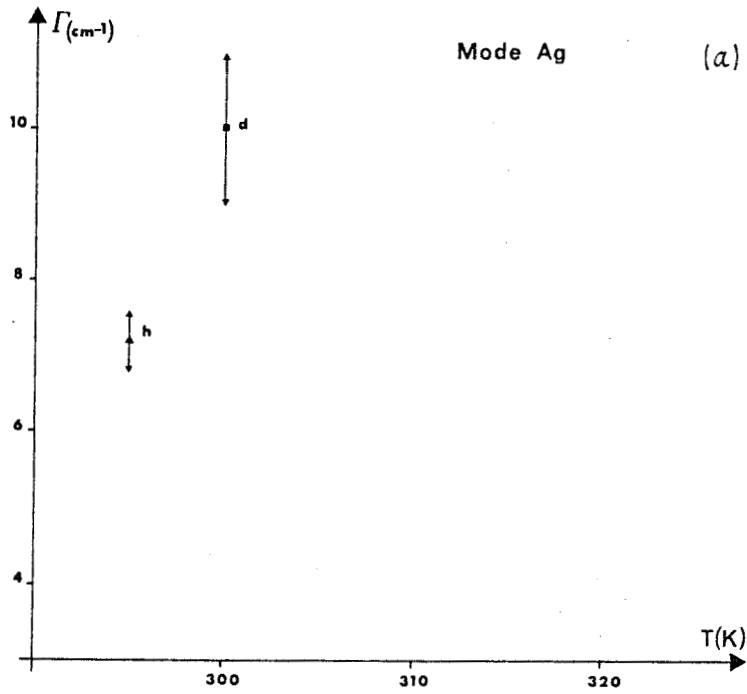


Figure IV-24 :

Comparaison expérimentale des largeurs des modes Ag (a), E_{1g} (b), E_{2g} (c) pour différents taux de deutériation de TEDA.



couples d'échantillons comparés	rappports expérimentaux	rappports théoriques
(h,hd)	1.01	1.03
(h,d)	1.06	1.10
(hd,d)	1.05	1.08

Tableau IV-9

Mode E_{1g}

couples d'échantillons comparés	rappports expérimentaux	rappports théoriques
(h,hd)	1.02	1.01
(h,d)	1.05	1.05
(hd,d)	1.03	1.04

Tableau IV-10

Mode E_{2g}

On constate le bon accord entre le calcul et l'expérience, en formulant quelques réserves sur les valeurs des rapports expérimentaux, compte-tenu d'une absence de calcul d'erreur précis. Cependant ces résultats suffisent à nous indiquer une faible variation des constantes de forces lors de la deutériation. Ceci nous autorisera à utiliser des paramètres de Reynolds pour calculer les courbes de dispersion que nous comparerons à des données obtenues à partir d'expériences sur un composé deutérié.

De même nous pourrions comparer les vitesses acoustiques et les constantes élastiques obtenues sur des composés hydrogénés (mesures ultra sonores ou diffusion Brillouin) et celles dérivées des pentes des courbes de dispersion mesurées sur un composé deutérié.

Une comparaison des largeurs est donnée par les figures IV-24 a, b et c. Ce résultat indique une plus forte anharmonicité dans le cristal deutérié. Cela peut expliquer la difficulté que nous avons rencontrée pour réaliser des mesures au voisinage de la température de transition dans ce composé.

IV.4.2. Variations avec la température des fréquences et des largeurs de la triéthylènediamine

La triéthylènediamine est un cristal à désordre orientationnel et l'un des modèles utilisés pour le représenter peut être un modèle de Frenkel. Dans ce cas on suppose en ce qui concerne les librations, qu'elles exécutent deux types de mouvement :

une oscillation dans le puits de potentiel qui pourra être décrite par une théorie anharmonique classique ; calcul de perturbation faisant intervenir non seulement l'ordre 2 du potentiel mais aussi les termes d'ordres 3 et 4,

et des sauts orientationnels qui consistent à sauter une barrière d'énergie potentielle E_a .

La forme de la raie sera donnée par [7]

$$I(\vec{q}j, \omega) \sim \frac{\Gamma(\vec{q}j, \omega)}{(\omega - \omega(\vec{q}j) - \Delta(\vec{q}j, \omega))^2 + \Gamma^2(\vec{q}j, \omega)} \quad (\text{IV-4-1})$$

Les termes $\Delta(\vec{q}j, \omega)$ et $\Gamma(\vec{q}j, \omega)$ correspondant à l'anharmonicité classique sont :

$$\Delta(\vec{q}j, \omega) = \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 \text{ dont les valeurs sont données en annexe 1}$$

et $\Gamma(\vec{q}j, \omega) = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$ dont les valeurs sont explicitées ci-dessous.

$$\Gamma_1(\vec{q}j, \omega) = \frac{18\pi}{h^2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2} |V_3(\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2)|^2 \{ (n_1 + n_2 + 1) [\delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega)] + (n_2 - n_1) [\delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega)] \} \quad (\text{IV-4-2})$$

$$\Gamma_2(\vec{q}j, \omega) = \frac{36\pi}{h^2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2} |V_4(\vec{q}j, \vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2)|^2 (n_2 + 1) n_1 \delta(\omega_1 - \omega_2) \quad (\text{IV-4-3})$$

$$\Gamma_3(\vec{q}j, \omega) = \frac{24\pi}{2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 \vec{q}_3 j_1 j_2 j_3} |V_4(\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2, \vec{q}_3 j_3)|^2 [(1 + n_1 + n_2 + n_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega) + (1 + n_1)(1 + n_2)n_3 \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega) + (1 + n_1)n_2 \cdot n_3 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega)] \quad (\text{IV-4-4})$$

Les expressions pour les largeurs Γ_1 et Γ_3 correspondent à ce que Kalus appellent un processus T_1 lié à un changement de la valeur moyenne du nombre d'occupation du phonon \vec{q}_j . Γ_2 correspond à un processus T_2 lié à une modulation de la fréquence du mode considéré par l'intermédiaire de l'interaction avec les autres modes. Cet effet influence la largeur du mode sans changer le nombre d'occupation du phonon considéré et constitue un véritable processus de déphasage aléatoire.

La largeur supplémentaire liée au phénomène de réorientation sera donnée par :

$$\Delta\Gamma_j(T) = \Gamma_j^0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) \quad (\text{IV-4-5})$$

où T_a est reliée à une énergie d'activation par $E_a = k T_a$.

L'étude de l'anharmonicité a fait l'objet de plusieurs études à très basse température [8,9]. A très basse température il a été montré que la largeur des modes était approximativement proportionnelle à la densité d'état correspondant à la somme de deux phonons. De plus pour des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} il a été montré que le mécanisme essentiel d'annihilation du phonon considéré correspondait à la création de deux phonons acoustiques et qu'en conséquence on pouvait appliquer les formules suivantes [10] :

$$\nu_j(T) = \nu_j(0) - A_j [n(\nu_j, T) + 1/2] \quad (\text{IV-4-6})$$

$$\Gamma_j^{(1)}(T) = B_j [2n(\nu_j/2, T) + 1] \quad (\text{IV-4-7})$$

En fait la loi (IV-4-6) qui décrit essentiellement le phénomène de dilatation thermique rend parfaitement compte des variations de la fréquence des trois modes avec comme valeurs des paramètres

$$\begin{array}{ll} A_{Ag} = 6.68 \text{ cm}^{-1} & \nu_{Ag}(0) = 82 \text{ cm}^{-1} \\ A_{E1g} = 4.76 \text{ cm}^{-1} & \nu_{E1g}(0) = 86 \text{ cm}^{-1} \\ A_{E2g} = 3.80 \text{ cm}^{-1} & \nu_{E2g}(0) = 62 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Le problème est plus compliqué pour les largeurs, plus sensibles à l'anharmonicité. On tiendra compte suivant les modes de l'anharmonicité classique, développée à l'ordre 1 ($\Gamma_1 \sim aT$), à l'ordre 2 ($\Gamma_2 \sim aT + bT^2$) ou à l'ordre 3 ($\Gamma_3 \sim aT + bT^2 + cT^3$).

Comme on pouvait s'y attendre la vibration des molécules en anti-phase dans le plan hexagonal (correspondant à E_{2g}) est beaucoup moins anharmonique et suit parfaitement la loi IV-4-7 (avec $B_{E_{2g}} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$) - voir figure IV-18 -

Pour les deux autres modes on est obligé de prendre en compte les trois contributions Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 .

La loi
$$\Gamma_j^{(2)}(T) = a_j T + b_j T^2 + c_j T^3 \quad (\text{IV-4-8})$$

a été tracée sur les figures IV-16 et IV-17 avec les valeurs suivantes :

$$a_{Ag} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad b_{Ag} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad \text{et} \quad c_{Ag} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-3}$$

$$a_{E_{1g}} = 0.011 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad b_{E_{1g}} = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad \text{et} \quad c_{E_{1g}} = 7.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-3}$$

Le désordre uniaxial mis en cause et la forte amplitude de libration autour de l'axe d'ordre 3 moléculaire qui lui correspond font que pour le mode A_g la largeur supplémentaire par rapport à la largeur donnée par l'expression IV-4-8 traduit à la fois le désordre et l'anharmonicité du mouvement.

Il est donc illusoire de vouloir tirer, de la mesure de l'écart, l'énergie d'activation. Par contre l'anharmonicité du mode E_{1g} est beaucoup moins forte (ce qui a été confirmé par diffusion X) et l'écart mesuré doit alors permettre d'atteindre l'énergie d'activation E_a . Si on reporte l'écart $\Delta\Gamma_{E_{1g}}(T)$ donné par :

$$\Delta\Gamma_{E_{1g}}(T) = \Gamma_{E_{1g}}^{\text{exp}}(T) - \Gamma_{E_{1g}}^{(2)}(T) \quad (\text{IV-4-9})$$

On trouve une variation exponentielle (figure IV-25) avec une énergie d'activation de 61 kJ/mole. Par résonance magnétique nucléaire [1] Smith avait obtenu comme énergie d'activation 60 kJ/mole. Le parfait accord entre les deux résultats montre que la largeur supplémentaire du mode E_{1g} au-dessus de 300 K est due à l'activation du désordre uniaxial.

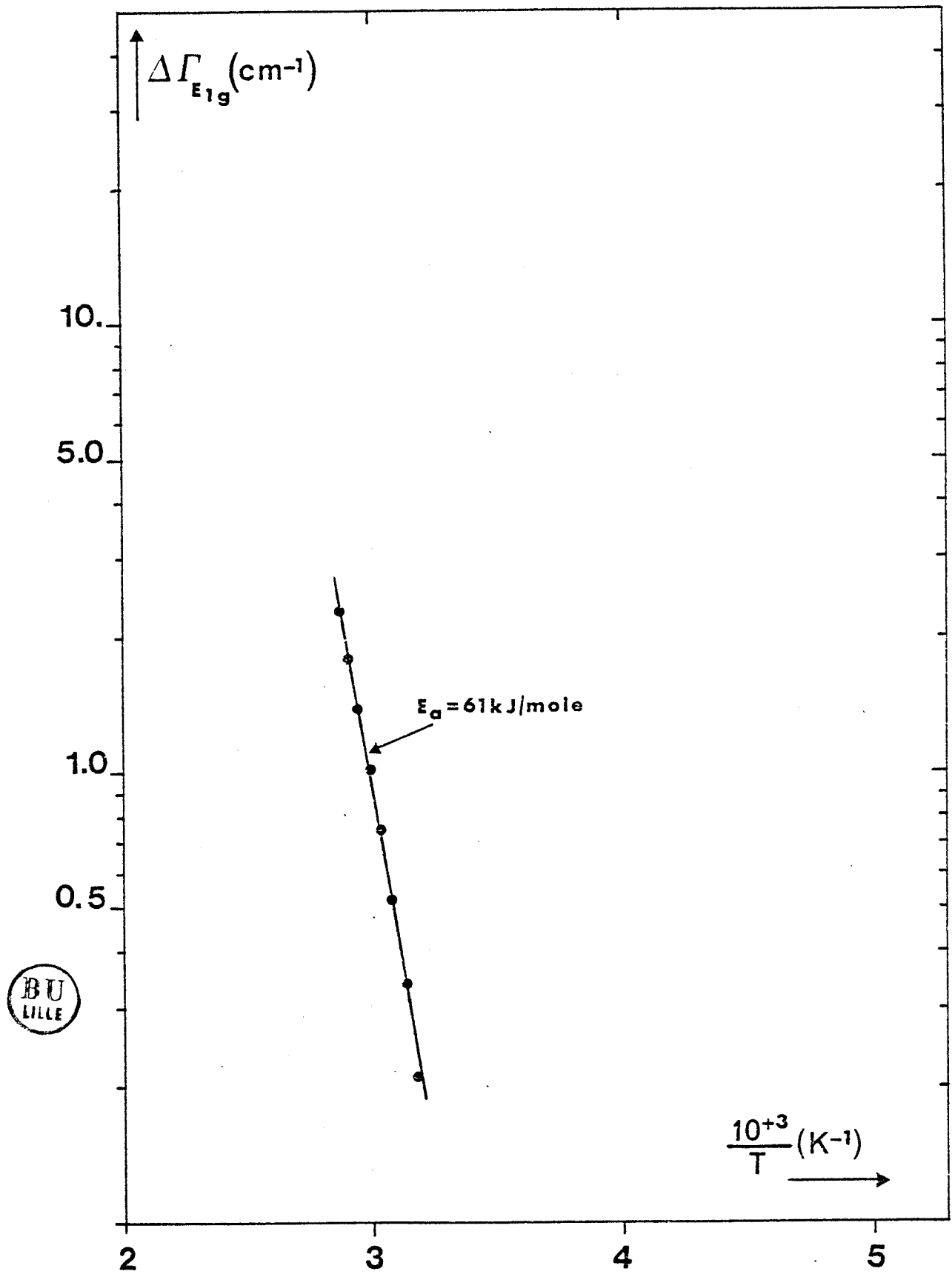


Figure IV-25 :
Variation exponentielle de l'écart $\Delta\Gamma_{E_{1g}}(T)$
mesuré entre la courbe expérimentale et la loi théorique $\Gamma_{E_{1g}}^{(2)}(T)$

CHAPITRE 5

ETUDE EXPERIMENTALE DES COURBES DE DISPERSION
PAR DIFFUSION COHERENTE DES NEUTRONS

V-1 APPAREILLAGE

Les mesures de diffusion cohérente neutronique ont été menées sur les spectromètres à trois axes $1T_1$ (figure VI-1) et $4F_1$ (figure VI-2) du réacteur ORPHEE en collaboration avec B. HENNION du Laboratoire Léon Brillouin (C.E.A. Saclay). Les deux appareils sont implantés respectivement sur une source de neutrons thermiques et sur une source de neutrons froids, permettant des études de transfert d'énergie dans les gammes 0.3 à 20 THz ($1T_1$) et 0.02 à 2 THz ($4F_1$).

V.1.1. Principe de fonctionnement du spectromètre à trois axes

Le réacteur émet un rayonnement neutronique blanc ; par diffraction de Bragg sur un cristal monochromateur, un rayonnement de longueur d'onde \vec{k}_I est sélectionné. On changera un vecteur d'onde incident en faisant tourner le monochromateur sur lui-même : c'est le premier axe. On analyse le spectre des neutrons diffusés par l'échantillon en plaçant sur la direction de diffusion un monocristal analyseur (ici la raie (002) d'un graphite pyrolytique) pour une radiation de longueur d'onde λ_F . Un compteur placé dans les conditions de détection de la raie de Bragg correspondante enregistre le nombre de neutrons diffusés d'énergie $\hbar^2 k_F^2/2m$ où $k_F = 2\pi/\lambda_F$. Par la rotation de l'analyseur et du compteur associé, on analyse le spectre en énergie des neutrons diffusés pour une direction de diffusion donnée, cette direction étant fixée par la liaison bloc échantillon-analyseur. On définit ainsi le troisième axe.

Le second axe, autour duquel s'articule l'ensemble analyseur-détecteur, permet de définir une nouvelle direction de diffusion et positionne le cristal dans une configuration de diffusion donnée.

L'agencement des différents éléments du spectromètre, les uns par rapport aux autres influe sur la fonction de résolution de l'appareil. La focalisation dépendra donc de la configuration choisie pendant l'expérience.

V.1.2. Principe de la mesure des courbes de dispersion

L'interaction neutron-cristal entraîne des transferts de quantité de mouvement et d'énergie entre le neutron et l'échantillon irradié. Cette interaction est caractérisée par les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie :

$$\vec{k}_I - \vec{k}_F = \vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{q} \quad (V-1-1)$$

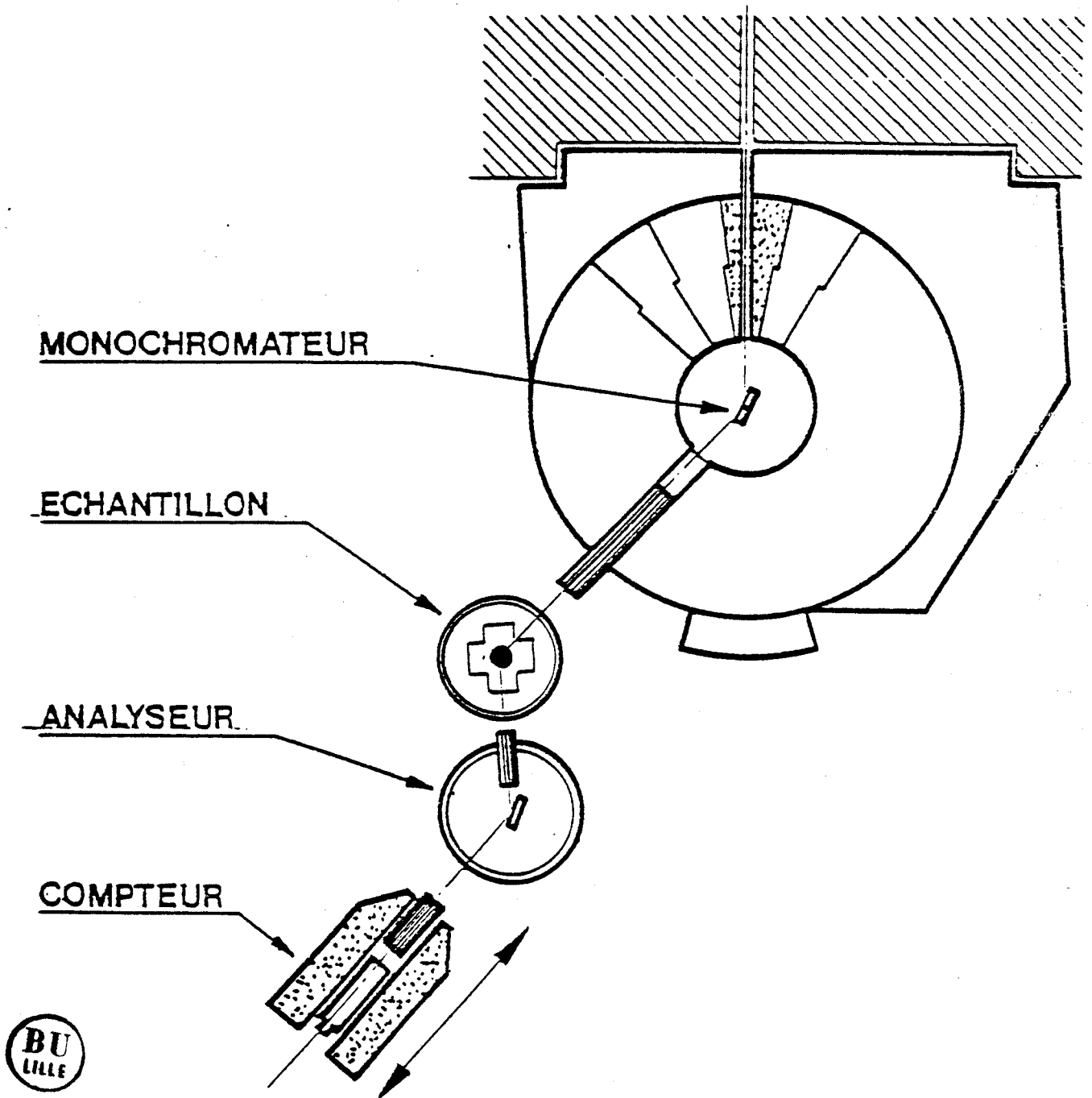


Figure V-1 : Le spectromètre à trois axes 1T1.

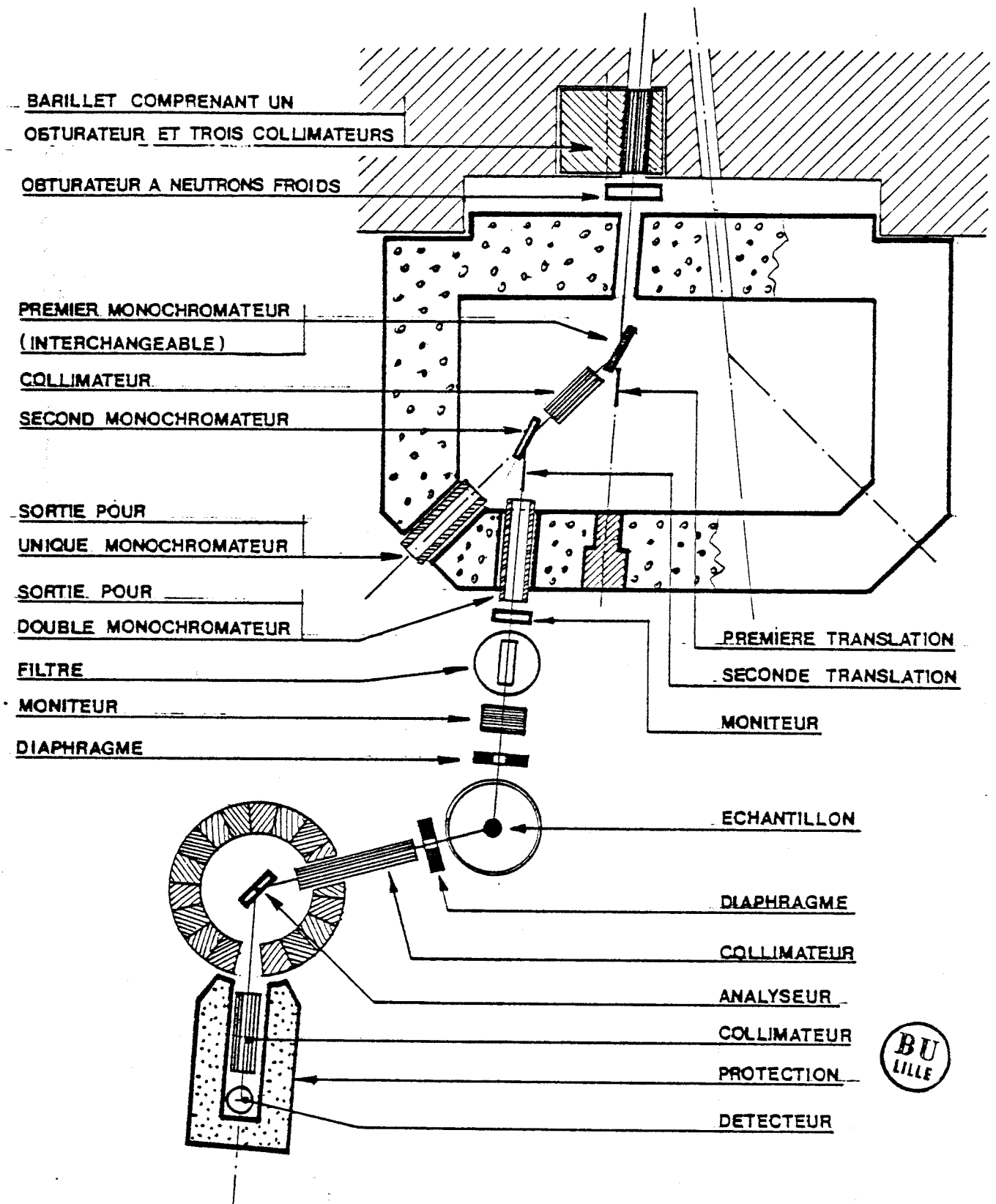


Figure V-2 :
Le spectromètre 4F₁

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} (k_I^2 - k_F^2) = \hbar\omega \quad (V-1-2)$$

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} appartenant au plan de diffusion, l'équation vectorielle VI-1-1 se décompose suivant deux axes en 2 équations cartésiennes, à l'aide des angles ψ (caractéristique de l'orientation du cristal) et ϕ (angle de diffusion) représentés figure V-3.

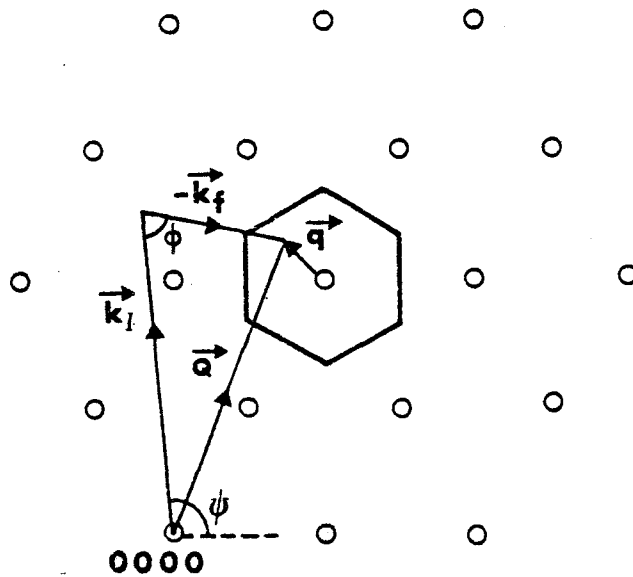


Figure V-3 : Le plan de diffusion (\vec{a}^*, \vec{b}^*)

Par la configuration de l'appareil on définit un point (\vec{q}, ω) . Si ce point se trouve être un point particulier d'une courbe de dispersion $\omega = f(\vec{q})$ de la dynamique de l'échantillon, l'intensité expérimentale diffusée deviendra non nulle et on détectera un comptage supérieur au bruit de fond. Le but de l'expérience est de parcourir l'espace (\vec{q}, ω) , de manière à couper une courbe de dispersion. Il existe deux méthodes pour parcourir l'espace (\vec{q}, ω) :

- la méthode à \vec{q} constant et la fréquence ω varie,
- la méthode à énergie constante (ou ω constant) et le vecteur de diffusion varie.

Le choix de l'une des deux méthodes est guidé par la pente de la courbe de dispersion considérée. Sur les figures V-4 et 5 les deux méthodes sont représentées dans deux cas différents.

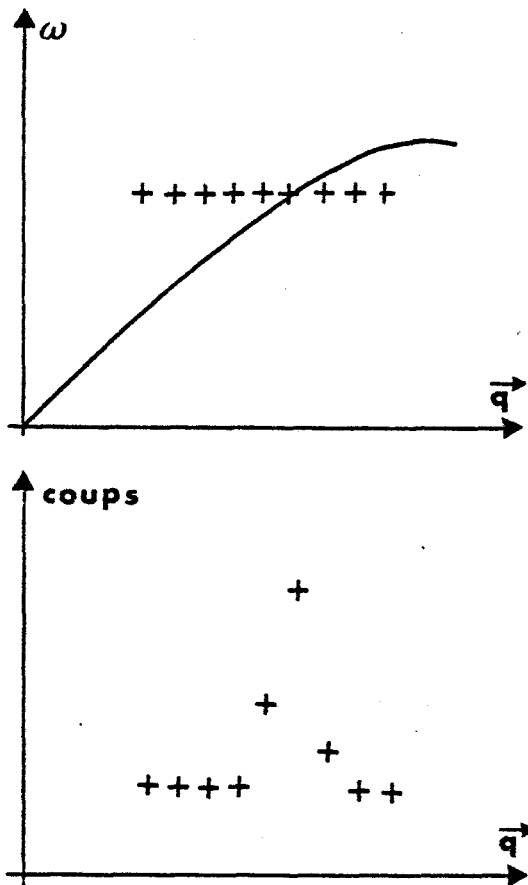


Figure V-4 :
Méthode à ω constant

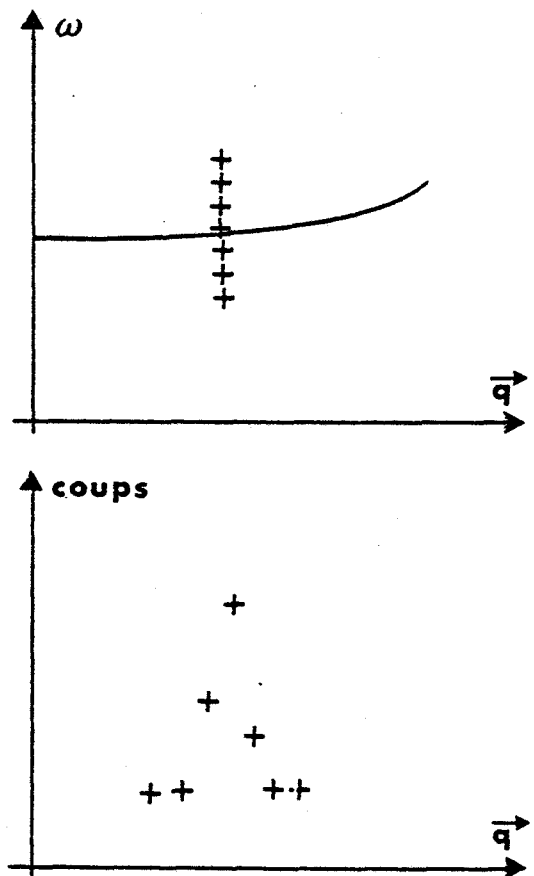


Figure V-5 :
Méthode à \vec{q} constant

On doit être conscient que la réalisation dans de bonnes conditions d'une expérience de diffusion neutronique cohérente passe par la mise au point d'un modèle dynamique (même approché) permettant de décrire le profil des courbes de dispersion afin de faire le bon choix en ce qui concerne le type de balayage d'une courbe de dispersion. Ce modèle permet également de calculer les facteurs de structure dynamique, c'est-à-dire qu'il indique dans quelle zone de Brillouin un mode donné pourra être observé dans des conditions optimum de détection. En effet dans une expérience de diffusion cohérente des neutrons l'information réside dans la section efficace de diffusion notée $\sigma_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$:

$$\sigma_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_F}{k_I} \frac{N'}{4\pi m} \sum_{\vec{q}_j} \left| \sum_{\kappa k} b_k^{\text{coh}} e^{-W_k(\vec{Q})} \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{X}(\kappa k)] i\vec{Q} \cdot \vec{V}(\kappa k, \vec{q}_j) \right|^2 \times \frac{[(n+1)\delta(\omega - \omega(\vec{q}_j)) + n\delta(\omega + \omega(\vec{q}_j))]}{\omega(\vec{q}_j)} \Delta(\vec{Q} - \vec{q}) \quad (\text{V-1-3})$$

où $n = n(\vec{q}_j) = \{\exp[\frac{\hbar\omega}{kT}(\vec{q}_j)] - 1\}^{-1}$ est le facteur de population

b_k^{coh} est la longueur de diffusion cohérente

$e^{-W_k(\vec{Q})}$ est le facteur de Debye-Waller

m est la masse de la maille élémentaire

$\vec{V}(\kappa k, \vec{q}_j)$ est un vecteur qui caractérise le déplacement de l'atome (κk) pour le mode (\vec{q}_j). Ses composantes sont déterminées à partir des vecteurs propres de la matrice dynamique par la relation :

$$V_{\alpha}(\kappa k, \vec{q}_j) = V_{\alpha}^t(\kappa, \vec{q}_j) + \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{V_{\beta}^r(\kappa, \vec{q}_j)}{\rho_{\beta}(\kappa)} X_{\gamma}(k) \quad (V-1-4)$$

ρ est le rayon de giration défini par : $I_{\beta}(\kappa) = m_{\kappa}(\rho_{\beta}(\kappa))^2$.

C'est le choix des isotopes de certains atomes présentant des longueurs de diffusion cohérente et incohérente très différentes, qui privilégie l'aspect cohérent ou incohérent de la diffusion neutronique. Dans le cas de TEDA (molécule riche en atomes d'hydrogène) une étude de diffusion cohérente nécessite l'utilisation d'un composé totalement deutérié.

Pour extraire un phonon au cours d'une expérience de diffusion inélastique cohérente, les conditions suivantes devront être respectées afin de ne pas annuler $\sigma_{coh}(\vec{Q}, \omega)$:

- les équations V-1-1 et 2 doivent être vérifiées,
- le terme noté $F_S(\vec{Q}_j)$, appelé facteur de structure dynamique, défini par :

$$F_S(\vec{Q}_j) = \sum_{\kappa k} b_k^{coh} \exp(-W_k) \cdot \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{X}(\kappa k)] \vec{Q} \cdot \vec{V}(\kappa k, \vec{q}_j) \quad (V-1-5)$$

ne doit pas être nul, ce qui peut arriver soit accidentellement, soit par raison de symétrie.

La section différentielle efficace peut être explicitée en fonction de F_S :

$$\sigma_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_F}{k_I} \frac{N^1}{4\pi m} \sum_{\vec{q}_j} |F_S(\vec{Q}_j)|^2 \cdot \left[\frac{(n+1)\delta(\omega - \omega(\vec{q}_j)) + n\delta(\omega + \omega(\vec{q}_j))}{\omega(\vec{q}_j)} \right] \Delta(\vec{Q} - \vec{q}) \quad (V-1-6)$$

On remarque que l'intensité du phonon mis en évidence dépend essentiellement du facteur de structure dynamique.

Figure V-6

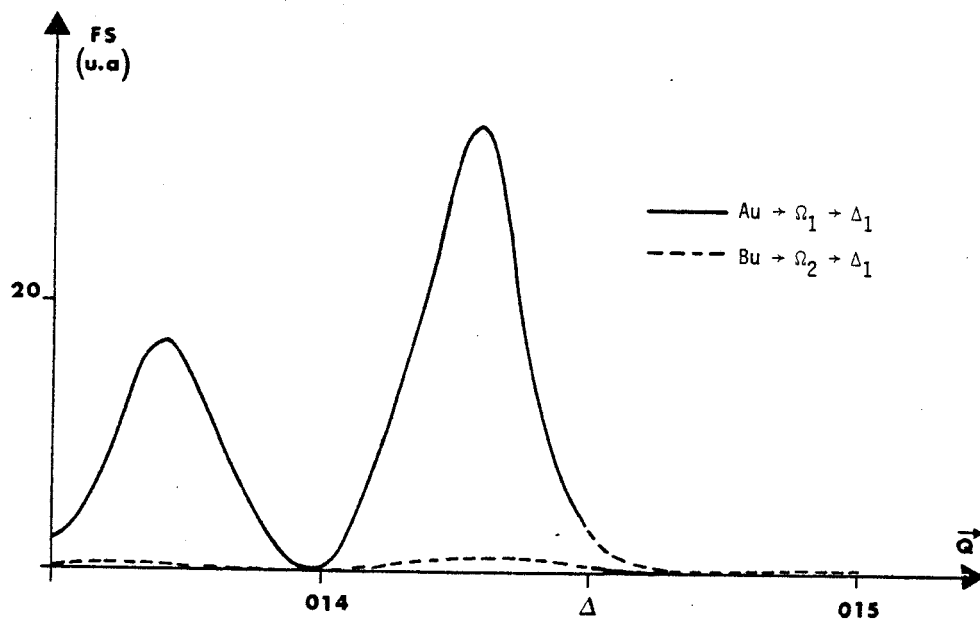


Figure V-7

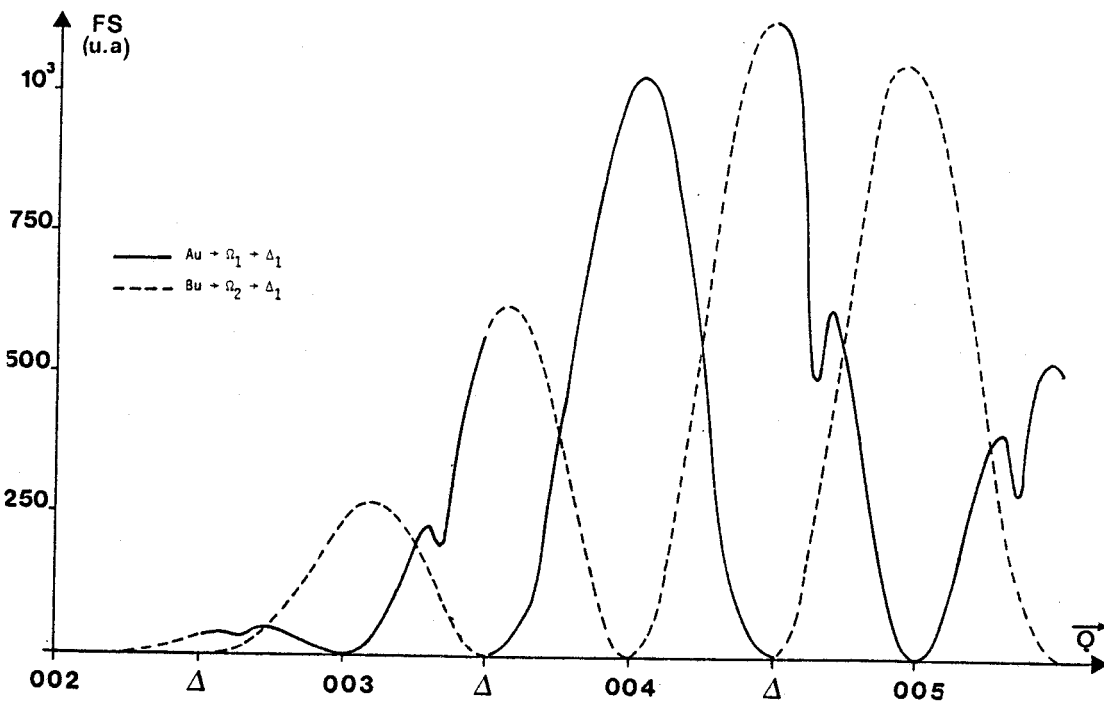


Figure V-8

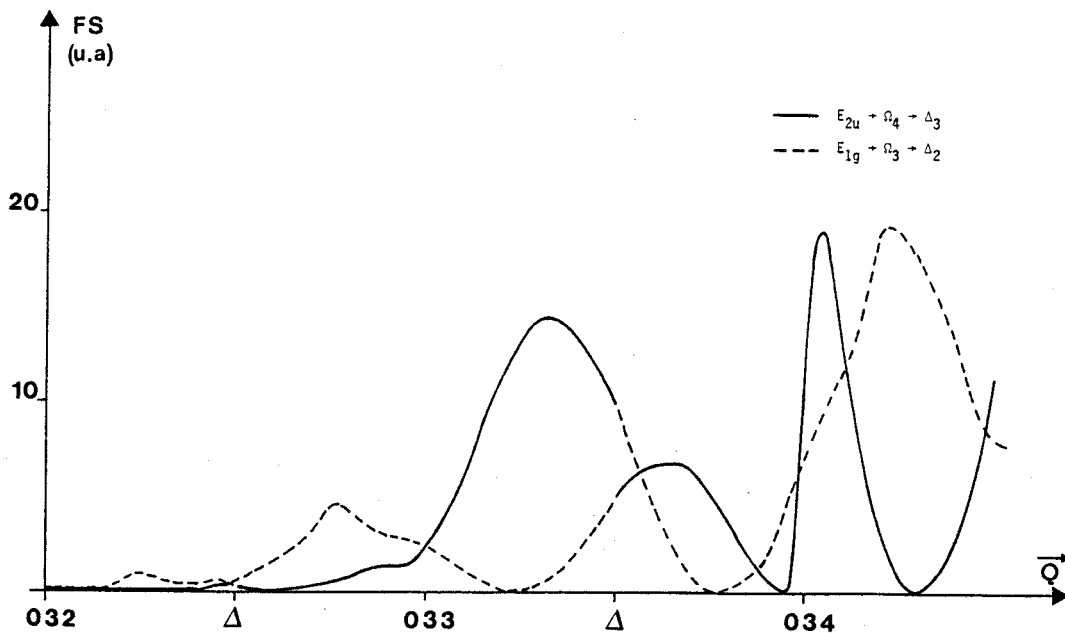


Figure V-9

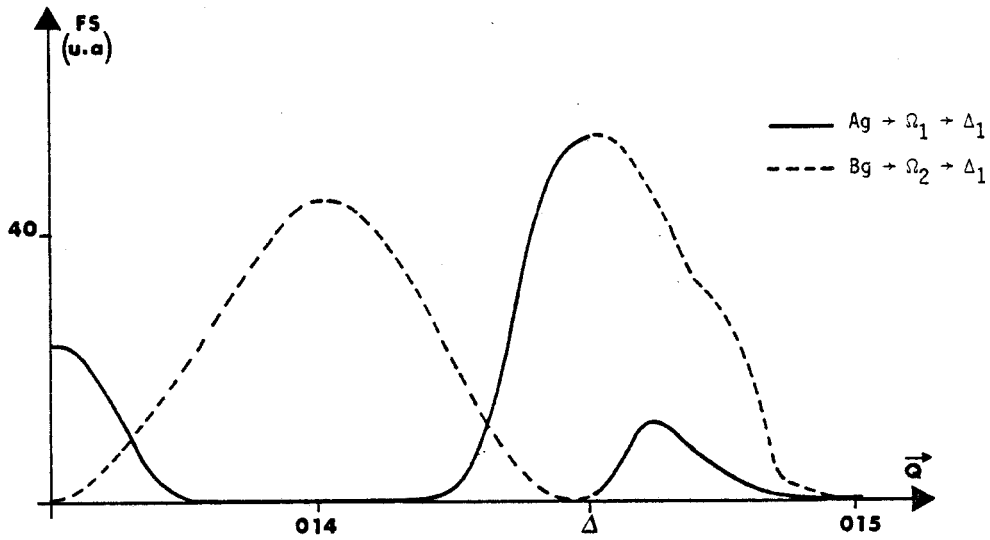


Figure V-10

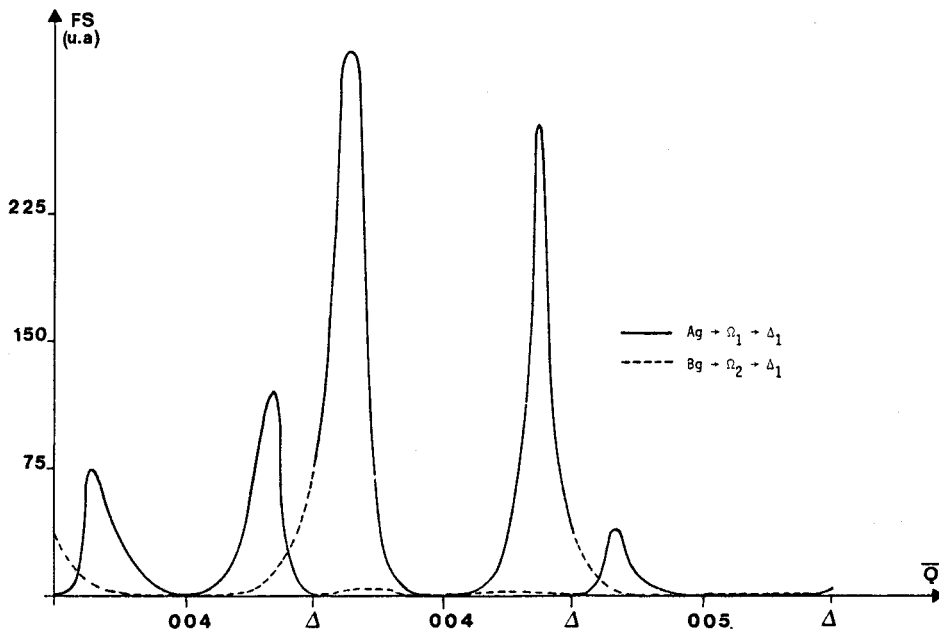
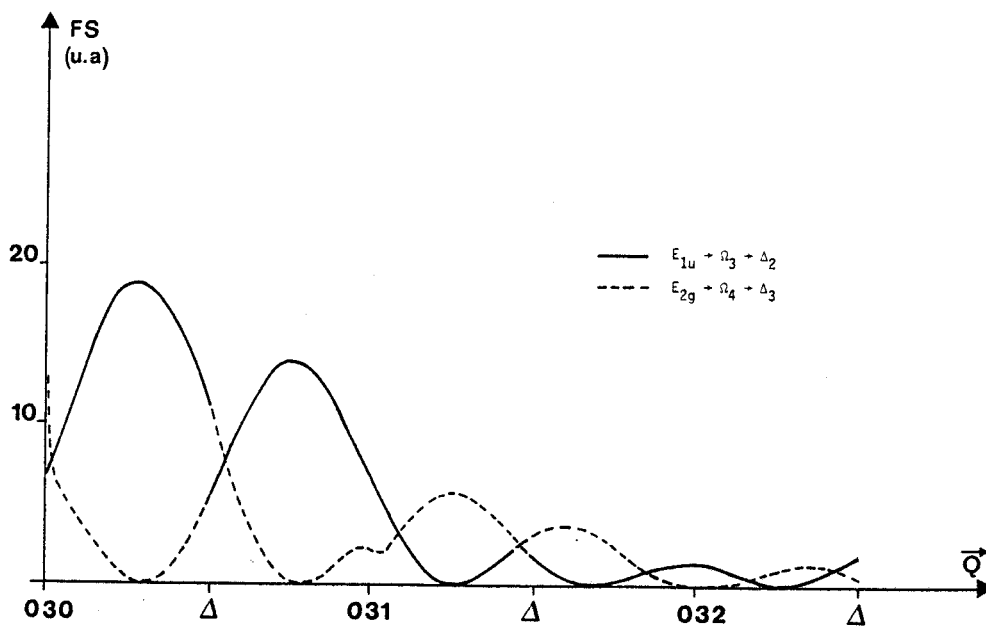


Figure V-11



Variations du facteur de structure dynamique dans différentes zones de Brillouin (avec $\vec{q} // \vec{c}^*$) et pour chaque mode de vibration.

Ce facteur a été calculé systématiquement pour chaque symétrie, dans différentes zones de Brillouin pour un vecteur \vec{q} parallèle à la direction \vec{c}^* . Ses variations dans le réseau réciproque sont représentées sur les figures V-6, 7, 8, 9, 10, 11.

V.1.3. Résolution expérimentale

La mosaïcité des cristaux monochromateur (M), analyseur (A) et l'échantillon, ainsi que la divergence des faisceaux, font qu'au lieu de définir un point (\vec{Q}_0, ω_0) , on définit dans l'espace (\vec{Q}, ω) un volume centré sur (\vec{Q}_0, ω_0) . Un neutron détecté a donc une probabilité $R(\vec{Q}, \omega)$ d'avoir subi un transfert différent de (\vec{Q}_0, ω_0) . Cette probabilité est la fonction de résolution du spectromètre.

L'intensité détectée pour une position du spectromètre sera le résultat de la convolution de la fonction de résolution avec la section efficace de diffusion inélastique des neutrons.

$$I = \int R(\vec{Q}-\vec{Q}_0, \omega-\omega_0) \sigma_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega \quad (\text{V-1-7})$$

Ce calcul sera nécessaire pour optimiser les mesures de fréquences des phonons ainsi que pour extraire leur largeur intrinsèque dans le cas des modes optiques. C'est dans ce but que tous les phonons ont été affinés à l'aide d'un programme conçu par B. Hennion.

Les vecteurs d'onde incident \vec{k}_I et analysé \vec{k}_F sont distribués avec des probabilités gaussiennes $p_M(\vec{k}_I)$ et $p_A(\vec{k}_F)$. Ces probabilités dépendent des ouvertures angulaires horizontales et verticales des faisceaux et des mosaïcités des cristaux monochromateur et analyseur. La fonction de résolution prend la forme (Cooper et Nathans) [11]

$$R(\vec{Q}, \omega) = R_0(\vec{Q}_0, \omega_0) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{ij} X_i A_{ij} X_j \right]$$

avec $X_{i=1,2,3} = (\vec{Q}-\vec{Q}_0)_i$, $X_4 = \omega - \omega_0$ et $A_{i3} = 0$ si $i \neq 3$

Le facteur de transmission $R_0(\vec{Q}_0, \omega_0)$ au centre de l'ellipsoïde étant relié aux volumes de diffusion V_I et V_F par la relation :

$$R_0(\vec{Q}_0, \omega_0) = \frac{V_I V_F}{\prod_{i=1}^4 a_i}$$

avec $V_I \propto k_I^3 \cotg \theta_M$ et $V_F \propto k_F^3 \cotg \theta_A$.

Les surfaces d'équiprobabilité ($R(\vec{Q}, \omega) = \text{cte}$) sont des ellipsoïdes à quatre dimensions centrées sur (\vec{Q}_0, ω_0) . L'ellipsoïde $R(Q,) = \frac{1}{2} R_0$ est appelée ellipsoïde de résolution.

La connaissance de l'orientation du grand axe de l'ellipsoïde de résolution par rapport au tangent de la surface de dispersion nous permet d'établir des conditions de focalisation, pour une configuration donnée.

Les règles de focalisation sont données pour une branche transverse (pour laquelle elles s'appliquent strictement) dans deux cas possibles de configuration :

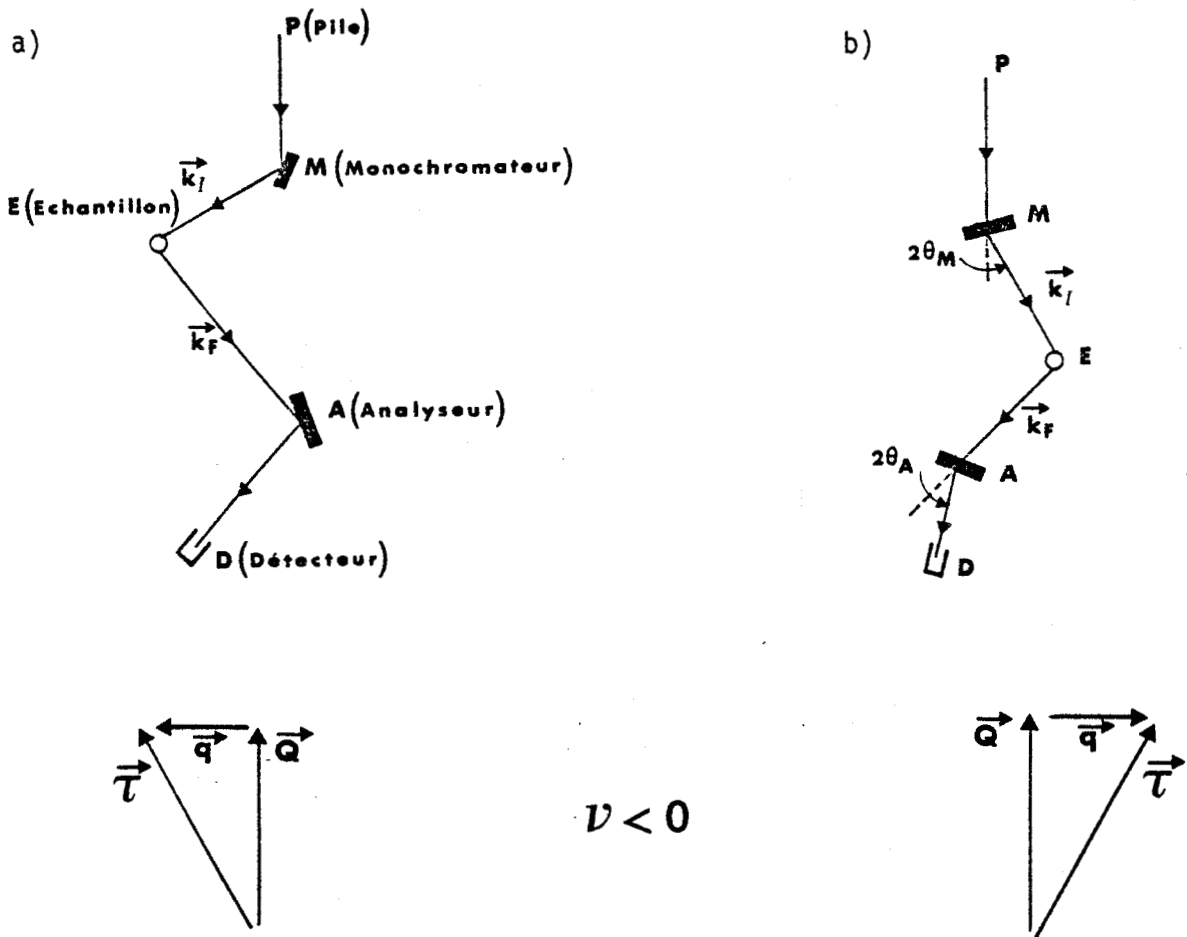


Figure V-12 : Représentation des deux configurations utilisées avec les règles de focalisation correspondantes (dans le cas où $\nu < 0$)

a) configuration W inversé ($1T_1$)

b) configuration W ($4F_1$).

V-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but recherché étant de tracer les courbes de dispersion suivant la direction \vec{c}^* , nous nous sommes placés dans le plan de diffusion (\vec{a}^*, \vec{c}^*) représenté figure V-13.

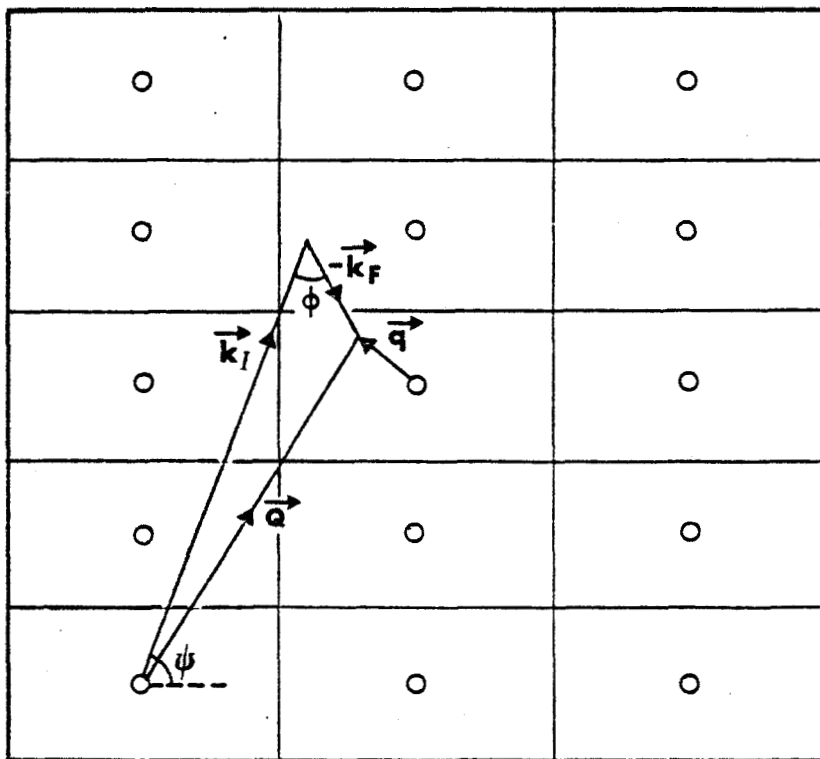


Figure V-13 :

Le plan de diffusion (\vec{a}^*, \vec{c}^*) .

V.2.1. Mesures effectuées sur le spectromètre IT₁

La configuration de l'appareil, W inversé, nous impose les conditions de focalisation exprimées figure V-12a. Sa résolution d'environ 0.3 THz dans la gamme d'énergie de l'ordre de 1.5 THz \pm 0.5 THz ne nous a pas permis d'extraire les modes les plus anharmoniques à température ambiante. Ces derniers apparaissent sous une enveloppe constituée de plusieurs phonons non résolus, comme le montre la figure V-14.

Suivant la direction \vec{c}^* , les branches acoustiques ont été déterminées sans ambiguïté ainsi qu'une branche optique dont la symétrie en centre de zone était probablement E_{2u} . Le modèle prévoyant un phénomène "d'anti-crossing" pour la symétrie Ω_4 au voisinage du centre de zone, on s'attendait à obtenir les fréquences

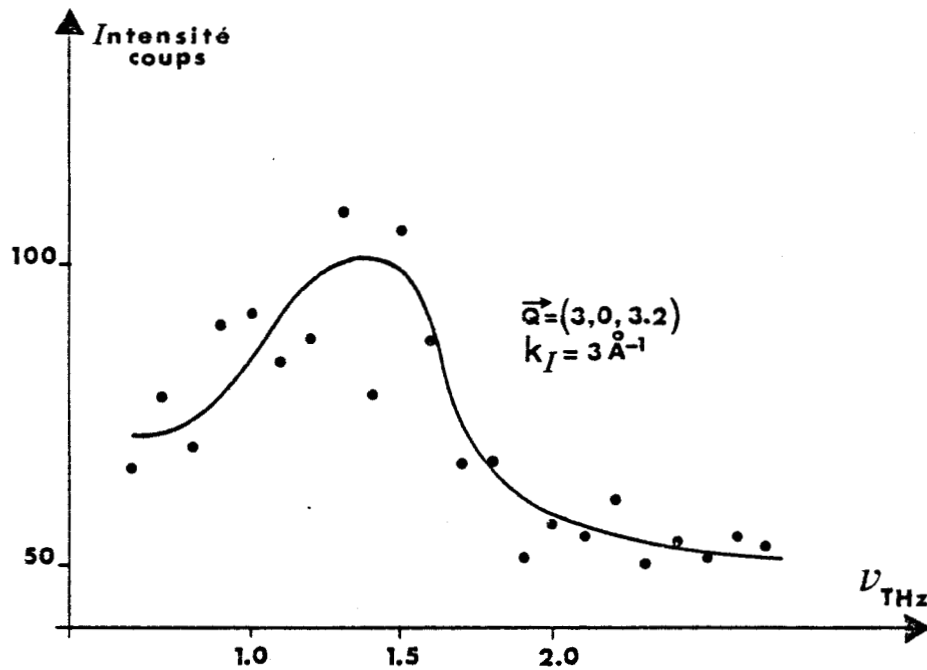


Figure V-14 : Enveloppe de phonons non résolus.

de E_{2g} et E_{2u} très proches l'une de l'autre. Cette hypothèse était en contradiction avec les mesures Raman qui ont donné $\nu_{E_{2g}} = 1.58 \text{ THz}$ au lieu de 1.33 THz pour la fréquence du phonon auquel on a attribué la symétrie E_{2u} . Afin de lever toute ambiguïté, il était donc nécessaire de mettre en évidence tous les phonons optiques en centre de zone.

Les vitesses acoustiques relatives aux modes TA_{100}^1 et LA_{100} (de même symétrie) ont également été mesurées.

La température a été abaissée à 190 K afin de se rapprocher des régimes harmoniques et de séparer les différents phonons entre eux. Dans ces conditions une seule bande de libration supplémentaire, de symétrie E_{1g} en centre de zone a été obtenue. Les bandes de libration de symétrie A_g et B_u en centre de zone n'ont pu être mises en évidence et des incertitudes subsistaient pour le tracé des branches de symétrie E_{2u} et E_{2g} en centre de zone.

Il s'avérait donc impossible d'étudier complètement les courbes de dispersion en augmentant la température sur un spectromètre implanté sur une source thermique. Cette étude a donc été menée sur le spectromètre $4F_1$ implanté sur une source froide.

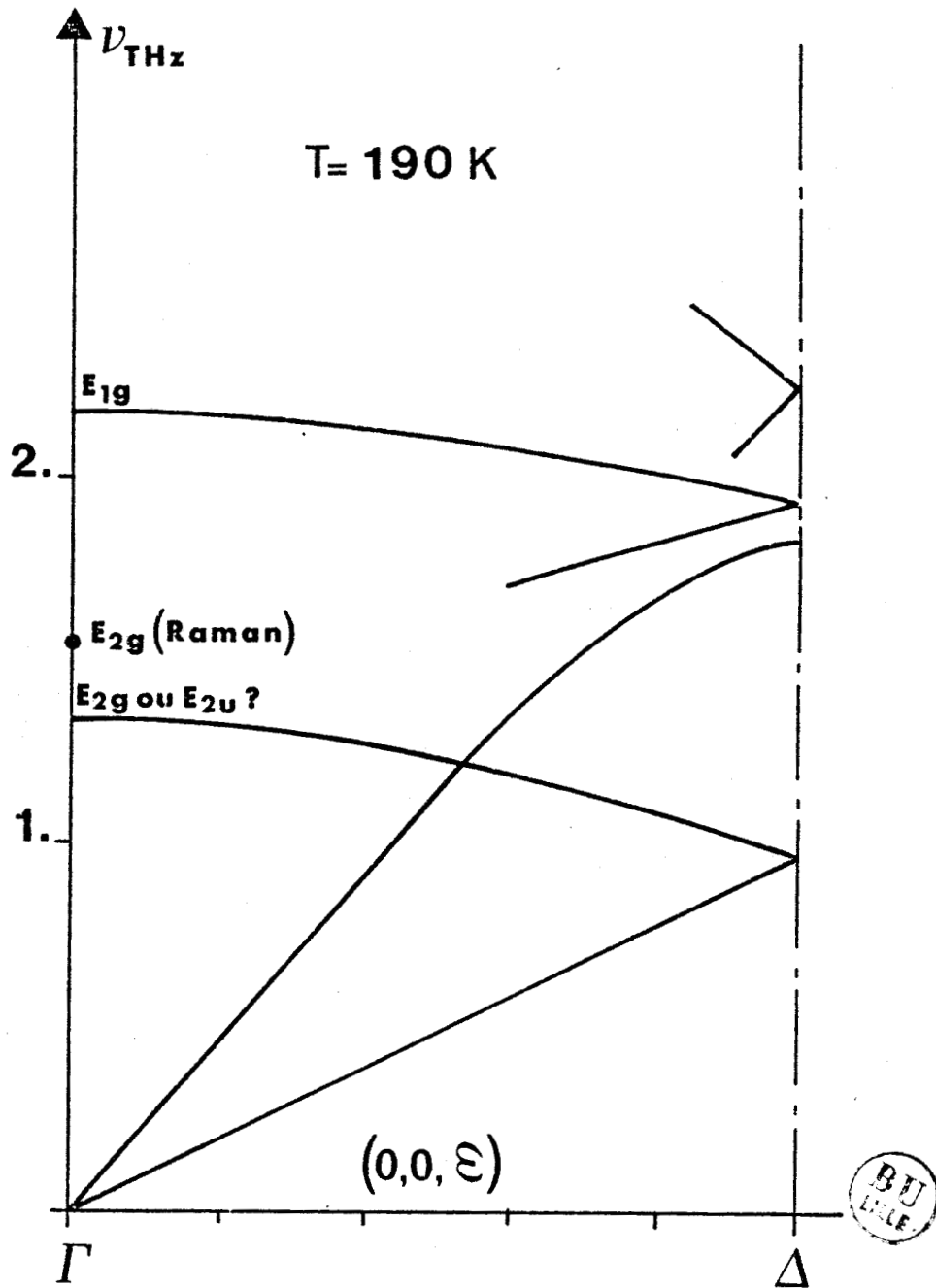


Figure V-15 :

Courbes de dispersion obtenues à 190 K sur le spectromètre $1T_1$.

V.2.2. Mesures effectuées sur le spectromètre 4F₁

Le faisceau monochromatique est obtenu à partir d'un monochromateur double. La configuration W du spectromètre impose les conditions de focalisation exprimées figure V-12b. L'intérêt de cet appareil réside dans sa haute résolution : environ 0.1 THz dans une gamme d'énergie de l'ordre de 1.5 THz avec une valeur de k_I égale à 1.8 \AA^{-1} .

4F₁ nous a permis de mettre en évidence tous les modes de libration et de lever toutes les ambiguïtés sur le tracé des courbes de dispersion suivant l'axe \vec{c}^* .

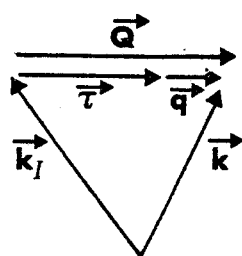
V.2.3. Présentation des résultats

V.2.3a. Courbes de dispersion de phonons acoustiques

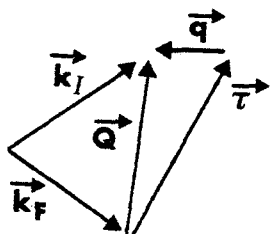
Les deux branches acoustiques suivant la direction \vec{c}^* (LA₀₀₁ et TA₀₀₁) ainsi que les deux branches de même symétrie suivant la direction \vec{a}^* (LA₁₀₀ et TA₁₀₀) ont été mesurées dans toute l'étendue de la zone de Brillouin (figure V-17) pour les deux températures $T = 190 \text{ K}$ et 295 K . Quelques phonons ont été extraits et reportés sur la figure V-16, aux températures $T = 245 \text{ K}$, 275 K et 310 K dans les conditions exposées ci-dessous.

Les intensités de Bragg ainsi que l'étude des facteurs de structure dynamique nous ont permis de déterminer les zones favorables aux branches acoustiques suivant les directions \vec{c}^* et \vec{a}^* .

La présence du produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{V} (\kappa \kappa, \vec{q}_j)$ permet de sélectionner les phonons de polarisation donnée suivant les règles résumées ci-dessous.



avec $\left\{ \begin{array}{l} \vec{q} // \vec{c}^* \text{ et appartenant à la zone centrée sur le noeud } (004) \text{ pour LA}_{001} \text{ (fig. V-16a)} \\ \vec{q} // \vec{a}^* \text{ et appartenant à la zone centrée sur le noeud } (400) \text{ pour LA}_{100} \text{ (fig. V-16c)} \end{array} \right.$



avec $\left\{ \begin{array}{l} \vec{q} // \vec{c}^* \text{ et appartenant à la zone centrée sur le noeud} \\ (004) \text{ pour } TA_{001} \text{ (fig. V-16b)} \\ \vec{q} // \vec{a}^* \text{ et appartenant à la zone centrée sur le noeud} \\ (400) \text{ pour } TA_{100}^1 \text{ (fig. V-16d)} \end{array} \right.$

Les mesures des vitesses acoustiques (à température ambiante) sont données dans le tableau V-1 et leurs variations en fonction de la température sont représentées figures V-18 et 19. Des mesures n'ont pas été reportées compte-tenu de l'erreur faite sur le calcul de la pente définie par un nombre de points trop faible. Pour cette raison les variations de LA_{100} n'ont pu être tracées, puisque seulement deux vitesses ont été déterminées sans ambiguïté à $T = 190 \text{ K}$ et 295 K .

Les variations de ces différentes vitesses avec la température sont classiques dans un cristal moléculaire. L'approche de la transition (où un comportement original aurait pu être décelé) n'a pu être abordée pour des raisons techniques. Ces variations sont expliquées simplement par la dilatation thermique du composé.

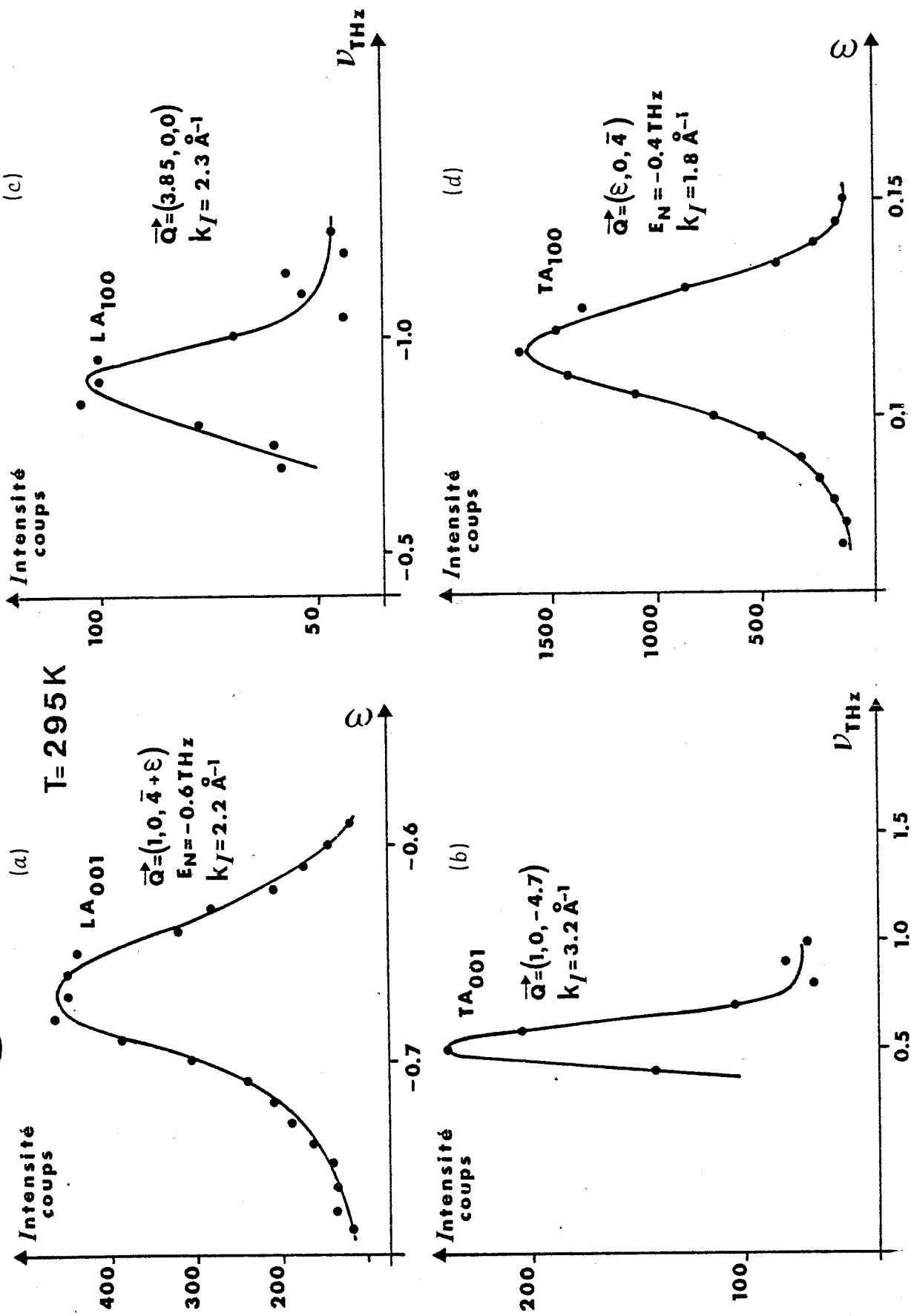
Les valeurs des vitesses acoustiques V_{L001} et V_{T001} donnent accès aux constantes élastiques C_{33} et C_{44} ; celles de V_{L100} et V_{T100} conduisent aux constantes C_{11} et C_{66} .

Directions	$V_j(\vec{q}/ \vec{q})$	C_{ij}
(0 0 1)	$V_L = 4000 \text{ m/s}$ $V_T = 1800 \text{ m/s}$	$C_{33} = 1.92 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ $C_{44} = 0.35 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$
(1 0 0)	$V_L = 3195 \text{ m/s}$ $V_T = 1710 \text{ m/s}$	$C_{11} = 1.225 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ $C_{66} = 0.348 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$

Tableau V-1

Valeurs des constantes élastiques à température ambiante

Figure V-16 : Exemples de phonons acoustiques à $T = 295$ K.



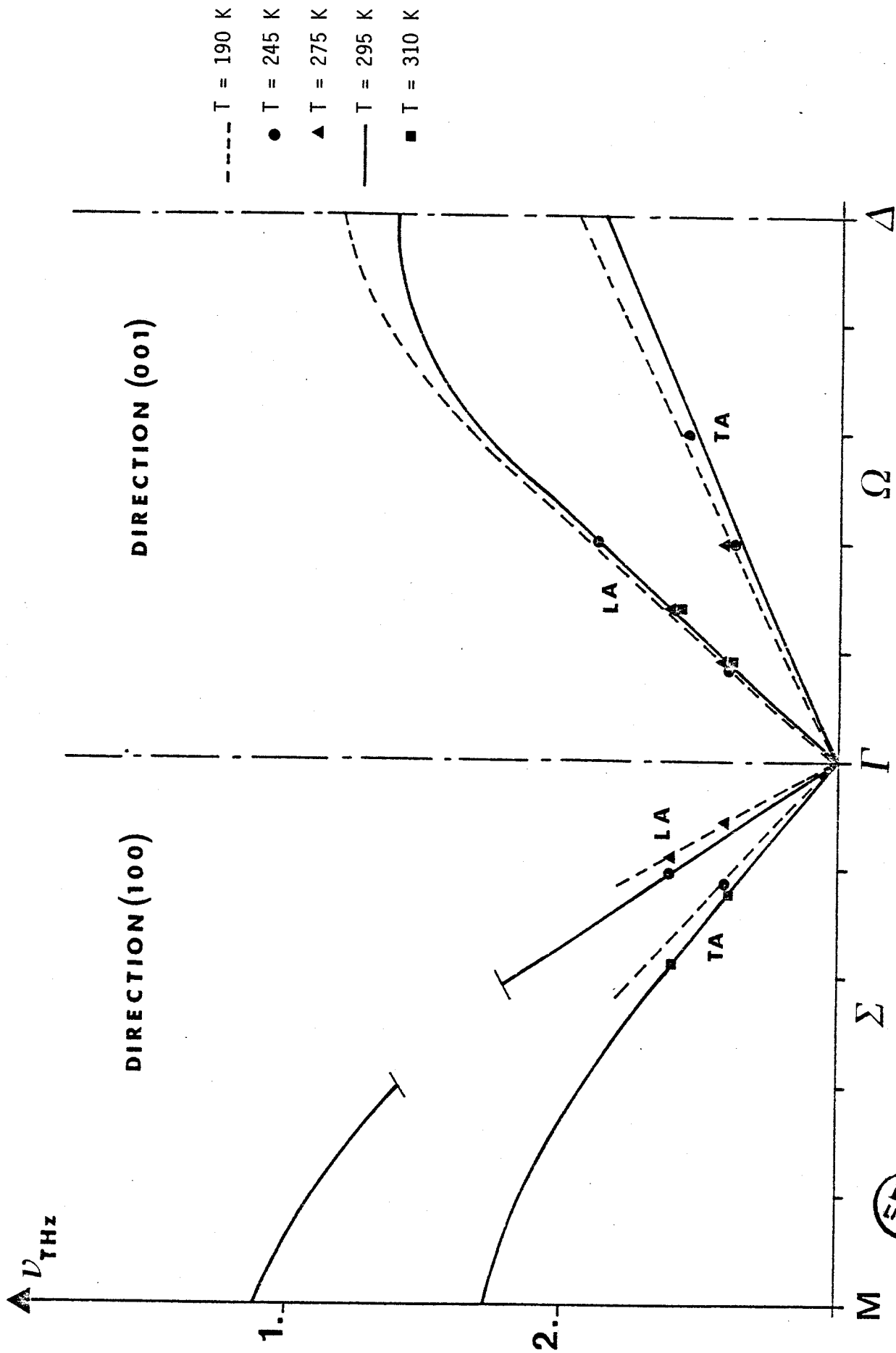


Figure V-17 : Pentes des branches acoustiques à différentes températures.



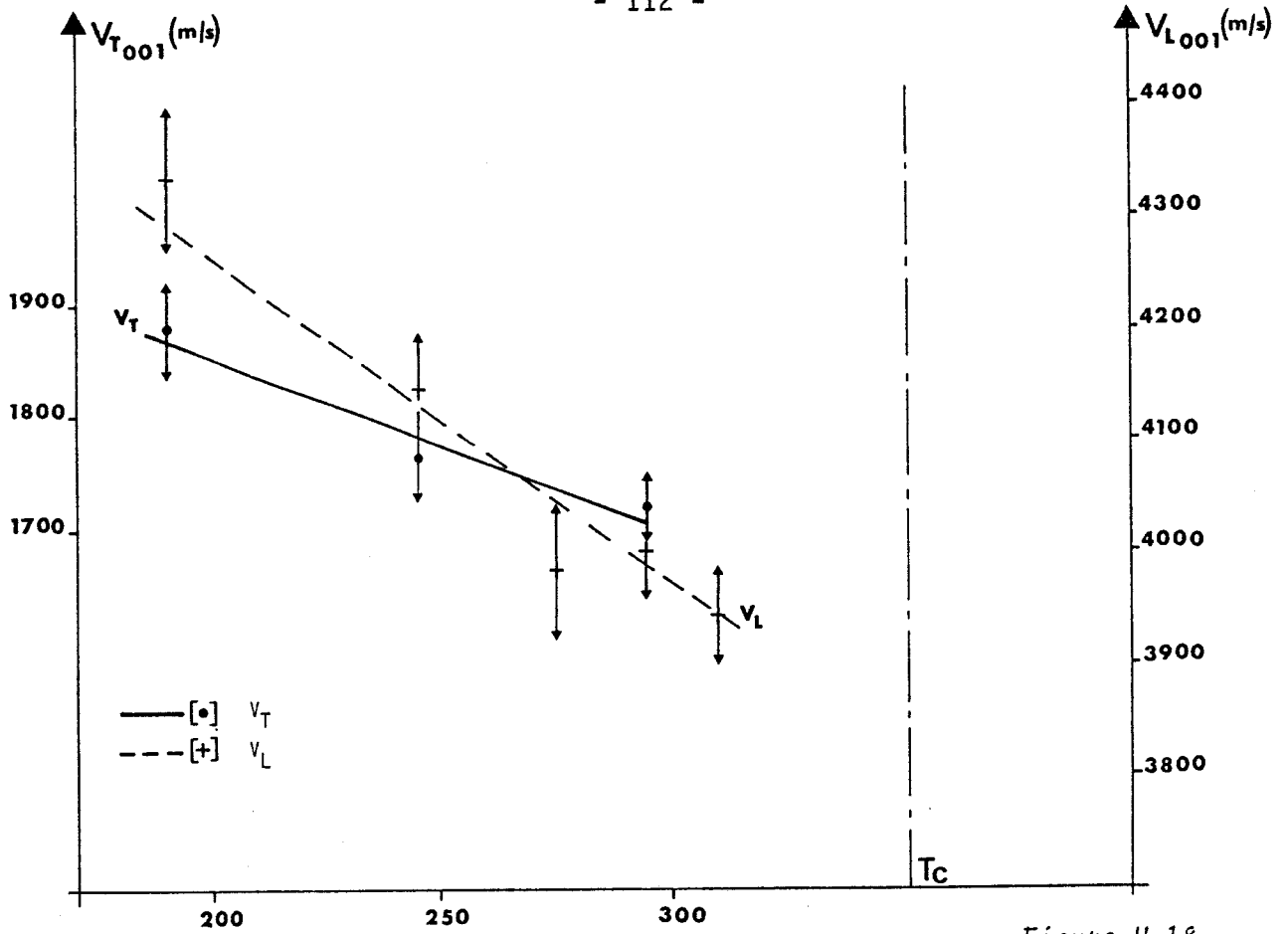


Figure V-18

Variations avec la température des vitesses acoustiques suivant la direction \vec{c}^* .

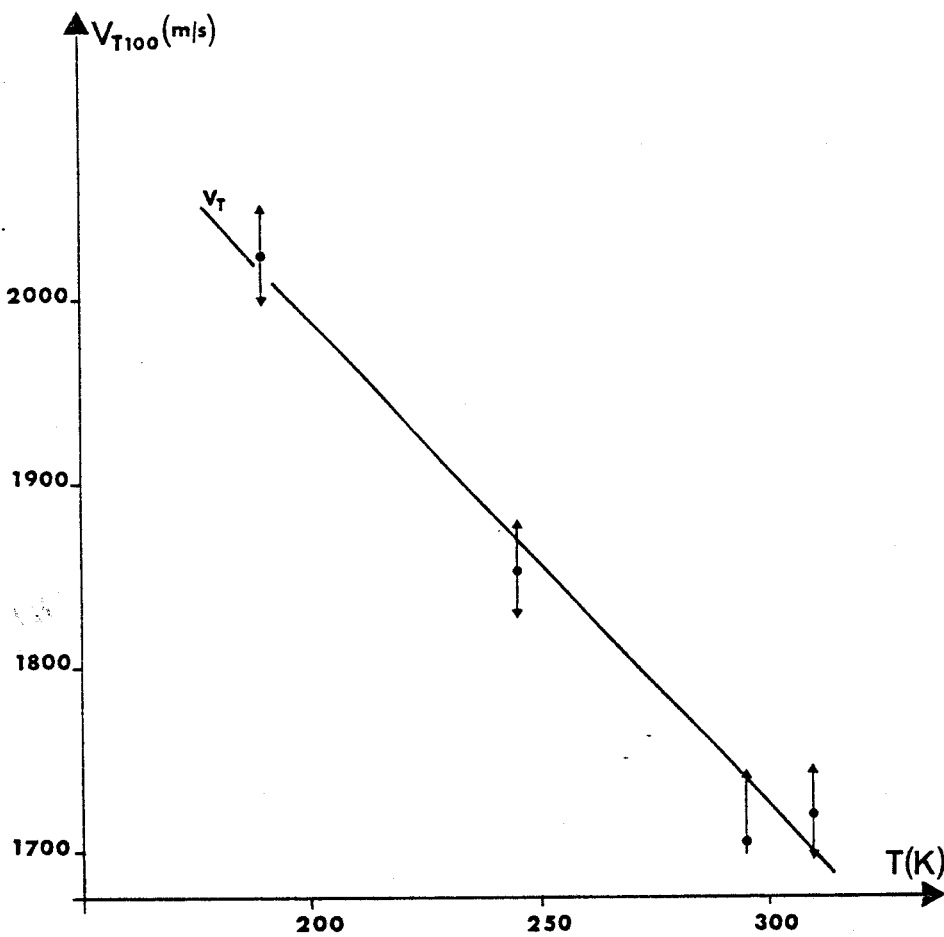


Figure V-19 :

Variations avec la température de V_{T100} .

V.2.3b. Courbes de dispersion de phonons optiques

Les courbes de dispersion ont été tracées aux températures $T = 190 \text{ K}$ et $T = 245 \text{ K}$ (figure V-20). Les mesures Raman obtenues à ces températures confirment celles obtenues en centre de zone (pour les symétries A_g , E_{1g} et E_{2g}). Nous avons utilisé les données Raman à température ambiante ainsi que les mesures provenant d'une étude succincte sur $4F_1$, pour tracer l'allure des courbes de dispersion à cette température (figure V-21).

La plupart des phonons dont les fréquences ont été reportées sur les courbes de dispersion ont été lissées à l'aide d'un programme conçu par B. Hennion. Sur la figure V-22, on jugera de la nécessité d'un calcul numérique afin de déconvoluer les différentes contributions des phonons.

Les symboles représentés sur la figure VI-20b sont définis dans le tableau V-2. On notera à la vue de ce tableau qu'un grand nombre de symétries sont activées sur les noeuds (400) et $(30\bar{3})$. Dans le 1er cas, 5 phonons (A_g , B_u , E_{1g} , E_{2u} , E_{2g}) représentés figure VI-22 ont été déconvolués par traitement numérique.

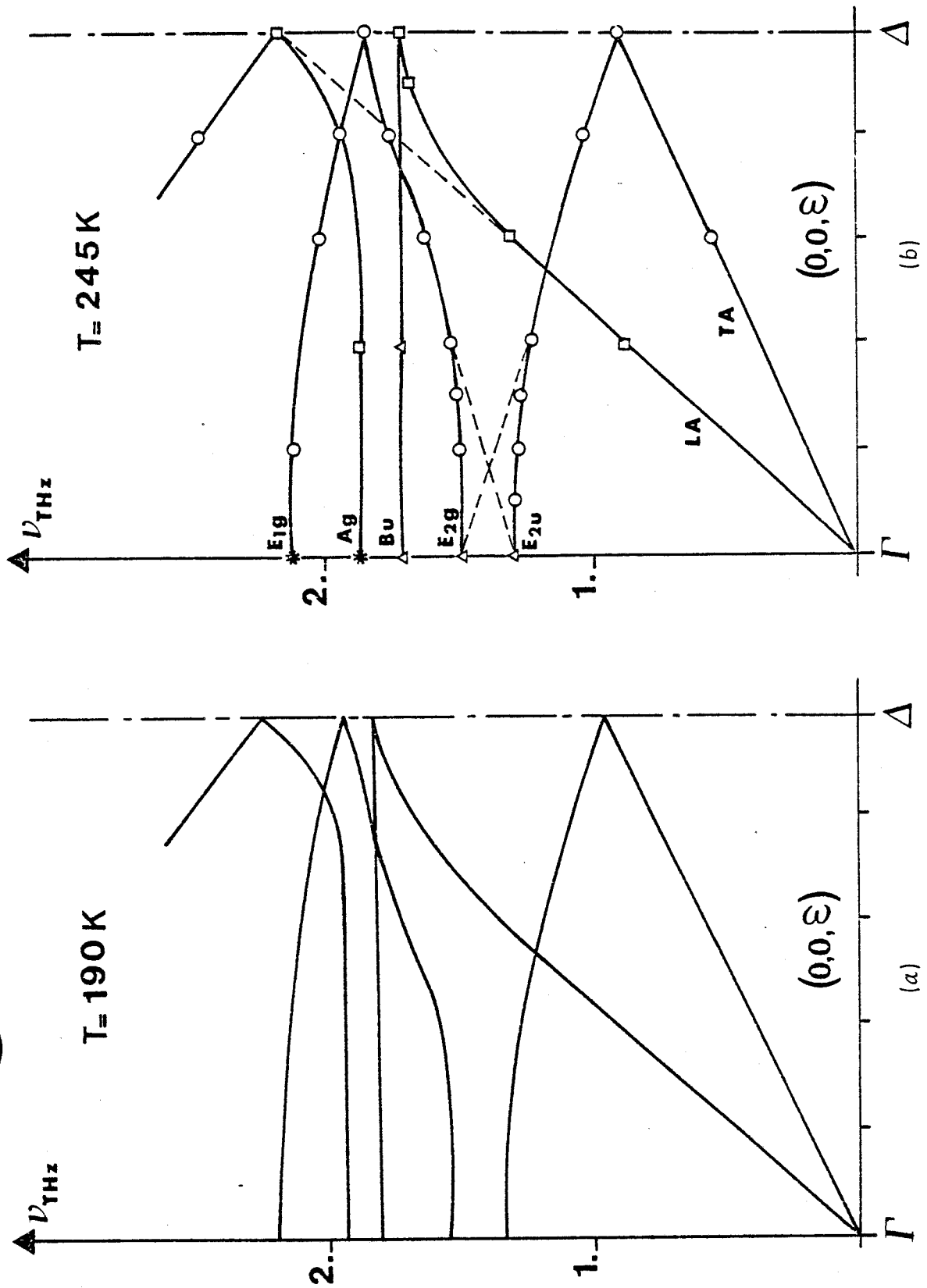
C'est autour des noeuds $(00\bar{4})$ et $(10\bar{4})$, et sur toute la zone de Jones (pour différencier les types de symétrie) que la plupart des phonons ont été extraits ; leurs fréquences ont été reportées dans la zone de Brillouin. Cependant les phonons appartenant à la bande de symétrie B_u n'ont pu être mis en évidence qu'autour du noeud $(30\bar{3})$.

Symbole	zone	symétries activées	Polarisation
□	$(0\ 0\ 4)$	$\Omega_1 \Delta_1$	$\vec{q} // \vec{Q}$, longitudinale
○	$(1\ 0\ \bar{4})$	$E_{2u}, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \Delta_2, \Delta_3$	$\vec{q} // \vec{Q}$, longitudinale
*	$(4,0,0)$	$E_{2u}, E_{2g}, B_u, A_g, E_{1g}$	$\vec{q} \perp \vec{Q}$, transverse
△	$(3,0,\bar{3})$	$E_{2u}, E_{2g}, B_u, \Omega_2$	$\vec{q} \perp \vec{Q}$, transverse

Tableau V-2

Figure V-20 :

Courbes de dispersion de TEDA suivant la direction \vec{c}^*
obtenus sur $4F_1$ à $T=190$ K (a) et $T=245$ K (b)



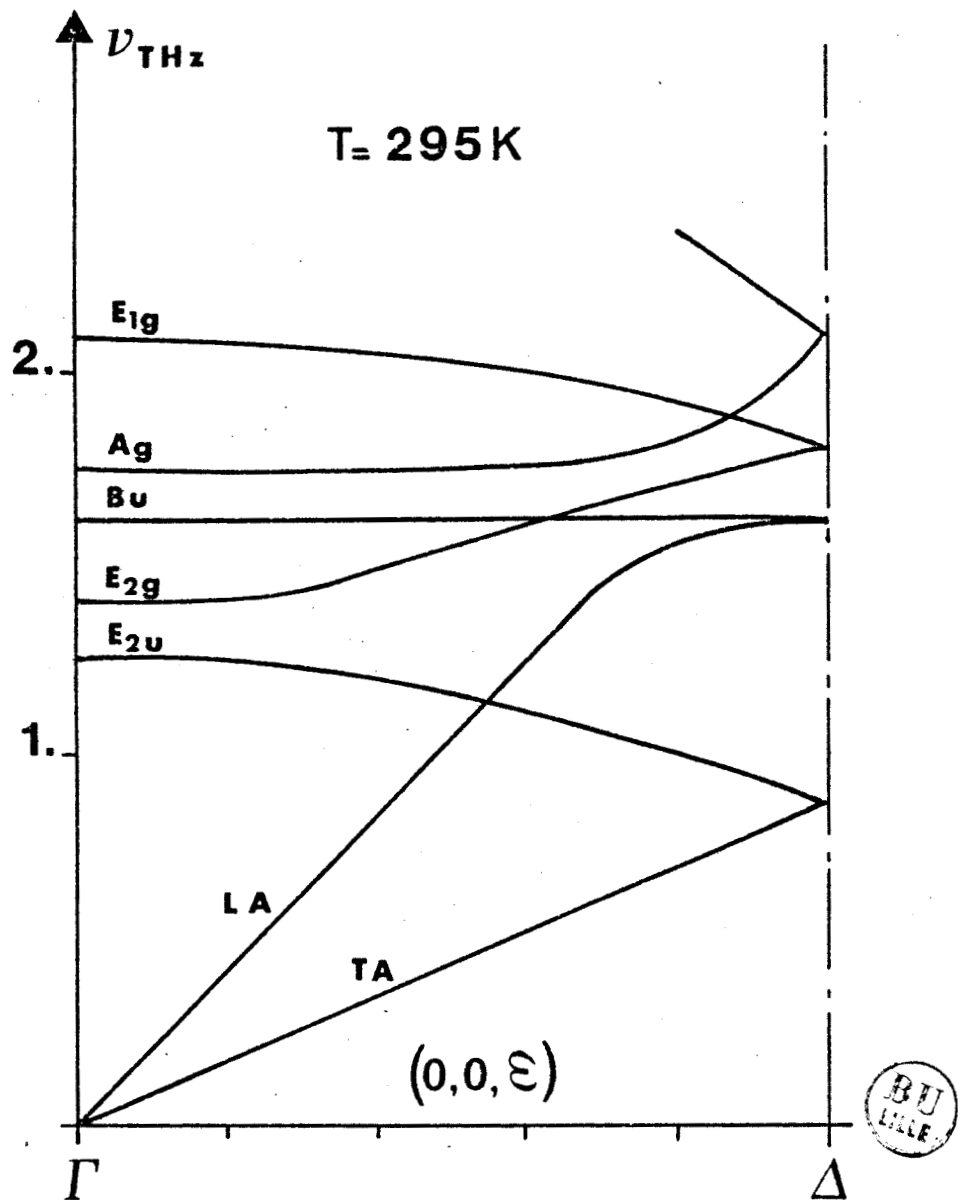


Figure V-21 :

Allure des courbes de dispersion de TEDA
suivant la direction \vec{c}^* à température ambiante

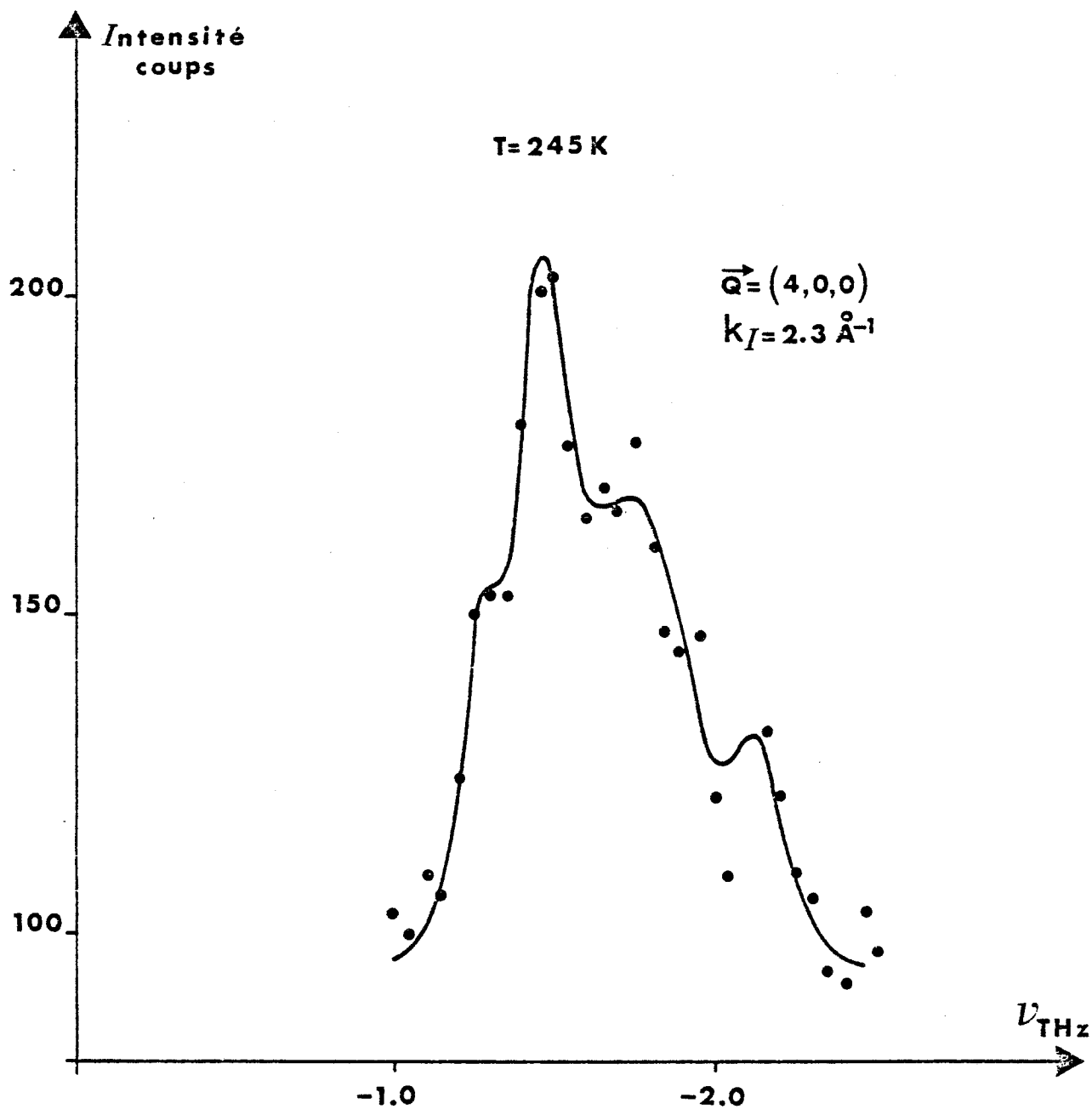


Figure V-22 :

Un groupe de phonons optiques en centre de zone.

La branche de symétrie Bg en centre de zone n'a pas été totalement définie, compte-tenu de sa position en énergie et du fait qu'elle ne présente aucun intérêt particulier.

D'autres branches n'ont pu être déterminées qu'avec un nombre limité de points ; c'est le cas des symétries Ag et Bu en centre de zone. Compte-tenu de la nature des mouvements associés à ces symétries, les phonons correspondants ont fait l'objet d'une étude en fonction de la température, en différents points de la zone de Brillouin. Cette étude permettra de comparer les résultats de diffusion neutronique à ceux obtenus par diffusion Raman (en centre de zone) et apportera des renseignements supplémentaires en d'autres points de la zone de Brillouin.

Nous verrons dans le chapitre suivant que l'allure des courbes de dispersion de fréquence des phonons acoustiques et optiques est décrit correctement dans toute la gamme de températures étudiée, à l'aide d'un modèle quasi-harmonique, c'est-à-dire un modèle harmonique qu'on calcule à toute température en ne modifiant que les valeurs des paramètres de la maille et les positions des atomes données par la résolution de la structure aux mêmes températures.

Nous allons maintenant nous intéresser aux variations des largeurs de certains phonons optiques, largeurs qui ne peuvent s'interpréter qu'en introduisant des processus anharmoniques et (ou) la contribution de l'activation du désordre uniaxial. Nous ferons le plus souvent une comparaison avec les résultats Raman décrits précédemment.

V-4 VARIATIONS DES COURBES DE DISPERSION AVEC LA TEMPERATURE

Ce sont des points particuliers de la zone de Brillouin qui ont fait l'objet d'une étude en fonction de la température. Ces points ont été sélectionnés selon les critères suivants :

- ce sont des points caractéristiques de la zone de Brillouin (centre et bord de zone),
- ils appartiennent à des branches dont la symétrie présente un intérêt particulier,
- les phonons du spectre en ces points sont mis en évidence isolés ou sous un aspect exploitable par un affinement.

V.4.1. Etude du centre de zone (3 0 $\bar{3}$) (figure V-23)

Les modes E_{2u} , E_{2g} et Bu sont activés en ce point. Parmi eux, E_{2g} est actif en diffusion Raman ; les variations des fréquences en fonction de la température sont connues et peuvent être comparées à celles obtenues par diffusion neutronique représentées figure V-24.

A la température de 190 K les trois phonons ne présentent aucune largeur intrinsèque. A partir de 245 K le mode Bu se comporte comme un oscillateur amorti. L'évolution de sa largeur en fonction de la température est représentée figure V-24.

Les deux autres modes se comportent comme des fonctions de Dirac dont la largeur est la résolution de l'appareil.

Sur les tableaux IV-12a et IV-12b on observe que les mouvements associés aux modes Ag et Bu sont de même type (idem pour E_{1g} et E_{2u}). Cette remarque nous permet de comparer les glissements de fréquences mesurés par diffusion Raman à ceux mesurés en diffusion neutronique. Dans les deux cas ce sont des droites dont les pentes sont reportées dans le tableau V-3.

$(\partial\nu/\partial T)$ par diffusion Raman	$(\partial\nu/\partial T)$ par diffusion neutronique
$E_{1g} \rightarrow - 0.04 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$E_{2u} \rightarrow - 0.038 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$E_{2g} \rightarrow - 0.06 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$E_{2g} \rightarrow - 0.064 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Ag \rightarrow - 0.08 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$Bu \rightarrow - 0.082 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Ces résultats montrent un parfait accord entre les deux expériences. Cependant on note une très forte anharmonicité du mode Bu à température ambiante comparativement à celle du mode Ag mesurée par diffusion Raman. D'autre part aucun caractère anharmonique n'a été mis en évidence pour le mode E_{2u} dans cet intervalle de température. Ceci corrobore le fait que Ag et Bu mettent en jeu des librations de grande amplitude autour de l'axe C_3 et peuvent être affectés par le désordre uniaxial. Les modes E_{1g} et E_{2u} étant associés à des librations autour d'axes perpendiculaires à C_3 sont de ce fait moins anharmoniques dans cette gamme de température.

Figure V-23 : Evolution d'un groupe de phonons avec la température

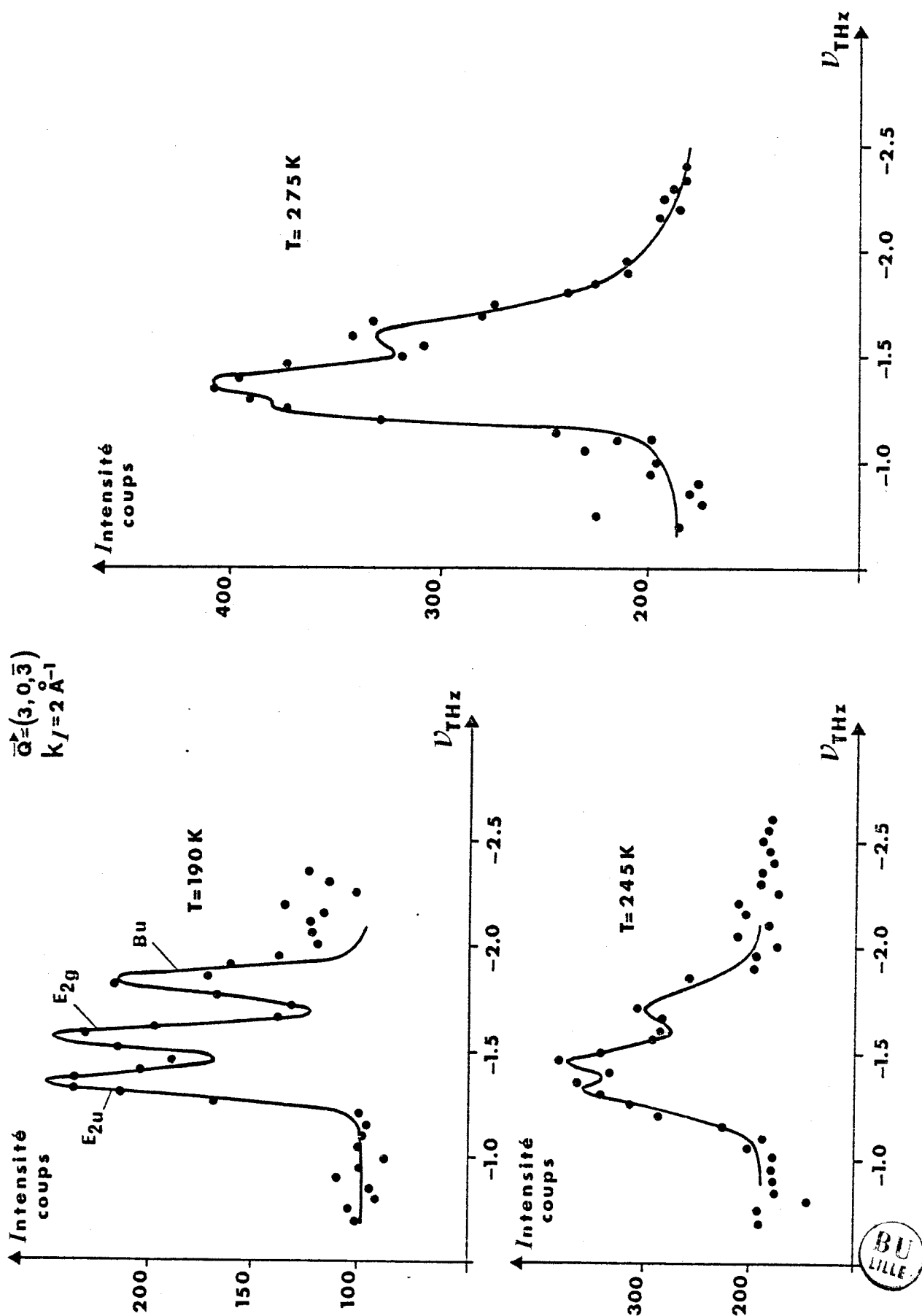
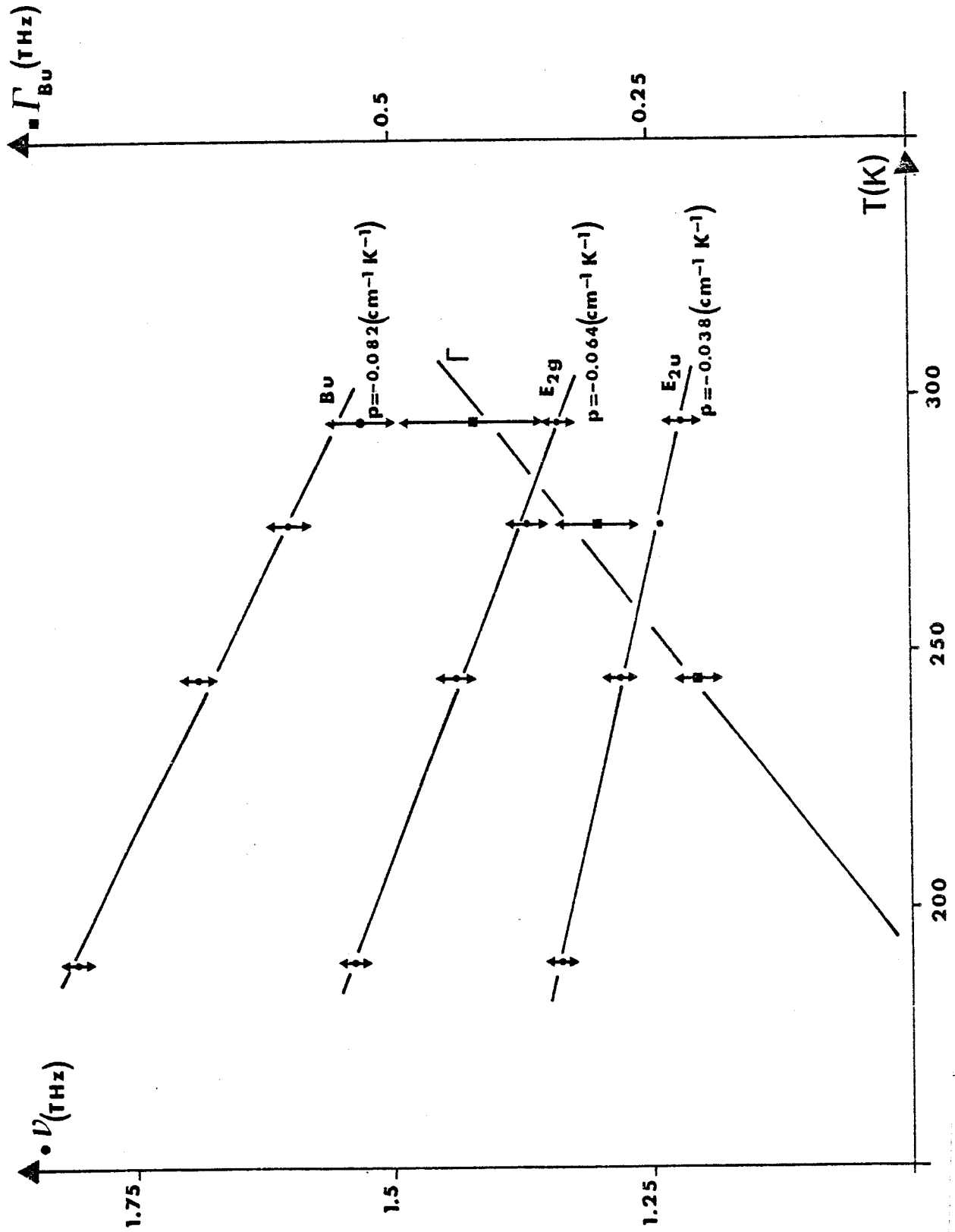


Figure V-24 :

Variations avec la température des fréquences et largeurs de phonons extraits au point $\vec{Q} = (3, 0, \bar{3})$



V.4.2. Etude du bord de zone (0,0,-4.5)

Au point (0,0,-4.5) 2 phonons de symétrie Δ_1 ont été mis en évidence (fig. V-25). Les arguments de symétrie montrent que le mode à plus haute fréquence est la continuité de la branche Au en centre de zone, celui de plus basse fréquence la continuité du mode Ag en centre de zone, un "anti-crossing" entre les deux branches se produisant en $\vec{q} \neq (0,0,0.35)$. Les variations avec la température ont été tracées figure V-26. Les calculs des pentes confirment l'attribution des symétries dans la mesure où le glissement de fréquence du mode basse fréquence a une variation identique à celle du mode Ag.

V.4.3. Etude au point (0,0,-4.2) (figure V-27)

L'intérêt de l'étude de ce point est la mise en évidence du phonon appartenant à la branche de symétrie Ag près du centre de zone. Le fait qu'il apparaisse dans le pied d'un phonon de forte intensité, ne nous a pas permis d'extraire sa largeur intrinsèque.

Cependant il a été possible de relever sa fréquence à plusieurs températures ; les variations sont tracées figure V-26. La valeur de la pente ($-0.08 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) montre que le phonon mis en évidence en ce point présente le même caractère qu'en centre de zone. Ceci se confirme par l'aspect fortement anharmonique présenté par le phonon figure V-27.

V.4.4. Etude au point (3,0,-3.2)

Deux phonons de symétrie Ω_2 et Ω_4 sont mis en évidence en ce point (fig. V-28). Les variations de leurs fréquences sont tracées figure V-29. On note une forte anharmonicité du mode de symétrie Ω_2 (appartenant à la branche de symétrie Bu en centre de zone) à 275 K ; sa largeur est du même ordre de grandeur que celle de Bu à la même température de 275 K.

V.4.5. Etude au point (3.95,0,0) (figure V-30)

L'étude en ce point de la direction \vec{a}^* a été réalisée dans le but de suivre le mode Bu. Le phonon appartenant à cette branche (suivant \vec{a}^*) se comporte toujours comme un oscillateur amorti fortement anharmonique. Les variations de sa largeur et de sa fréquence sont tracées figure V-31.

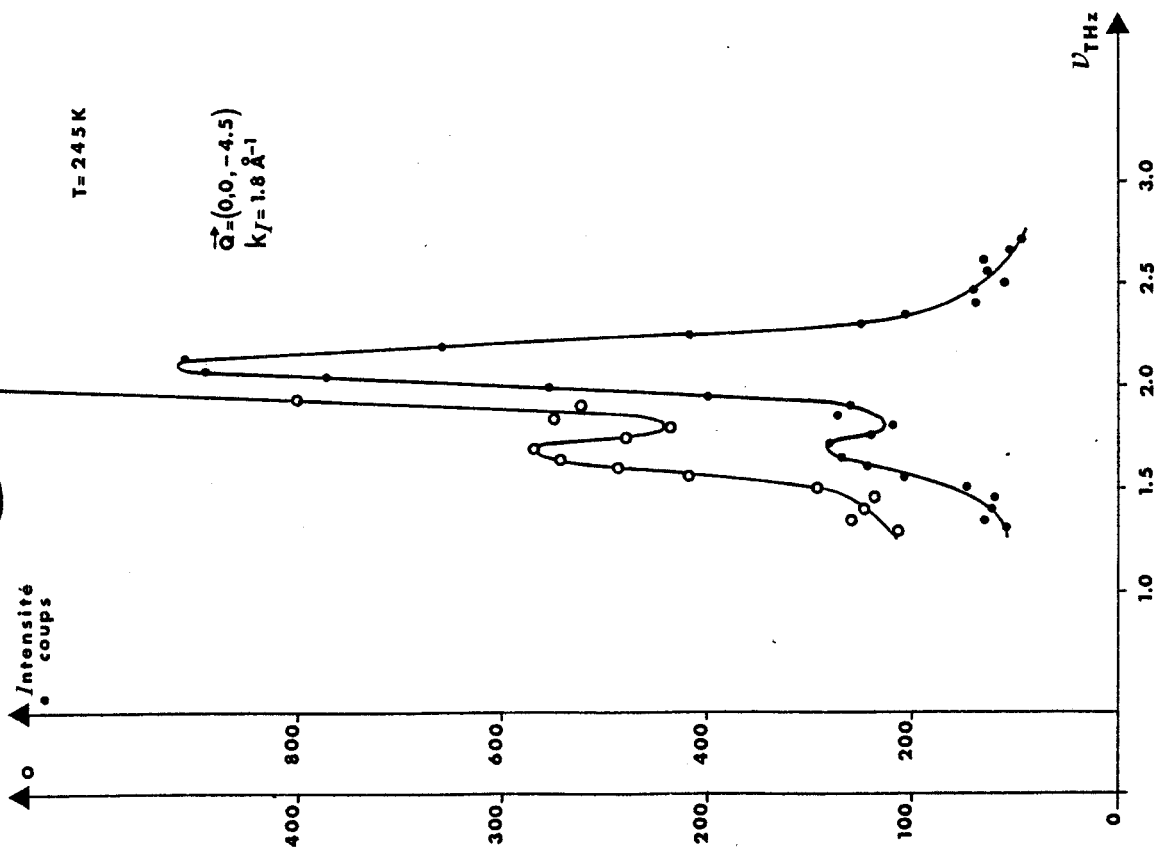


Figure V-25 :

Deux phonons de symétrie Δ_1

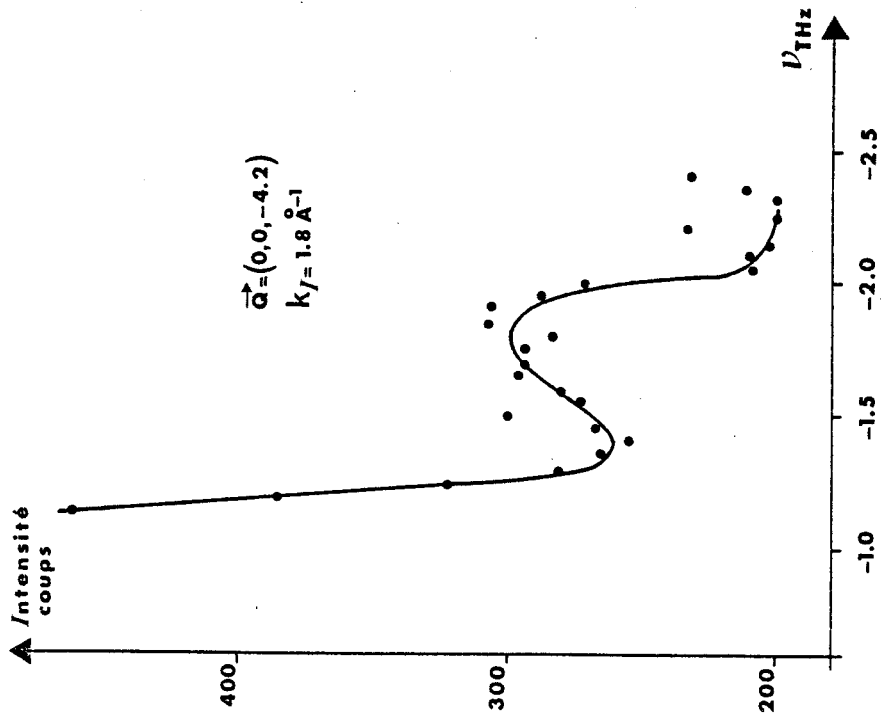


Figure V-27 :

Mise en évidence d'un phonon appartenant à la branche de symétrie A_g en centre de zone.

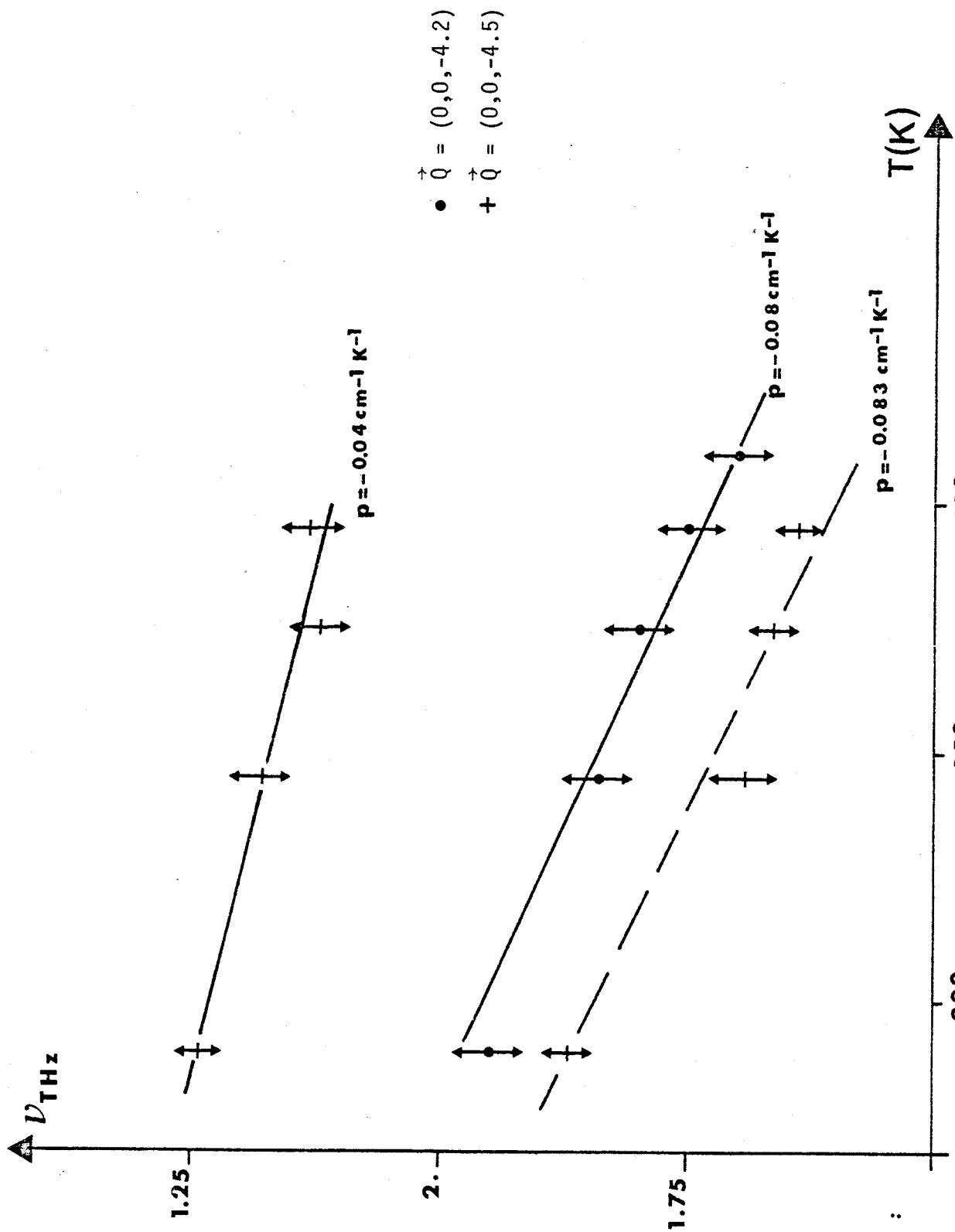


Figure V-26 :

Glissements de fréquence des phonons présentés sur les figures V-25 et V-27.



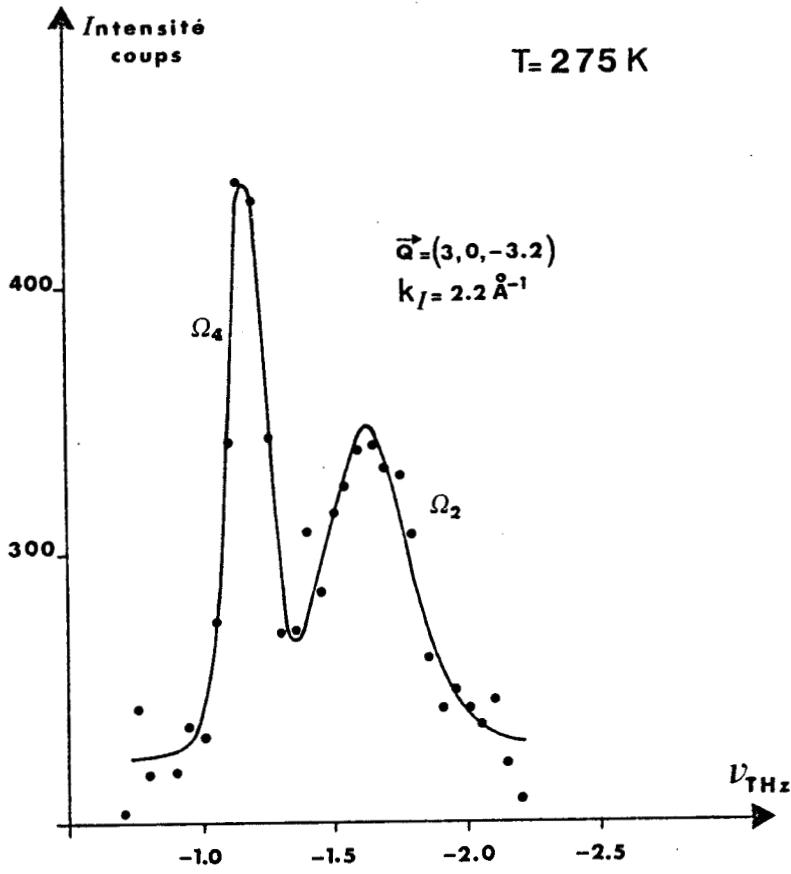


Figure V-28 :

Exemple de phonons de symétrie Ω_4 et Ω_2 .

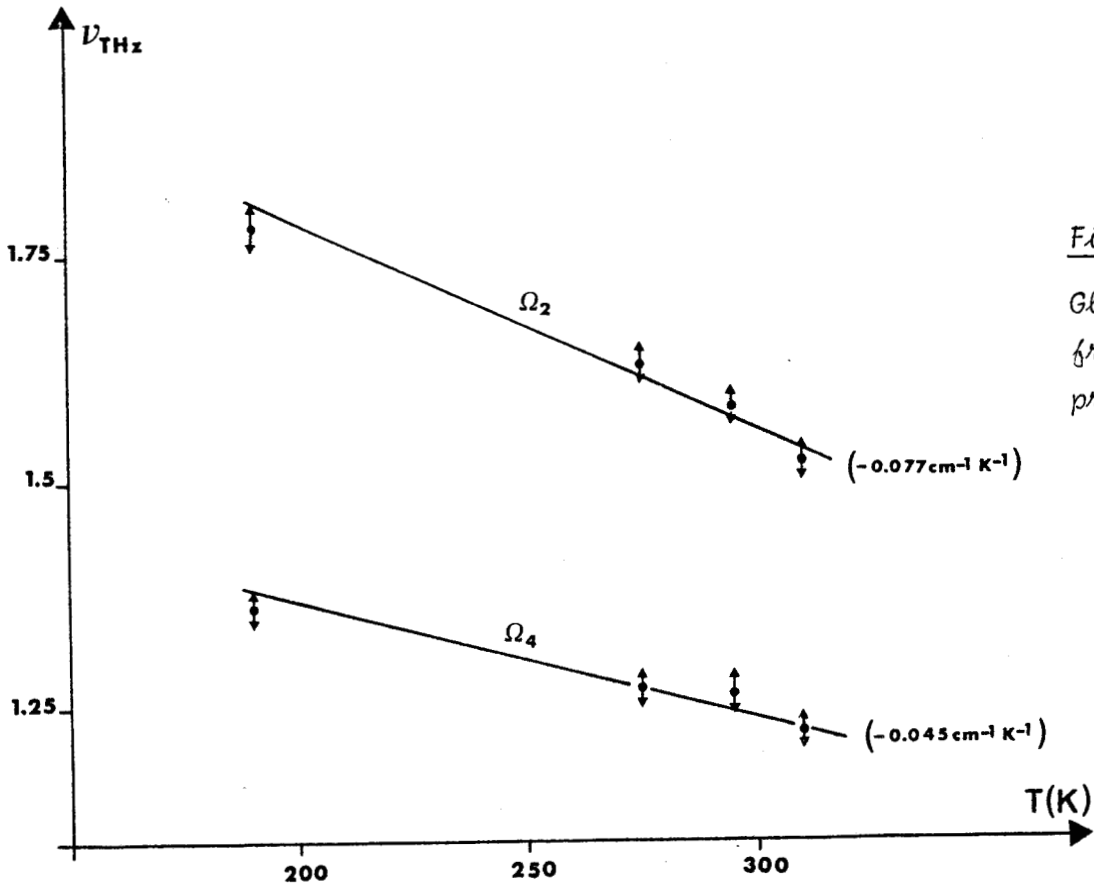
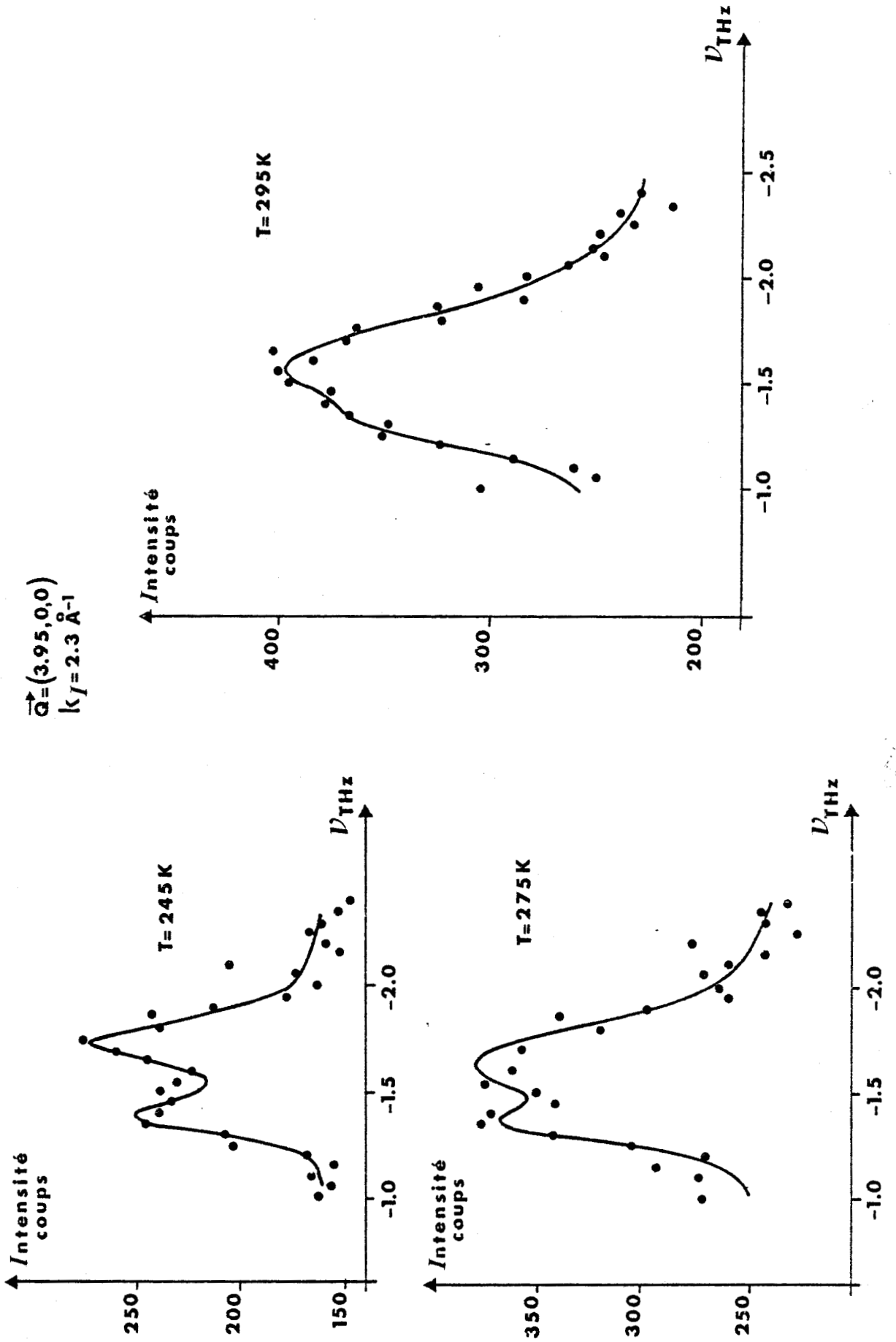


Figure V-29 :

Glissements de fréquence des phonons présentés ci-dessus.

Figure V-30 : Evolution avec la température d'un groupe de phonons.



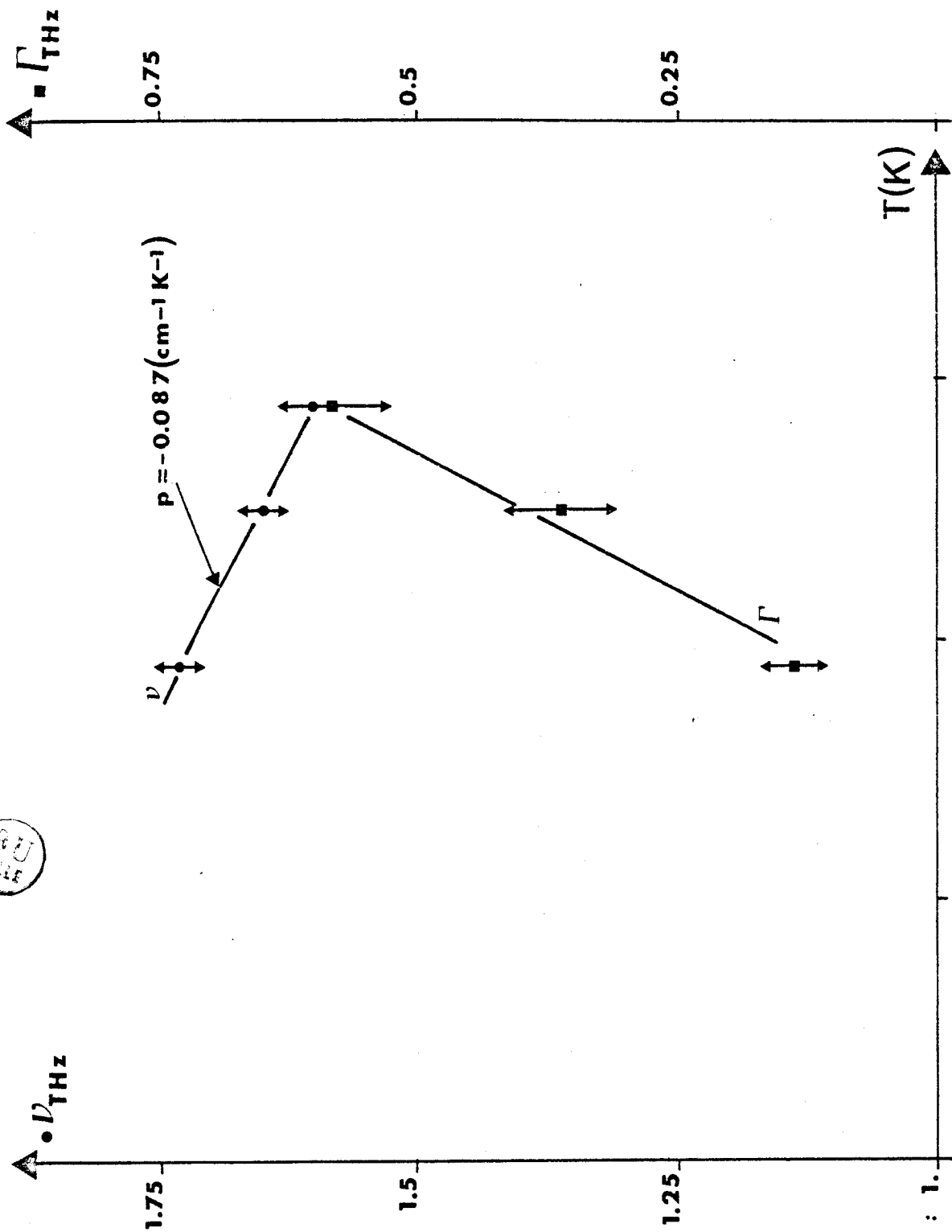


Figure V-31 : 1.

Variations avec la température de la fréquence de la branche de symétrie Bu en centre de zone appartenant à la branche de symétrie Bu en centre de zone

V-5 COMPARAISON DES MESURES EFFECTUEES EN DIFFERENTS POINTS DU RESEAU RECIPROQUE

V.5.1. Comparaison des variations de fréquence avec la température

Sur la figure V-32, ont été reportées les fréquences des phonons appartenant aux branches de symétrie A_g et B_u en centre de zone, à différentes températures. On observe que les variations des fréquences avec la température sont des droites pratiquement parallèles entre elles pour un vecteur \vec{q} décrivant la zone de Brillouin.

On note une parfaite cohérence entre les variations de fréquences de phonons (correspondant à des mouvements similaires) avec la température pour des valeurs de \vec{q} voisines entre elles.

V.5.2. Comparaison des largeurs en différents points du réseau réciproque

On observe sur la figure V-33 que les largeurs des phonons appartenant à la branche de symétrie B_u en centre de zone ont des valeurs sensiblement égales aux points \vec{Q}_1 , \vec{Q}_2 et \vec{Q}_3 .

Il paraît difficile de comparer les évolutions des largeurs avec la température, compte-tenu du faible nombre de points qui définissent celles-ci.

On retiendra la forte anharmonicité des phonons aux points \vec{Q}_1 , \vec{Q}_2 et \vec{Q}_3 , qui est en accord avec les mesures effectuées en diffusion Raman sur le mode A_g .

En résumé :

- Les modes dont nous avons pu suivre l'évolution avec la température par diffusion neutronique ne sont pas toujours les modes que nous avons analysés lors des expériences de diffusion Raman. Toutefois, compte-tenu de la structure de cette phase les modes en centre de zone se décomposent en mouvements identiques en phase ou opposition de phase deux à deux ce qui permet de comparer les variations de mouvements moléculaires similaires, même s'ils n'appartiennent pas au même mode de symétrie. Un des exemples étant la dynamique de la libration moléculaire autour de l'axe C_3 que l'on observe au travers des mesures relatives

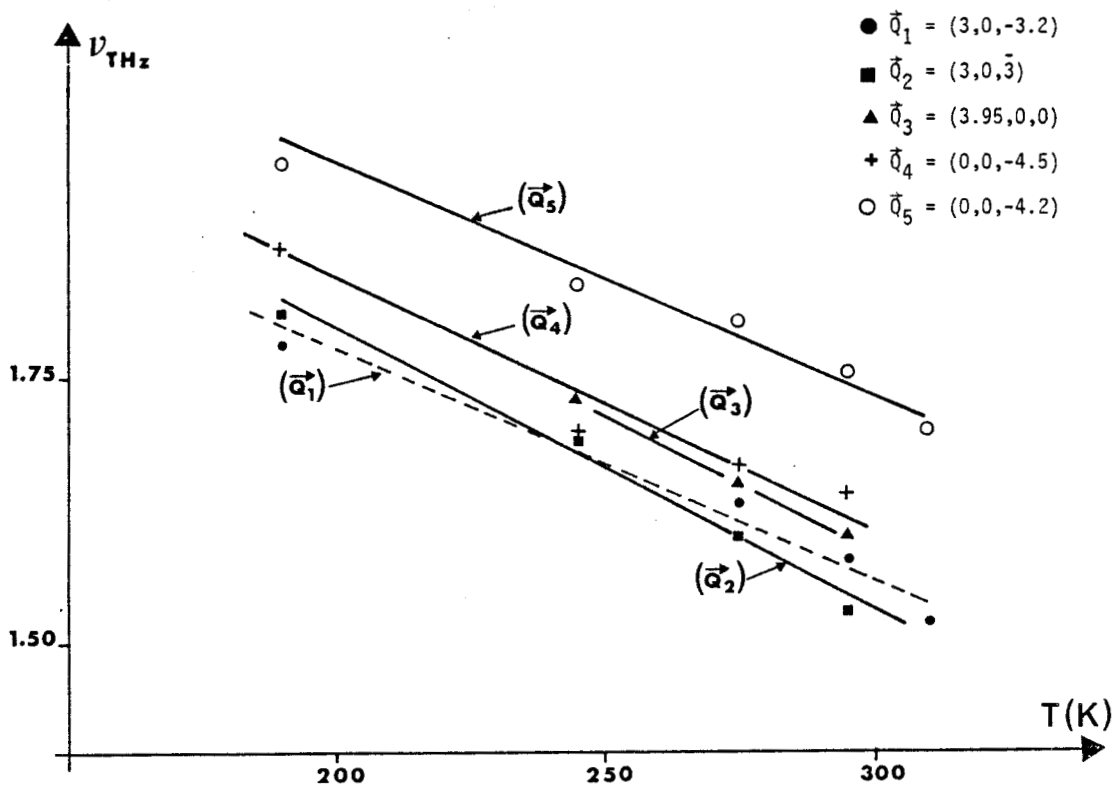


Figure V-32 : Comparaison des glissements de fréquence des phonons appartenant aux branches de symétrie A_g et B_u en centre de zone.

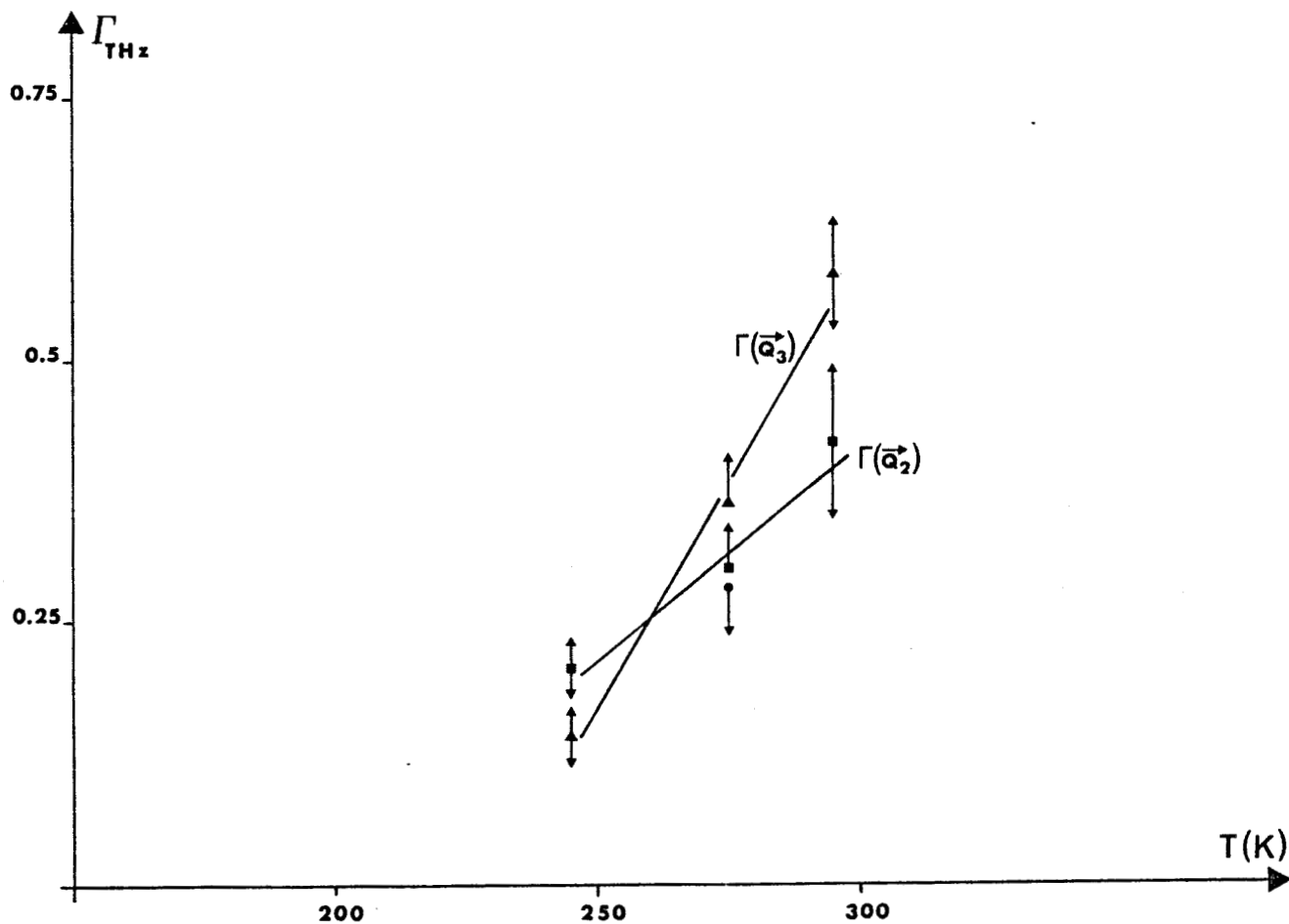


Figure V-33 : Comparaison des largeurs des phonons appartenant à la branche de symétrie B_u en centre de zone.

BU
LILLE

au mode Ag en diffusion Raman et principalement au travers des mesures relatives au mode Bu en diffusion cohérente neutronique. De plus les possibilités de mesurer les variations de fréquences et largeurs à différentes valeurs du vecteur d'onde \vec{q} permettent de multiplier le nombre de données et donc de définir précisément les dépendances en température de ces quantités.

On observera le remarquable accord tant au niveau des fréquences que des largeurs entre les variations avec la température mesurées par diffusion Raman et par diffusion cohérente neutronique.

- En ce qui concerne la largeur absolue des modes mesurés par diffusion neutronique, les effets de résolution expérimentale dont la prise en compte peut ne pas être triviale explique que certaines valeurs de largeurs seront plus fortes en diffusion neutronique qu'en diffusion Raman.

- On a pu observer, d'autre part, que dans des cas d'"anti-crossing" l'identité des variations de largeur ou de fréquence avant et après le croisement permet de résoudre quelques ambiguïtés d'attribution.

- Cette première série de mesures a montré que dans ce cas il était possible de donner avec précision les variations des largeurs et des fréquences des modes avec la température. Pour prendre tout son intérêt cette étude doit être maintenant poursuivie dans la gamme de température allant de 300 K à $T_c = 351$ K, domaine dans lequel les mesures Raman ont montré l'effet conjugué de l'anharmonicité et du désordre sur la dépendance en température de ces quantités. C'est à ce problème que nous allons nous intéresser dans l'avenir.

CHAPITRE 6

MODELE QUASI HARMONIQUE
DE LA TRIETHYLENEDIAMINE

VI-1 RAPPELS SUR LA THEORIE DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES

Nous supposerons dans cette étude, que les molécules n'effectuent pas de rotations libres et que tous les groupements moléculaires forment des ensembles rigides. Ces conditions étant réunies, chaque molécule aura six degrés de liberté : trois degrés de liberté relatifs à la translation d'ensemble de la molécule et trois autres relatifs à la rotation d'ensemble de la molécule (libration).

Si la maille élémentaire d'un cristal possède ν molécules on aura 6ν degrés de liberté par maille.

VI.1.1. Hamiltonien de vibration

L'atome k de la molécule κ de la maille l sera caractérisé par sa position d'équilibre $\vec{X}(l\kappa k)$ définie par la relation suivante :

$$\vec{X}(l\kappa k) = \vec{X}(l) + \vec{X}(\kappa) + \vec{X}(k) \quad (\text{VI-1-1})$$

où $\vec{X}(k)$ est la position d'équilibre de l'atome k par rapport au centre de gravité de la molécule κ ,
 $\vec{X}(\kappa)$ est la position d'équilibre du centre de gravité de la molécule κ par rapport à l'origine de la maille l ,
 $\vec{X}(l)$ étant la position de la maille l par rapport à une maille origine.

Dans l'hypothèse où les rotations d'ensemble des molécules sont petites, le déplacement $\vec{u}(l\kappa k)$ d'un atome par rapport à sa position d'équilibre $\vec{X}(l\kappa k)$ sera caractérisé par :

$$\vec{u}(l\kappa k) = \vec{u}^t(l\kappa) + \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} X_{\gamma}(k) \cdot \vec{u}^r(l\kappa) \quad (\text{VI-1-2})$$

où $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur le Levi-Civita.

Les termes $\vec{u}^t(l\kappa)$ et $\vec{u}^r(l\kappa)$ représentent respectivement les déplacements linéaires et angulaires de l'ensemble $(l\kappa)$ par rapport à la position d'équilibre.

En considérant les molécules indéformables, l'énergie cinétique de vibration du cristal est donnée par :

$$T = \frac{1}{2} \sum_1^v \sum_{\kappa=1}^3 m_{\kappa} (\dot{u}_{\alpha}^t(1\kappa))^2 + \frac{1}{2} \sum_1^v \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_{\alpha\beta}(\kappa) \dot{u}_{\alpha}^r(1\kappa) \dot{u}_{\beta}^r(1\kappa) \quad (\text{VI-1-3})$$

où m_{κ} est la masse de l'ensemble moléculaire κ , et $I_{\alpha\beta}(\kappa)$ la composante $\alpha\beta$ du tenseur des moments d'inertie de la molécule κ .

Les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre étant petits, on peut écrire l'énergie potentielle sous la forme d'un développement en séries de Taylor :

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \dots \\ &= \phi_0 + \sum_1^v \sum_{\kappa=1}^3 [\phi_{\alpha}^t(1\kappa) u_{\alpha}^t(1\kappa) + \phi_{\alpha}^r(1\kappa) u_{\alpha}^r(1\kappa)] \\ &\quad + \sum_{11'} \sum_{\kappa, \kappa'=1}^v \sum_{\alpha, \beta=1}^3 [1/2 \phi_{\alpha\beta}^{tt}(1\kappa, 1'\kappa') u_{\alpha}^t(1\kappa) u_{\beta}^t(1'\kappa') \\ &\quad + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(1\kappa, 1'\kappa') u_{\alpha}^t(1\kappa) u_{\beta}^r(1'\kappa') \\ &\quad + \phi_{\alpha\beta}^{rt}(1\kappa, 1'\kappa') u_{\alpha}^r(1\kappa) u_{\beta}^t(1'\kappa') \\ &\quad + 1/2 \phi_{\alpha\beta}^{rr}(1\kappa, 1'\kappa') u_{\alpha}^r(1\kappa) u_{\beta}^r(1'\kappa')] \\ &\quad + \text{termes d'ordre supérieur} \end{aligned} \quad (\text{VI-1-4})$$

Le terme ϕ_0 représente l'énergie potentielle lorsque tous les atomes sont dans leur position d'équilibre. Les coefficients $\phi_{\alpha}^t(1\kappa)$, $\phi_{\alpha\beta}^{tt}(1\kappa, 1'\kappa')$, ... sont les dérivées premières, secondes, ... de l'énergie potentielle dans la configuration d'équilibre :

$$\phi_{\alpha}^i(1\kappa) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(1\kappa)} \right|_0 \quad i = r, t \quad (\text{VI-1-5a})$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(1\kappa, 1'\kappa') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^i(1\kappa) \partial u_{\beta}^{i'}(1'\kappa')} \quad i, i' = r, t \quad (\text{VI-1-5b})$$

Si le déplacement des atomes est effectivement petit, le développement en série peut se limiter au second ordre, ce qui correspond à l'approximation harmonique.

La condition d'équilibre $(F_{\alpha}^{i}(l\kappa)|_0 = - \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(l\kappa)} |_0)$ se traduit par le fait que les termes du premier ordre $\phi_{\alpha}^i(l\kappa)$ sont tous nuls. L'énergie potentielle dans l'approximation harmonique s'écrira :

$$\phi = \phi_0 + \phi_2 \quad (\text{VI-1-6})$$

et l'hamiltonien sera donné par :

$$H = T + \phi_0 + \phi_2 \quad (\text{VI-1-7})$$

Remarque :

Les termes $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(l\kappa, l'\kappa')$ sont généralement appelés coefficients de couplage et il est possible de les présenter sous forme d'un tenseur 6 x 6.

$$\phi(l\kappa, l'\kappa') = \begin{pmatrix} \phi^{tt}(l\kappa, l'\kappa') & \phi^{tr}(l\kappa, l'\kappa') \\ \phi^{rt}(l\kappa, l'\kappa') & \phi^{rr}(l\kappa, l'\kappa') \end{pmatrix} \quad (\text{VI-1-8})$$

VI.1.2. Propriétés vérifiées par les coefficients de couplage

L'étude de ces propriétés est importante car elles permettent de réduire le nombre des coefficients de couplage indépendants.

VI.1.2a Propriétés dues à la définition propre des coefficients de couplage

- $\phi(l\kappa, l'\kappa') = \tilde{\phi}(l'\kappa', l\kappa)$ (I-9a) où $\tilde{\phi}$ est le tenseur conjugué de ϕ
- $\phi_{\alpha\beta}^{tt}(l\kappa, l'\kappa') = \phi_{\beta\alpha}^{tt}(l\kappa, l'\kappa')$ (I-9b) (pour les forces d'interaction des atomes pris deux à deux).

VI.1.2b Propriétés dues aux éléments de symétrie du cristal

$$- \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(l\kappa, l'\kappa') = \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(l+L, \kappa; l'+L, \kappa') \quad (\text{VI-1-10})$$

$$- \phi(L\kappa, L'\kappa') = \mathcal{Y} \phi(l\kappa, l'\kappa') \mathcal{Y}^3 \quad (\text{VI-1-11})$$

où \mathcal{Y} est le tenseur 6 x 6 défini par :

$$\mathcal{Y} = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & C^i(s) S \end{pmatrix} \quad (\text{VI-1-11a})$$

où S est l'élément de rotation

$$\text{et } C^i(s) \begin{cases} = 1 & \text{si } i = t \\ = \det S & \text{si } i = r \end{cases} \quad (\text{VI-1-11b})$$

VI.1.2c Invariance de l'énergie potentielle

- par une translation :

$$\sum_{l'} \sum_{\kappa'} \phi_{\alpha\beta}^{tt} (0\kappa, l'\kappa') = 0 \quad (\text{VI-1-12a})$$

$$\sum_{l'} \sum_{\kappa'} \phi_{\alpha\beta}^{rt} (0\kappa, l'\kappa') = 0 \quad (\text{VI-1-12b})$$

- par une rotation d'ensemble :

$$\sum_{l'} \sum_{\kappa'} [\phi_{\alpha\delta}^{tt} (0\kappa; l'\kappa') X_{\gamma}(l'\kappa') - \phi_{\alpha\gamma}^{tt} (0\kappa; l'\kappa') X_{\delta}(l'\kappa') + \phi_{\alpha\beta}^{tr} (0\kappa; l'\kappa')] = 0 \quad (\text{VI-1-13a})$$

$$\sum_{l'} \sum_{\kappa'} [\phi_{\alpha\delta}^{rt} (0\kappa; l'\kappa') X_{\gamma}(l'\kappa') - \phi_{\alpha\gamma}^{rt} (0\kappa; l'\kappa') X_{\delta}(l'\kappa') + \phi_{\alpha\beta}^{rr} (0\kappa; l'\kappa')] = 0 \quad (\text{VI-1-13b})$$

Les quatre relations dues à l'invariance de l'énergie potentielle permettent de déterminer les coefficients de couplage singuliers $\phi_{\alpha\beta}^{ii}(0\kappa, 0\kappa)$.

VI.1.3. Equations du mouvement

En utilisant les équations d'Hamilton on obtient deux séries d'équations du mouvement des ensembles moléculaires.

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}^t(l\kappa) = \text{force sous la direction } \alpha \text{ pour le site } (l\kappa) \\ = - \sum_{l'} \sum_{\kappa'=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^3 [\phi_{\alpha\beta}^{tt}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}^t(l'\kappa') + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}^r(l'\kappa')] \quad (\text{VI-1-14a})$$

$$\sum_{\beta} I_{\alpha\beta}(l\kappa) \ddot{u}_{\beta}^r(l\kappa) = \text{torsion autour de l'axe } \alpha \text{ pour le site } (l\kappa) \\ = - \sum_{l'} \sum_{\kappa'=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^3 [\phi_{\alpha\beta}^{rt}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}^t(l'\kappa') + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(l\kappa, l'\kappa') u_{\beta}^r(l'\kappa')] \quad (\text{VI-1-14b})$$

On remarque que les termes $\phi_{\alpha\beta}^{tr}$ et $\phi_{\alpha\beta}^{rt}$ couplent les mouvements de translation et les rotations des molécules.

VI.1.4. Résolution des équations du mouvement

Tenant compte de la périodicité du réseau et de l'hypothèse harmonique, nous choisissons les solutions des équations du mouvement sous la forme :

$$u_{\alpha}^{i}(l, \kappa) = u_{\alpha}^{i}(\kappa | \vec{q}) \exp \{i[\vec{q} \vec{X}(l) - \omega(\vec{q}) t]\} \quad (\text{VI-1-15})$$

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

On obtient alors de nouvelles expressions des équations qui deviennent (sous forme matricielle) :

$$\omega^2(\vec{q}) m U(\vec{q}) = B(\vec{q}) U(\vec{q}) \quad (\text{VI-1-16})$$

où $B(\vec{q})$ et m sont deux matrices $6\nu \times 6\nu$.

Les éléments de la matrice $B(\vec{q})$ sont définis par la relation :

$$B_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}, \kappa\kappa') = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(0\kappa, l'\kappa') \exp \{i \vec{q} [\vec{X}(l') - \vec{X}(0)]\} \quad (\text{VI-1-17})$$

On peut également définir la matrice m par ses éléments $m_{\alpha\beta}^{ii'}(\kappa\kappa')$:

$$m_{\alpha\beta}^{tt}(\kappa\kappa') = m_{\kappa} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (\text{VI-1-18a})$$

$$m_{\alpha\beta}^{rr}(\kappa\kappa') = I_{\alpha\beta}(\kappa) \delta_{\kappa\kappa'} \quad (\text{VI-1-18b})$$

$$m_{\alpha\beta}^{rt}(\kappa\kappa') = m_{\alpha\beta}^{tr}(\kappa\kappa') = 0 \quad (\text{VI-1-18c})$$

La compatibilité du système est donnée par :

$$\det [B(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) m] = 0 \quad (\text{VI-1-19})$$

On peut alors calculer les 6ν valeurs propres $\omega^2(\vec{q})$ et les vecteurs propres correspondants $U(\vec{q}_j)$.

Les variations des 6ν valeurs de $\omega^2(\vec{q}_j)$ lorsque \vec{q} se déplace dans la première zone de Brillouin constituent les courbes de dispersion de fréquence.

VI.1.5. Symétrisation de la matrice dynamique

Le nombre d'éléments de matrice de $B(\vec{q})$ peut être réduit par symétrie. La symétrisation de la matrice dynamique est obtenue par l'application de l'expression [12] :

$$[T(\vec{q},R) B(\vec{q}) \tilde{T}(\vec{q},R)]_{\alpha\beta}^{ii'} (\kappa\kappa') = B_{\alpha\beta}^{ii'} (\vec{q},\kappa\kappa') \quad (VI-1-20)$$

où les matrices $T(\vec{q},R)$ sont données par l'expression :

$$T_{\alpha\beta}^{ij}(\kappa\kappa'/\vec{q},R_m) = R_{\alpha\beta} \delta(\kappa, F_0(\kappa',R)) C^i(R) \delta_{ij} \exp\{i\vec{q}[X(\kappa)-RX(\kappa)l]\} \quad (VI-1-21)$$

avec $\delta(\kappa, F_0(\kappa',R)) = \begin{cases} 0 & \text{si l'image de } \kappa' \text{ par l'opération } R_m \text{ se trouve} \\ & \text{sur une position qui n'est pas occupée par } \kappa \\ 1 & \text{si l'image } \kappa' \text{ par } R_m \text{ se trouve sur une} \\ & \text{position équivalente de } \kappa \end{cases}$ (VI-1-22)

R_m représente généralement un élément du groupe du vecteur d'onde $G_{\vec{q}}$ et se décompose de la manière suivante :

$$R_m = \{ R / \vec{V}(R) + \vec{X}(m) \}$$

où $R, \vec{V}(R), \vec{X}(m)$ représentent respectivement la partie rotationnelle de l'opération R_m , la translation fractionnelle associée (si elle existe) et une translation du réseau. $C^i(R)$ a été défini précédemment (VI-1-11b).

$T(\vec{q},R_m)$ est donc une matrice 12 x 12 qui se présente sous forme de 2 blocs diagonaux de dimension 6, puisque les blocs $T^{rt}(\vec{q},R_m)$ et $T^{tr}(\vec{q},R_m)$ sont nuls d'après (VI-1-21).

Ces matrices forment une représentation du groupe du vecteur d'onde $G_{\vec{q}}$. On peut alors décomposer la représentation du groupe du vecteur d'onde en représentations irréductibles. Cette décomposition est donnée par la formule suivante :

$$a^{(\mu)} = \frac{1}{g} \sum_{R_m \in G_{\vec{q}}} \chi^{(\mu)*}(\vec{q},R_m) \chi(\vec{q},R_m) \quad (VI-1-23)$$

où $\chi^{(\mu)}(\vec{q},R_m)$ et $\chi(\vec{q},R_m)$ représentent respectivement les traces des matrices $\tau^{(\mu)}(\vec{q},R_m)$ et $T(\vec{q},R_m)$.

$\tau_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}(\vec{q}, R_m)$ est l'élément $(\lambda\lambda')$ de la matrice $T(\vec{q}, R_m)$ dans la représentation irréductible (μ) ,
 g est l'ordre du groupe,
 $a_{(\mu)}$ représente la multiplicité de la représentation irréductible μ .

Le calcul des projecteurs déterminés par :

$$P_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}(\vec{q}) = \frac{n_{\mu}}{g} \sum_{R_m \in G_{\vec{q}}} \tau_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}(\vec{q}, R_m)^* \cdot T(\vec{q}, R_m) \quad (\text{VI-1-24})$$

(où n_{μ} représente la dimension de la représentation irréductible (μ))

permet d'obtenir les sous espaces correspondant à chaque représentation irréductible et les vecteurs propres associés. Ces derniers forment une base de la matrice dynamique qui se diagonalise en blocs irréductibles de dimension $a_{\mu} \times a_{\mu}$ suivant le double produit matriciel :

$$\xi^+ \cdot D(\vec{q}) \cdot \xi \quad (\text{VI-1-25})$$

où ξ représente la matrice des vecteurs propres.

La diagonalisation de la matrice est effectuée dans le but de calculer ses valeurs propres. Physiquement, elles représentent le carré des fréquences des vibrations de réseau. Il nous est donc possible d'obtenir les valeurs des fréquences correspondant aux différentes représentations irréductibles (dont les vecteurs propres nous donnent les mouvements des vibrations associés à chaque mode).

VI-2 APPLICATION A LA DYNAMIQUE DU CRISTAL DE TEDA

La triéthylènediamine dont la formule chimique est $N(\text{CH}_2 \text{CH}_2)_3\text{N}$ a donc une phase ordonnée (phase I-I) avec un groupe spatial $P_{63/m}$ et possède deux molécules par maille. Chacune de ces molécules a la symétrie du groupe ponctuel D_{3h} . Par convention nous choisirons la molécule dont le centre de gravité est repéré par les coordonnées $(1/3, 2/3, 1/4)$ comme molécule I. Par conséquent toute molécule dont le centre de gravité est situé dans le plan $z = 1/4$ sera de type I et toute molécule dont le centre de gravité est situé dans le plan $z = 3/4$ sera de type II (figure VI-1).

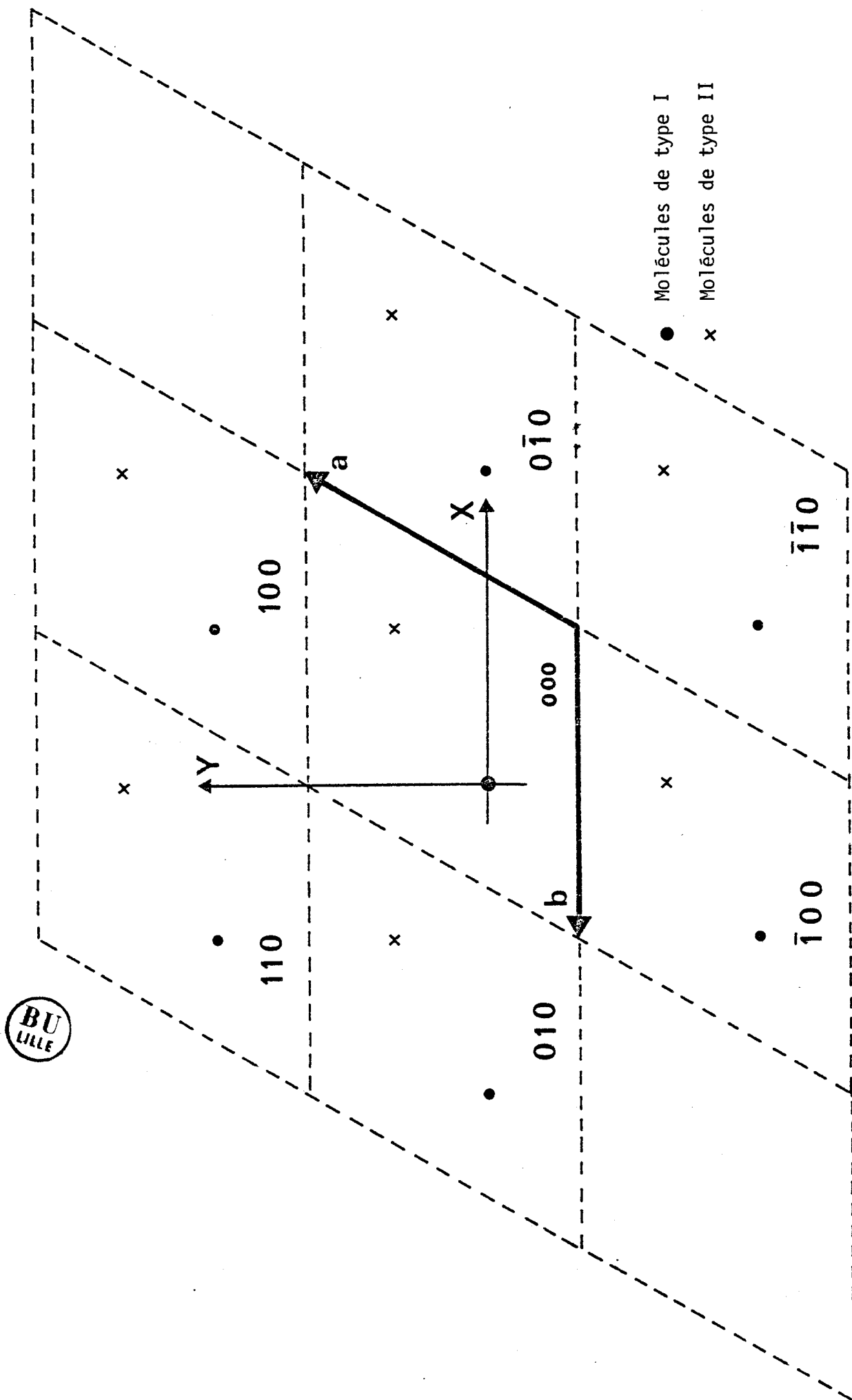


Figure VI-1 : Description de l'environnement moléculaire utilisé dans les calculs de dynamique

Pour les calculs de dynamique, les axes de référence notés respectivement x, y et z seront les axes principaux d'inertie pour les deux molécules dans la maille.

x et y seront deux axes perpendiculaires entre eux situés dans le plan de normale z qui contient le centre de gravité de la molécule I. L'axe z est constitué par l'axe C₃ moléculaire.

VI.2.1. Réduction des coefficients de couplage

Dans cette étude nous considérons qu'une molécule n'interagit qu'avec ses premières et secondes voisines.

VI.2.1a Réduction du coefficient de couplage singulier

Les opérations du groupe de symétrie C_{3h} laissent la molécule origine dans une position indiscernable de sa position de départ. On peut donc appliquer aux opérations de symétrie du groupe C_{3h} la relation :

$$\phi(1\kappa, 1'\kappa') = \sum \phi(1\kappa, 1'\kappa') \sum$$

dans notre cas cette relation devient :

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{I}) = \sum \phi(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{I}) \sum$$

soit après réduction :

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{I}) = \left[\begin{array}{ccc|ccc} A_0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & C_0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & A'_0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & A'_0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C'_0 \end{array} \right] \quad (VI-2-1)$$

On retrouve dans cette matrice les caractéristiques de la symétrie hexagonale compacte, c'est-à-dire isotropie de toutes les directions appartenant au plan de base.

VI.2.1b Réduction des coefficients de couplage entre molécules premières voisines

La molécule origine (de type I) possède six premières voisines (toutes de type II) ; trois d'entre elles sont dans le plan $z = + c/2$, les trois autres étant dans le plan $z = - c/2$. On passe de la molécule origine ($\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}}$) à la molécule ($\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}$) en appliquant l'inversion :

$$\mathcal{Y}_i \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) \mathcal{Y}_i^{\sim} = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{I}}) = \tilde{\phi}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}})$$

On obtient un tenseur de la forme :

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_1 & D_1 & E_1 & a_1 & d_1 & e_1 \\ D_1 & B_1 & F_1 & g_1 & b_1 & f_1 \\ E_1 & F_1 & C_1 & h_1 & i_1 & c_1 \\ \hline -a_1 & -g_1 & -h_1 & A'_1 & D'_1 & E'_1 \\ -d_1 & -b_1 & -i_1 & D'_1 & B'_1 & F'_1 \\ -e_1 & -f_1 & -c_1 & E'_1 & F'_1 & C'_1 \end{array} \right) \quad (\text{VI-2-2})$$

Les expressions des autres coefficients de couplage entre molécules premières voisines sont regroupées dans l'annexe 3. Nous indiquerons simplement la procédure utilisée pour obtenir ces coefficients.

On passe du tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}})$ au tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ}{\text{II}})$ par application de l'opération C_3 :

$$\mathcal{Y}_{C_3} \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) \mathcal{Y}_{C_3}^{\sim} = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ}{\text{II}})$$

L'opération C_3^2 nous permet d'obtenir le tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ\circ}{\text{II}})$.

On passe du tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}})$ au tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ\circ}{\text{II}})$ en appliquant l'opération σ_h .

Par la même opération on passe du tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ}{\text{II}})$ au tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ\circ}{\text{II}})$ et du tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ\circ}{\text{II}})$ au tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ\text{1}\circ\circ}{\text{II}})$.

VI.2.1c Réduction des coefficients de couplage entre molécules secondes voisines

L'opération de symétrie σ_z laisse invariants les couples d'interaction molécule origine - molécule seconde voisine :

$$\gamma_{\sigma_z} \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \gamma_{\sigma_z} = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}})$$

soit après réduction :

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & D_2 & 0 & 0 & 0 & h'_2 \\ D_2 & B_2 & 0 & 0 & 0 & i'_2 \\ 0 & 0 & C_2 & e'_2 & f'_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & h_2 & A'_2 & G'_2 & 0 \\ 0 & 0 & i_2 & D'_2 & B'_2 & 0 \\ e_2 & f_2 & 0 & 0 & 0 & C'_2 \end{array} \right) \quad (\text{VI-2-3})$$

Les autres coefficients entre molécules secondes voisines sont répertoriés dans l'annexe 4.

En appliquant l'opération C_3 à $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}})$, on obtient le tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}})$. De même en appliquant C_3^2 à $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}})$ on obtient le tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}})$.

Les autres coefficients entre molécules secondes voisines sont obtenus par symétrie de translation :

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad \text{donc} \quad \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \gamma(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad (\text{VI-2-4a})$$

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad \text{donc} \quad \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \gamma(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad (\text{VI-2-4b})$$

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad \text{donc} \quad \phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) = \gamma(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\bar{\text{I}}}) \quad (\text{VI-2-4c})$$

VI.2.1d Réduction des coefficients de couplage avec la molécule II comme origine

(i) Réduction du coefficient de couplage singulier $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}})$. Ce tenseur sera le même que celui de la molécule origine.

(ii) Réduction des coefficients de couplage entre molécules premières voisines.

On calcule ces tenseurs à partir de ceux obtenus avec la molécule I comme origine. On applique une propriété des coefficients relative à la symétrie du réseau (invariance par une translation).

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{I}}) = \overset{\sim}{\phi}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) \quad (\text{VI-2-5a})$$

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\text{I}}) = \phi(\overset{\circ\bar{1}\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{I}}) = \overset{\sim}{\phi}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\text{II}}) \quad (\text{VI-2-5b})$$

$$\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{1\circ\circ}{\text{I}}) = \phi(\overset{\bar{1}\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{I}}) = \overset{\sim}{\phi}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\circ}{\text{II}}) \quad (\text{VI-2-5c})$$

On obtient les tenseurs $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\bar{1}}{\text{I}})$, $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\bar{1}\bar{1}}{\text{I}})$ et $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{1\circ\bar{1}}{\text{I}})$ en appliquant respectivement l'opération σ_z sur les tenseurs $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{I}})$, $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\text{I}})$ et $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} / \overset{1\circ\circ}{\text{I}})$.

VI.2.1e Calcul numérique des coefficients de couplage

Le calcul numérique est indispensable pour tracer précisément les courbes de dispersion. A ce stade, nous l'utiliserons pour confirmer les calculs littéraux des coefficients de couplage.

(i) Définition du potentiel utilisé pour calculer les coefficients de couplage

On suppose le potentiel d'interaction entre atomes de deux molécules voisines comme étant du type de Buckingham. Le potentiel V entre deux molécules s'écrit :

$$V = \sum_{ij} [-A/R_{ij}^6 + B \exp(-C R_{ij})] \quad (\text{VI-2-6})$$

Les coefficients de couplage sont calculés à partir des formules les reliant aux dérivées premières et secondes par rapport à R^2 du potentiel (Lefèbvre [10]). Ces relations sont données en annexe 2.

Le calcul numérique a été effectué avec le jeu de paramètres A,B,C du potentiel, présenté dans le tableau VI-1 [6]

liaisons	A(kcal.Å ⁶)	B(kcal)	C(Å ⁻¹)
N-N	350.00	65000.00	3.64
C-H	125.00	8766.00	3.67
H-H	27.30	2654.00	3.74
N-C	450.00	74000.00	3.62
N-H	100.00	6800.00	3.69
C-C	568.00	83630.00	3.60

Tableau VI-1

Pour montrer l'accord entre le traitement numérique et les calculs de réduction des constantes de force, il est intéressant de comparer les symétries des tenseurs issus des 2 calculs différents.

(ii) Valeurs des coefficients de couplage

1er voisin

$\Phi^{tt} =$	-0.2942356D+00	0.1355859D+00	0.3763456D+00	$10^{-4} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å}^2)$
	0.1355859D+00	-0.8021387D+00	-0.1517443D+01	
	0.3763456D+00	-0.1517443D+01	-0.3716989D+01	
$\Phi^{tr} =$	-0.3465301D+02	0.8081806D+02	-0.4643276D+02	$10^{-2} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å})$
	0.6807688D+02	-0.3207941D+02	0.2073466D+02	
	0.2943354D+03	-0.8573577D+02	0.6673242D+02	
$\Phi^{rt} =$	0.3465346D+02	-0.6807817D+02	-0.2943364D+03	$10^{-2} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å})$
	-0.8082320D+02	0.3206627D+02	0.8570128D+02	
	0.4643291D+02	-0.2073203D+02	-0.6671973D+02	
$\Phi^{rr} =$	0.2601038D+05	-0.1060769D+04	0.1053404D+04	J / mole
	-0.1057552D+04	-0.4357041D+04	-0.2878161D+04	
	0.1052049D+04	-0.2877210D+04	0.3529057D+04	

On remarque que la symétrie obtenue dans les différents blocs respecte la symétrie prévue par la réduction du tenseur $\phi(\overset{\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ}{\text{II}})$.

2ème voisin

$\Phi^{tt} =$	-0.6519463D+00	0.1082122D+01	-0.6565614D-16	$10^{-4} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å}^2)$
	0.1082122D+01	-0.2395366D+01	-0.8577452D-16	
	-0.6565614D-16	-0.8577452D-16	0.1154687D+00	
$\Phi^{tr} =$	0.1134181D-11	0.4400566D-12	-0.6963042D+02	$10^{-2} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å})$
	-0.1122658D-11	-0.1061543D-11	0.2327533D+03	
	0.2118193D+02	0.3010811D+02	0.8197121D-13	
$\Phi^{rt} =$	0.1044310D-11	-0.1063027D-11	-0.4763405D+02	$10^{-2} \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{Å})$
	0.1031196D-12	-0.1018770D-11	-0.1445410D+02	
	-0.7669057D+02	0.8182936D+02	-0.5818902D-14	
$\Phi^{rr} =$	-0.3730791D+05	-0.2430574D+05	0.1311045D-09	J / mole
	-0.1915576D+05	-0.9814407D+04	0.4771026D-11	
	0.1784729D-09	0.1782318D-09	-0.8394656D+04	

On observe également dans ces valeurs numériques la concordance de symétrie avec celle prévue par la réduction du coefficient $\Phi(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ}{I})$.

VI.2.2. Symétrie de la matrice dynamique $B(\vec{q})$

Dans ce paragraphe nous allons définir la forme symétrisée de la matrice $B(\vec{q})$ obtenue par l'application des expressions (VI-1-20 et VI-1-21). Nous allons faire le développement complet du calcul en ce qui concerne la direction de $\vec{q} // \vec{c}^*$ (001). Pour les deux autres directions principales : $\vec{q} // \vec{a}^*$ et $\vec{q} // (\vec{a}^* + \vec{b}^*)$, nous indiquerons simplement le résultat du calcul.

VI.2.2a Matrice dynamique $B(\vec{q})$ avec $\vec{q} // (001)$

Les matrices $T(\vec{q}, R)$ intervenant dans l'expression (VI-1-20) sont données pour un vecteur quelconque suivant cette direction dans le tableau (VI-2).

L'application de (VI-1-20) compte-tenu des expressions précédentes de $T(\vec{q}, R)$ conduit à la forme symétrisée suivante de $B(\vec{q})$ (tableau VI-3).

Les éléments non nuls de $B(\vec{q})$ peuvent être calculés littéralement par l'expression (VI-1-17) en tenant compte de la symétrie des coefficients de couplage donnés précédemment :

$$\begin{aligned}
 B_{1,1} &= A_0 + 3(A_2 + B_2) \\
 B_{1,4} &= 3/2 (A_1 + B_1) [1 + \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{1,10} &= (a_1 + b_1) [1 - \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{1,11} &= -3/2 (g_1 - d_1) [1 - \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{3,3} &= C_0 + 6 C_2 \\
 B_{3,6} &= 3C_1 [1 + \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{3,12} &= 3 c_1 [1 - \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{7,7} &= A'_0 + 3 (A'_2 + B'_2) \\
 B_{7,10} &= 3/2 (A'_1 + B'_1) [1 + \exp(-2i \Pi \eta)] \\
 B_{9,9} &= C'_0 + 6 C'_2 \\
 B_{9,12} &= 3C'_1 [1 + \exp(-2i \Pi \eta)]
 \end{aligned}$$

$R_m = R/\xi \in G$	$T(q, R_m)$	Matrices R
$R_m^1 = E / (0,0,0)$ $R_m^2 = C_3 / (0,0,0)$ $R_m^3 = C_3^2 / (0,0,0)$	$\begin{array}{c c} R & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \hline R & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & R \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & R \end{array}$	$E = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}; \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & \cdot \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}; \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & \cdot \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$
$R_m^4 = C_6 / (0,0,\frac{C}{2})$ $R_m^5 = C_2 / (0,0,\frac{C}{2})$ $R_m^6 = C_6^5 / (0,0,\frac{C}{2})$	$\begin{array}{c c} Ru^* & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \hline Ru & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & Ru^* \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & Ru \end{array}$	$C_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & \cdot \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}; \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}; \quad C_6^5 = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & \cdot \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$
$R_m^7 = I / (0,0,0)$ $R_m^8 = S_6^5 / (0,0,0)$ $R_m^9 = S_6 / (0,0,0)$	$\begin{array}{c c} R & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \hline R & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & -R \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & -R \end{array}$	$I = \begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}; \quad S_6^5 = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & \cdot \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}; \quad S_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & \cdot \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$
$R_m^{10} = \sigma_h / (0,0,\frac{C}{2})$ $R_m^{11} = S_3^2 / (0,0,\frac{C}{2})$ $R_m^{12} = S_3 / (0,0,\frac{C}{2})$	$\begin{array}{c c} Ru^* & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \hline Ru & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & -Ru^* \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & -Ru \end{array}$	$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}; \quad S_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & \cdot \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}; \quad S_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & \cdot \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$

$u = \exp(i\pi n)$

Tableau VI-2





$B_{1,1}$	$B_{1,4}$	$B_{1,10}$	$B_{1,11}$	$B_{1,11}$	$B_{1,10}$	$B_{1,11}$	$B_{3,12}$
$B_{1,1}$	$B_{1,4}$	$-B_{1,11}$	$B_{1,10}$	$B_{1,10}$	$B_{1,11}$	$B_{1,10}$	$B_{3,12}$
$B_{3,3}$	$B_{3,6}$	$B_{3,3}$	$B_{3,6}$	$B_{3,6}$	$B_{3,6}$	$B_{3,6}$	$B_{3,12}$
$B_{1,4}^*$	$B_{1,1}$	$-B_{1,10}^*$	$-B_{1,11}^*$	$-B_{1,10}^*$	$-B_{1,11}^*$	$-B_{1,10}^*$	$-B_{1,11}^*$
$B_{1,4}^*$	$B_{1,1}$	$B_{1,11}^*$	$-B_{1,10}^*$	$B_{1,11}^*$	$-B_{1,10}^*$	$B_{1,11}^*$	$-B_{1,10}^*$
$B_{3,6}^*$	$B_{3,3}$	$B_{3,3}$	$-B_{3,12}^*$	$-B_{3,12}^*$	$-B_{3,12}^*$	$-B_{3,12}^*$	$-B_{3,12}^*$
$B_{1,10}$	$B_{1,11}$	$B_{7,7}$	$B_{7,10}$	$B_{7,7}$	$B_{7,10}$	$B_{7,10}$	$B_{9,12}$
$B_{1,11}$	$B_{1,10}$	$B_{7,7}$	$B_{7,10}$	$B_{7,7}$	$B_{7,10}$	$B_{7,10}$	$B_{9,12}$
$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{9,9}$
$B_{1,10}^*$	$B_{1,11}$	$B_{7,7}^*$	$B_{7,10}^*$	$B_{7,7}^*$	$B_{7,10}^*$	$B_{7,7}^*$	$B_{9,9}$
$B_{1,11}^*$	$B_{1,10}^*$	$B_{7,7}^*$	$B_{7,10}^*$	$B_{7,7}^*$	$B_{7,10}^*$	$B_{7,7}^*$	$B_{9,9}$
$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{3,12}^*$	$B_{9,9}$

Tableau VI-3

Forme symétrisée de la matrice dynamique $B(\vec{q})$ lorsque \vec{q} est parallèle à la direction $(0,0,\epsilon)$.

avec la notation suivante pour $B_{\alpha\beta}$

- $\alpha = 1 \text{ à } 3 \rightarrow t, (x,y,z), I$
- $\alpha = 4 \text{ à } 6 \rightarrow t, (x,y,z), II$
- $\alpha = 7 \text{ à } 9 \rightarrow r, (x,y,z), I$
- $\alpha = 9 \text{ à } 12 \rightarrow r, (x,y,z), II$

VI.2.2b Matrice dynamique suivant les directions (1,0,0) et (1,1,0)

La forme des matrices suivant ces deux directions sont données en annexe 5.

VI.2.2c Matrice dynamique en centre de zone

On vérifie aisément à partir des trois matrices dynamiques qu'en faisant $\vec{q} = 0$ dans l'expression de chaque élément matriciel on obtient la même matrice dynamique de centre de zone dont la forme est donnée dans le tableau VI-4 .

VI.2.3. Diagonalisation de la matrice dynamique - courbe de dispersion

Comme précédemment le calcul de la diagonalisation de la matrice dynamique à l'aide des expressions (VI-1-24, 25) ne sera explicitée que pour la direction (001) du vecteur d'onde \vec{q} .

VI.2.3a Décomposition des matrices $T(\vec{q}, R_m)$ en représentations irréductibles en un point quelconque de l'axe \vec{c}

Ce point sera noté Ω et caractérisé par le vecteur de coordonnées $(0, 0, 2\pi n/c)$. Le groupe du vecteur d'onde G_Ω contient les 6 éléments $R_m^1, R_m^2, R_m^3, R_m^4, R_m^5$ et R_m^6 définis dans le tableau (VI-1).

La table des caractères ainsi que les caractères des représentations $T(\Omega, R_m^i)$ sont donnés dans la table (VI-5).



$$\left[\begin{array}{cccccccccccc}
 B_{1,1} & \cdot & \cdot & B_{1,4} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & B_{1,1} & \cdot & \cdot & B_{1,4} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & B_{3,3} & \cdot & \cdot & B_{3,6} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 B_{1,4} & \cdot & \cdot & B_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & B_{1,4} & \cdot & \cdot & B_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & B_{3,6} & \cdot & \cdot & B_{3,3} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot & \cdot & B_{7,10} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot & \cdot & B_{7,10} & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot & \cdot & B_{7,10} & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{9,9} & \cdot & \cdot & B_{9,12} & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{7,7} & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B_{9,9}
 \end{array} \right]$$

= B ($\vec{q} = 0$)

Tableau VI-4

Représentations	E	C ₆	C ₃	C ₂	C ₃ ²	C ₆ ⁵
Ω ₁	1	1	1	1	1	1
Ω ₂	1	-1	1	-1	1	-1
Ω ₃ { (1)	1	ω	-ω*	-1	-ω	ω*
Ω ₃ { (2)	1	ω*	-ω	-1	-ω*	ω
Ω ₄ { (1)	1	-ω*	-ω	1	-ω*	-ω
Ω ₄ { (2)	1	-ω	-ω*	1	-ω	-ω*
χ(Ω, R _m ⁱ)	12	0	0	0	0	0

Tableau VI-5

$$\omega = \exp (i \Pi / 3)$$

la formule (VI-1-23) conduit à la décomposition suivante :

$$2\Omega_1 + 2\Omega_2 + 2\Omega_3^{(1)} + 2\Omega_3^{(2)} + 2\Omega_4^{(1)} + 2\Omega_4^{(2)} \quad (\text{VI-2-7})$$

Cette décomposition prévoit donc l'existence de 6 sous espaces de dimension 2 et la diagonalisation de la matrice dynamique sous forme de 6 blocs irréductibles de dimension 2 x 2. A partir de VI-1-24 on détermine les projecteurs associés à chaque représentation irréductible qui permettront de définir les vecteurs qui engendrent chaque sous espace propre.

Projecteurs et vecteurs propres sont tabulés ci-dessous (tableau VI-6).

On remarque que les 12 vecteurs propres notés v_p^i vérifient la relation :

$$\vec{v}_p^i \cdot \vec{v}_p^{j*} = \delta_{ij}$$

Ils forment donc une base qui permet de diagonaliser la matrice dynamique suivant la relation VI-1-25.

PROJECTEURS

VECTEURS PROPRES

$P_{11}(\Omega_3^{(2)}) = 1/6$

$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3u^*}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	
$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	$\frac{3u^*}{2}$	
$\frac{3u}{2}$	$-\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	
$\frac{3iu}{2}$	$\frac{3u}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3u^*}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	
$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	$\frac{3u^*}{2}$	
$\frac{3u}{2}$	$-\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	
$\frac{3iu}{2}$	$\frac{3u}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$1/2$	
$i/2$	
$u/2$	
$iu/2$	
	$1/2$
	$i/2$
	$u/2$
	$iu/2$

$P_{11}(\Omega_4^{(1)}) = 1/6$

$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	
$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	
$-\frac{3u}{2}$	$\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	
$-\frac{3iu}{2}$	$-\frac{3u}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	
$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	
$-\frac{3u}{2}$	$\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	
$-\frac{3iu}{2}$	$-\frac{3u}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$1/2$	
$i/2$	
$-u/2$	
$-iu/2$	
	$1/2$
	$i/2$
	$-u/2$
	$-iu/2$

$P_{11}(\Omega_4^{(2)}) = 1/6$

$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	
$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	
$-\frac{3u}{2}$	$-\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	
$\frac{3iu}{2}$	$-\frac{3u}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	$-\frac{3iu^*}{2}$	
$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3iu^*}{2}$	$-\frac{3u^*}{2}$	
$-\frac{3u}{2}$	$-\frac{3iu}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	
$\frac{3iu}{2}$	$-\frac{3u}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$1/2$	
$-i/2$	
$-u/2$	
$iu/2$	
	$1/2$
	$-i/2$
	$-u/2$
	$iu/2$



$$\beta_{1,1} = \frac{1}{2} [2 B_{3,3} + u^* B_{3,6}^* + u B_{3,6}]$$

$$\beta_{1,2} = \frac{1}{2} [u B_{3,12} - u^* B_{3,12}^*]$$

$$\beta_{2,2} = \frac{1}{2} [2 B_{9,9} + u B_{9,12} + u^* B_{9,12}^*]$$

$$\beta_{3,3} = \frac{1}{2} [2 B_{3,3} - u B_{3,6} - u^* B_{3,6}^*]$$

$$\beta_{4,4} = \frac{1}{2} [2 B_{9,9} - u B_{9,12} - u^* B_{9,12}^*]$$

$$\beta_{5,5} = \frac{1}{2} [2 B_{1,1} - u B_{1,4} - u^* B_{1,4}^*]$$

$$\beta_{5,6} = \frac{1}{2} [u (-B_{1,10} + i B_{1,11}) + u^* (B_{1,10}^* - i B_{1,11}^*)]$$

$$\beta_{6,6} = \frac{1}{2} [2 B_{7,7} - u B_{7,10} - u^* B_{7,10}^*]$$

$$\beta_{9,9} = \frac{1}{2} [2 B_{1,1} + u B_{1,4} + u^* B_{1,4}^*]$$

$$\beta_{10,10} = \frac{1}{2} [2 B_{7,7} + u B_{7,10} + u^* B_{7,10}^*]$$

Tableau VI-7

Un élément non nul de la matrice $T(\Gamma, R_m)$ est donc égal à l'élément correspondant de la matrice R (au signe près pour les opérations impropres).

En séparant les caractères translationnel et rotationnel de ces matrices $T(\Gamma, R_m)$ on obtient l'expression du projecteur sous une forme simplifiée :

$$P_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}(\Gamma) = \frac{n_\mu}{g} \sum_{R_m \in G_\Gamma} \tau_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}(R_m) * R \quad (\text{VI-2-9})$$

La sommation sur les opérations $R_m \in G_\Gamma$ pouvant être substituée en une sommation sur les opérations $R \in C_{6h}$, puisque G_Γ contient les éléments du groupe facteur isomorphe au groupe ponctuel C_{6h} .

L'expression (VI-2-9) est donc similaire à celle de $P_{\lambda\lambda'}^{(\mu)}$ du chapitre IV (IV-2-4).

Les résultats de la décomposition au point Γ et du calcul des projecteurs ont été présentés dans les tableaux IV-2 a et b.

La matrice dynamique se diagonalise sous la forme très simple :

$$B(\Gamma) = \begin{pmatrix} \beta_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \beta_{2,2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta_{3,3} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{4,4} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{5,5} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{6,6} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{5,5} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{6,6} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{9,9} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{10,10} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{9,9} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{10,10} \end{pmatrix}$$

où les éléments β_{ij} sont ceux répertoriés dans la table VI-7 en prenant $u = 1$ ($\eta=0$). On obtient alors les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \beta_{1,1} &= B_{3,3} + B_{3,6} = C_0 + 6C_2 + 6C_1 = 0 \quad (\text{invariance de l'énergie potentielle par une translation}) \\ \beta_{2,2} &= B_{9,9} + B_{9,12} = C'_0 + 6C'_2 + 6C'_1 \\ \beta_{3,3} &= B_{3,3} - B_{3,6} = C_0 + 6C_2 - 6C_1 \\ \beta_{4,4} &= B_{9,9} - B_{9,12} = C_0 + 6C_2 - 6C_1 \\ \beta_{5,5} &= B_{1,1} - B_{1,4} = A_0 + 3(A_2+B_2) - 3(A_1+B_1) = 0 \quad (\text{invariance de l'énergie potentielle par une translation}) \\ \beta_{6,6} &= B_{7,7} - B_{7,10} = A'_0 + 3(A'_2 + B'_2) - 3(A'_1 + B'_1) \\ \beta_{9,9} &= B_{1,1} + B_{1,4} = A_0 + 3(A_2+B_2) + 3(A_1+B_1) \\ \beta_{10,10} &= B_{7,7} + B_{7,10} = A'_0 + 3(A'_2+B'_2) + 3(A'_1+B'_1) \end{aligned}$$

VI.2.3c Calcul des fréquences Raman

Dans le chapitre précédent nous avons vu que, seuls 3 modes sont actifs en Raman (A_g , E_{1g} et E_{2g}). Connaissant la matrice dynamique en centre de zone, il est possible d'établir l'expression littérale des 3 fréquences ainsi que leur valeur numérique à l'aide du modèle d'interaction du type de Buckingham.

(i) expression littérale des fréquences Raman

Pour établir ces expressions on utilise l'équation aux fréquences mises sous forme matricielle VI-1-16 dans le cas où $\vec{q} = 0$

$$\omega^2(\vec{q}=0) m U(\vec{q}=0) = B(\vec{q}=0) U(\vec{q}=0) \quad (\text{VI-2-10})$$

- Dans le cas du mode A_g (VI-2-10) devient :

$$\omega^2(A_g) = 1/I_z \cdot B_{zz}^{rr}(\vec{q}=0, \kappa\kappa') \quad (\text{VI-2-11a})$$

avec
$$B_{zz}^{rr}(\vec{q}=0, \kappa\kappa') = \sum_{l'} \phi_{zz}^{rr}(0\kappa, l'\kappa') \quad (\text{VI-2-11b})$$

de (VI-2-11a et b) on tire la valeur de $\omega^2(A_g)$:

$$\omega^2(A_g) = 1/I_z \left[\sum_{l'} \phi_{zz}^{rr} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ 1 & l' \end{pmatrix} + \sum_{l'} \phi_{zz}^{rr} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \right] \quad (\text{VI-2-11c})$$

tout calcul fait, on obtient l'expression :

$$\omega^2(A_g) = 1/I_z [C'_0 + 6(C'_1 + C'_2)] \quad (\text{VI-2-11d})$$

- Pour le mode E_{1g} VI-2-10 devient :

$$\omega^2(E_{1g}) = 1/I_x \left[\sum_{1'} \phi_{xx}^{rr} \begin{pmatrix} 0 & 1' \\ 1 & 1' \end{pmatrix} + \sum_{1'} \phi_{xx}^{rr} \begin{pmatrix} 0 & 1' \\ 1 & 2' \end{pmatrix} \right] \quad (\text{VI-2-12a})$$

ce qui conduit à l'expression :

$$\omega^2(E_{1g}) = 1/I_x \left[A_0' + 3(A_1' + B_1') + 3(A_2' + B_2') \right] \quad (\text{VI-2-12b})$$

- Dans le cas du mode E_{2g} l'équation aux fréquences (VI-2-10) conduit successivement aux expressions :

$$\omega^2(E_{2g}) = \frac{1}{M} \left[\sum_{1'} \phi_{xx}^{tt} \begin{pmatrix} 0 & 1' \\ 1 & 1' \end{pmatrix} - \sum_{1'} \phi_{xx}^{tt} \begin{pmatrix} 0 & 1' \\ 1 & 2' \end{pmatrix} \right] \quad (\text{VI-2-13a})$$

et

$$\omega^2(E_{2g}) = \frac{1}{M} \left[A_0 + 3(A_2 + B_2) - 3(A_1 + B_1) \right] \quad (\text{VI-2-13b})$$

En utilisant l'invariance de l'énergie potentielle par une translation (VI-1-12a) on exprime l'élément A_0 du coefficient singulier en fonction des éléments des autres tenseurs :

$$A_0 + 3(A_2 + B_2) + 3(A_1 + B_1) = 0 \quad (\text{VI-2-13c})$$

ce qui réduit VI-2-13b à l'expression :

$$\omega^2(E_{2g}) = -6/M (A_1 + B_1) \quad (\text{VI-2-13d})$$

(ii) Valeurs numériques des fréquences Raman

Le jeu de paramètres présenté dans le tableau VI-1 conduit aux valeurs théoriques du tableau (VI-9). Ces valeurs ont été obtenues en prenant les paramètres de la maille mesurés à 295 K. Elles doivent donc être comparées avec les fréquences expérimentales relevées à cette même température :

T = 295 K	fréquences théoriques (cm^{-1})	fréquences expérimentales (cm^{-1})
Ag	61.0	65.5
E_{1g}	60.2	75.2
E_{2g}	40.0	46.2

Tableau VI-9

On note à la vue du tableau (VI-9) un léger désaccord entre valeurs calculées et mesures expérimentales pour les 3 modes Raman. La mauvaise concordance des résultats obtenus peut être attribuée à l'anharmonicité de certains modes, à une absence d'affinement du potentiel, ainsi qu'à la mauvaise connaissance des interactions N-N.

VI.2.3d Décomposition des matrices $T(\vec{q}, R_m)$ en représentations irréductibles en bord de zone

Au point noté Δ de coordonnées $(0,0,\pi/c)$, le groupe du vecteur d'onde est identique au groupe du cristal C_{6h}^2 .

Les matrices $T(\Delta, R_m)$ se décomposent en 3 représentations irréductibles données dans le tableau VI-10. D'après I-23 la décomposition se présente sous la forme :

$$2 \Delta_1 + 2 \Delta_2 + 2 \Delta_3 \quad (VI-2-14)$$

ce qui nous donne 2 modes Δ_1 (idem pour Δ_2 et Δ_3) dégénérés auxquels correspondent 4 vecteurs propres. Ces vecteurs propres sont répertoriés dans le tableau VI-11 ainsi que les projecteurs de chaque mode obtenu à partir de VI-1-24. Ils nous permettent de diagonaliser la matrice dynamique sous forme de 3 blocs irréductibles de dimension 4×4 , conformément à la théorie.

$$B(\Delta) = \left[\begin{array}{ccccccc} \beta_{1,1}^I & \cdot & \cdot & \beta_{1,4}^I & & & \\ \cdot & \beta_{1,1}^I & -\beta_{1,4}^I & \cdot & & & \\ \cdot & -\beta_{1,4}^I & \beta_{3,3}^I & \cdot & & & \\ \beta_{1,4}^I & \cdot & \cdot & \beta_{3,3}^I & & & \\ & & & & \beta_{5,5}^I & \cdot & \cdot & \beta_{5,8}^I \\ & & & & \cdot & \beta_{5,5}^I & -\beta_{5,8}^I & \cdot \\ & & & & \cdot & -\beta_{5,8}^{I*} & \beta_{7,7}^I & \cdot \\ & & & & \beta_{5,8}^{I*} & \cdot & \cdot & \beta_{7,7}^I \\ & & & & & & & & \beta_{5,5}^I & \cdot & \cdot & -\beta_{5,8}^{I*} \\ & & & & & & & & \cdot & \beta_{5,5}^I & \beta_{5,8}^{I*} & \cdot \\ & & & & & & & & \cdot & \beta_{5,8}^I & \beta_{7,7}^I & \cdot \\ & & & & & & & & -\beta_{5,8}^I & \cdot & \cdot & \beta_{7,7}^I \end{array} \right]$$

Avec :

$$\begin{aligned} \beta_{1,1}^I &= \beta_{3,3}^I &= C_0 + 6C_2 \\ \beta_{1,4}^I &= -\beta_{3,12}^I &= -6 c_1 \\ \beta_{3,3}^I &= \beta_{9,9}^I &= C_0 + 6 C_2' \\ \beta_{5,5}^I &= \beta_{1,1}^I &= A_0 + 3(A_2 + B_2) \\ \beta_{5,8}^I &= -\beta_{1,10}^I - i \beta_{1,11}^I &= -2(a_1 + b_1) + 3i(g_1 - d_1) \\ \beta_{7,7}^I &= \beta_{7,7}^I &= A_0' + 3(A_2' + B_2') \end{aligned}$$



Δ_j	R^i	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	I	S_3^2	S_6^5	σ_z	S_6	S_3			
Δ_1		1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1		
		0	1	0	-1	0	+1	0	-1	0	1	0	1	0	-1	0
Δ_2		1	0	ω	0	-1	0	ω^*	0	0	1	0	0	ω^*		
		0	1	0	- ω	0	1	0	- ω	0	ω^*	0	1	0	- ω	0
Δ_3		1	0	- ω^*	0	1	0	- ω	0	0	1	0	0	1	0	- ω
		0	1	0	ω^*	0	-1	0	0	ω^*	0	0	0	-1	0	0
$X(\Delta, R_m^i)$		12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			

Tableau VI-10

Table des représentations irréductibles des matrices $T(\Delta, R_m^i)$
en bord de zone suivant l'axe \vec{c}

PROJECTEURS						VECTEURS PROPRES				
$P_{11}(\Delta_1) = 1/6$	
	
	.	.	3	.	.	3	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$.	.

	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$.	.
	.	.	-3	.	.	3	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$.	.
-----						
.						
.						
.						.	3	.	3	
.						
.						
.						.	-3	.	3	
$P_{11}(\Delta_2) = 1/6$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$.	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$.	.	
	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.	
	
	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$.	.	
	$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3}{2}$.	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3}{2}$.	.	
	
	-----						$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$.	.
	.						$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.

	.						$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	.
.						$\frac{3i}{2}$	$-\frac{3}{2}$.	.	
$P_{11}(\Delta_3) = 1/6$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	.	
	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	$-\frac{3i}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.	
	
	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	.	
	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.	
	
	-----						$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	.
	.						$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.

	.						$\frac{3}{2}$	$-\frac{3i}{2}$.	.
.						$\frac{3i}{2}$	$\frac{3}{2}$.	.	

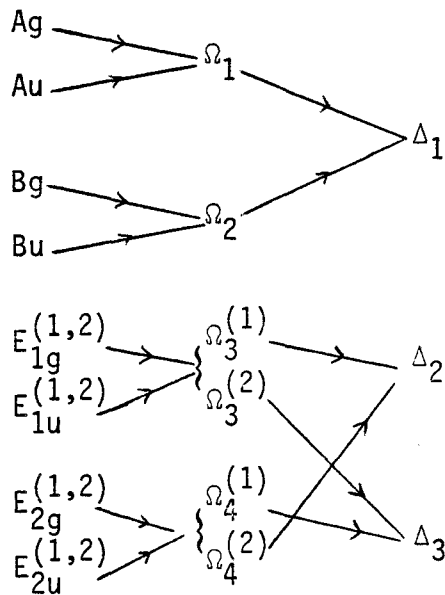
Tableau VI-11



Connaissant la décomposition en représentations irréductibles de la représentation des matrices $T(\vec{q}, R_m)$ en plusieurs points de l'axe \vec{c} , il est donc possible d'étudier la compatibilité entre les différents modes suivant cet axe.

VI.2.3e Règles de compatibilité suivant l'axe \vec{c}

Les règles de compatibilité existant entre différents modes sont résumés dans le diagramme suivant :



$$\Gamma = (0,0,0)$$

$$\Omega = (0, 0, \frac{2\pi n}{c})$$

$$\Delta = (0,0, \frac{\pi}{c})$$

Elles permettent de prévoir les phénomènes "d'anti-crossing" entre certains modes, confirmant ainsi l'allure des courbes de dispersion.

Les points Γ, Ω, Δ sont reportés sur la figure VI-2.

VI.2.3f Calcul numérique des éléments de la matrice dynamique - courbes de dispersion

Les courbes de dispersion, obtenues numériquement après diagonalisation de $B(\vec{q})$ et compte-tenu des valeurs des coefficients de couplage ont été tracées suivant les trois directions principales, pour des composés hydrogénés et deutériés et différents jeux de paramètres du potentiel.

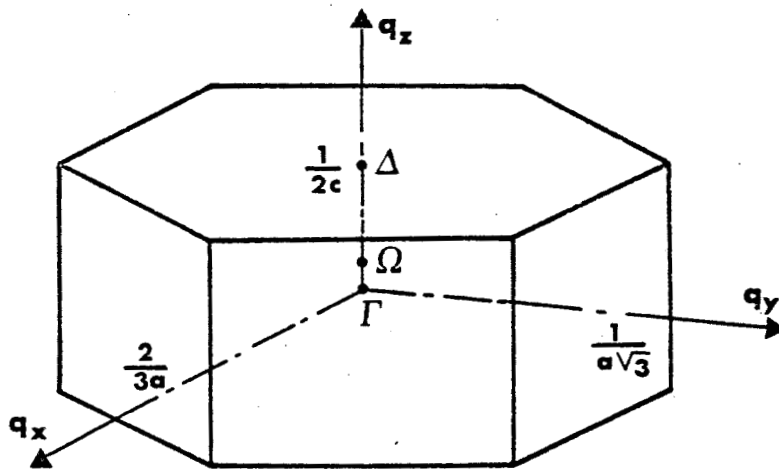


Figure VI-2 : Représentation de la zone de Brillouin de TEDA



(i) Courbes de dispersion suivant l'axe \vec{c}^*

Le calcul des fréquences reportées sur la figure suivante a été effectué avec les paramètres du tableau VI-1.

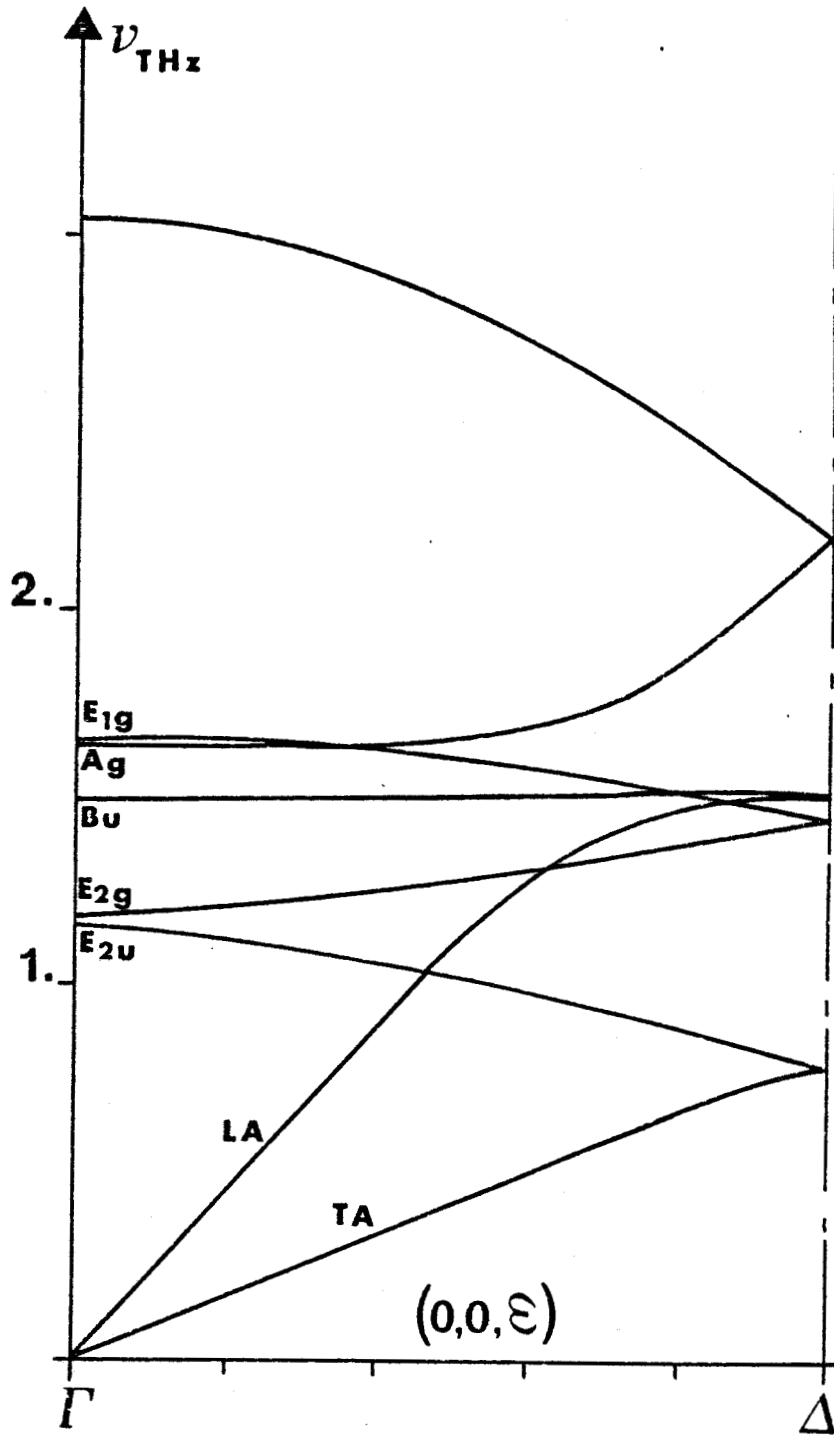


Figure VI-3 : Allure des courbes de dispersion théoriques.

Si on assimile les vibrations des plans perpendiculaires à l'axe \vec{c} situés en $0, \pm \frac{1}{2}c, \pm \frac{3}{2}c, \dots$ suivant cette direction, à celles d'une chaîne linéaire, la périodicité du réseau suivant la direction \vec{c} est modifiée. Il nous est donc permis d'étudier ces vibrations dans un réseau réciproque de périodicité 2 fois celle du réseau arrangé en zones de Brillouin. De ce fait, la zone de Brillouin peut être dépliée en une zone double, appelée zone de Jones. L'allure des courbes de dispersion dans cette zone est représentée figure VI-4.

ii) Courbes de dispersion suivant \vec{a}^* et $\vec{a}^* + \vec{b}^*$

L'allure de ces courbes est donnée en annexes 6 et 7.

iii) Constantes élastiques suivant l'axe \vec{c}

Lorsque $|\vec{q}|$ tend vers 0, la longueur d'onde devient très grande et le milieu peut être considéré comme un milieu élastique continu. La vitesse de propagation est alors identique à celles des ondes acoustiques dans le milieu.

Dans le cas d'un milieu continu homogène, la théorie de l'élasticité permet d'écrire :

$$\rho \ddot{u}_i = \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (\text{VI-2-15})$$

u_i étant le déplacement d'un point du milieu

ρ la masse volumique

C_{ijkl} un tenseur symétrique

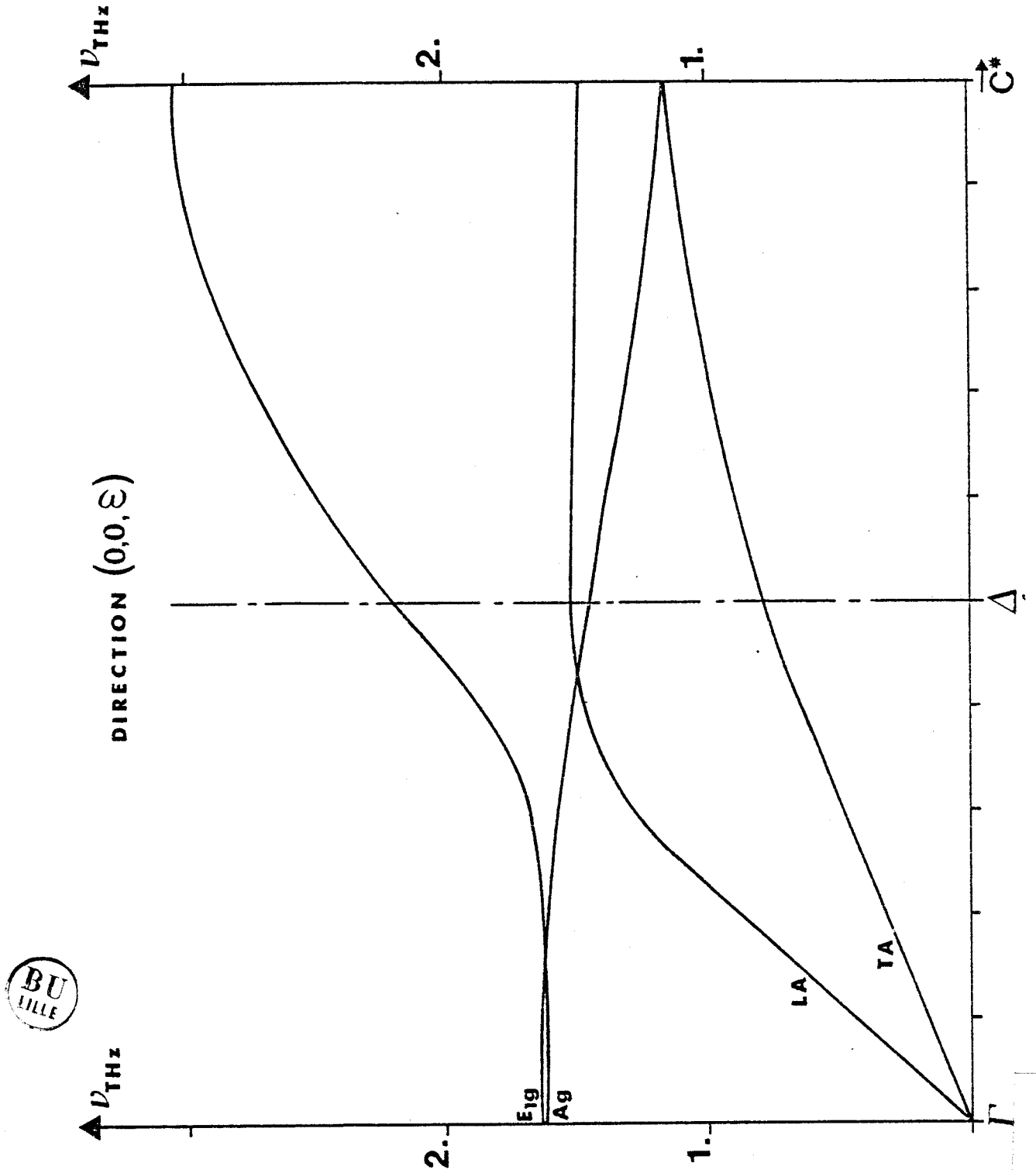
On définit la matrice élastique E dont les éléments $E_{\alpha\beta}$ sont tels que :

$$E_{ik} = \frac{1}{\rho} \sum_{j,l} C_{ijkl} q_j q_l \quad (\text{VI-2-16})$$

où q_j et q_l sont les composantes du vecteur d'onde.

Pour le cristal de TEDA dont la symétrie est 6/m, le tenseur des constantes élastiques a la forme suivante :

Figure VI-4 : Représentation des courbes de dispersion théoriques dans la zone de Jones.



$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

les éléments de ce tenseur étant les constantes de Voigt.

Pour des valeurs de \vec{q} très faibles, les matrices élastique et dynamique sont les mêmes. La matrice élastique s'écrivant sous la forme :

$$\frac{1}{\rho} \begin{pmatrix} C_{11} q_x^2 + C_{66} q_y^2 + C_{44} q_z^2 & q_x q_y (C_{12} + C_{66}) & q_x q_z (C_{13} + C_{44}) \\ q_x q_z (C_{12} + C_{66}) & C_{66} q_x^2 + C_{11} q_y^2 + C_{44} q_z^2 & q_y q_z (C_{13} + C_{44}) \\ q_x q_z (C_{13} + C_{44}) & q_y q_z (C_{13} + C_{44}) & C_{44} (q_x^2 + q_y^2) + C_{33} q_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{VI-2-17})$$

Il vient les relations suivantes :

$$\frac{1}{\rho} (C_{11} q_x^2 + C_{66} q_y^2 + C_{44} q_z^2) = \lim_{q \rightarrow 0} -3 (A_1 + B_1) / M \quad (\text{VI-2-18a})$$

$$\frac{1}{\rho} [C_{44} (q_x^2 + q_y^2) + C_{33} q_z^2] = \lim_{q \rightarrow 0} [-6 C_1 / M] \quad (\text{VI-2-18b})$$

Suivant l'axe c les relations (VI-2-18a et b) deviennent :

$$v_{T(001)}^2 = \frac{C_{44}}{\rho} = - \frac{3c^2}{4\pi^2 M} (A_1 + B_1) \quad (\text{VI-2-19a})$$

$$v_{L(001)}^2 = \frac{C_{33}}{\rho} = - \frac{6c^2}{4\pi^2 M} C_1 \quad (\text{VI-2-19b})$$

où $v_{T(001)}^2$ et $v_{L(001)}^2$ sont les carrés des vitesses de propagation transversale et longitudinale dans la direction (001), déterminées à partir des pentes à l'origine des modes acoustiques. Elles peuvent donc être obtenues expérimentalement ou à partir du modèle théorique, sur le tracé des courbes de dispersion.

En utilisant le jeu de paramètres (VI-1) on obtient les valeurs théoriques suivantes :

	Vitesse (m/s)	C_{ij} (Nm ⁻²)
LA ₀₀₁	$V_{L001} = 4284$	$C_{33} = 2.2 \cdot 10^{10}$
TA ₀₀₁	$V_{T001} = 1630$	$C_{44} = 0.32 \cdot 10^{10}$

Tableau VI-12

VI-3 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE THEORIQUE

On remarque que l'allure globale des courbes de dispersion obtenues par le calcul numérique est restituée par les courbes expérimentales tracées à température ambiante.

VI.3.1. Comparaison des courbes de dispersion des phonons acoustiques

Ces courbes ont été tracées théoriquement suivant les directions \vec{c}^* et \vec{a}^* avec le jeu de paramètres (définissant le potentiel) présenté dans le tableau VI-1. La comparaison entre les vitesses acoustiques expérimentales et théoriques est résumée dans le tableau VI-13.

	valeurs expérimentales	valeurs théoriques
$V_L(001)$	4000 m/s	4284 m/s
$V_T(001)$	1800 m/s	1630 m/s
$V_L(100)$	3195 m/s	3195 m/s
$V_T(100)$	1710 m/s	1705 m/s

Tableau VI-13

Suivant la direction (100), on notera le parfait accord entre les mesures expérimentales et les calculs numériques. Dans l'ensemble les paramètres de Reynolds semblent bien adaptés pour décrire les mouvements de translation en bloc des molécules.

Les valeurs expérimentales des constantes élastiques conduisent aux éléments des coefficients de couplage (relations VI-2-19a et b) et permettront ainsi de décrire le potentiel d'une manière plus précise.

VI.3.4. Comparaison des courbes de dispersion de phonons optiques

On remarque que le modèle restitue mal le phénomène "d'anti-crossing" pour la symétrie Ω_4 , dans la mesure où les calculs le prévoient au voisinage du centre de zone alors que les mesures le situent en (0,0,0.35). Les glissements en fréquence des branches peuvent être interprétés au même titre que les différences enregistrées sur les modes Raman. Toutefois on notera des écarts plus sensibles sur les branches optiques que sur les branches acoustiques. Ce phénomène peut être expliqué par l'anharmonicité des différents modes. On remarque que ce sont les symétries associées aux mouvements de libration qui présentent ce caractère d'une manière accentuée.

Les modes de centre de zone et de bord de zone peuvent s'écrire en fonction des éléments des coefficients de couplage. De telles relations ont été données dans le chapitre précédent pour les modes actifs en Raman (VI-2-11, 12, 13). Elles permettent de déterminer le potentiel et d'ajuster les courbes de dispersion théoriques par rapport à celles obtenues expérimentalement.

VI-4 AJUSTEMENT DES COURBES DE DISPERSION

En un point Ω quelconque de la direction \vec{c}^* la matrice dynamique se diagonalise sous forme de blocs de dimension 2. Nous pouvons donc, pour chaque bloc, résoudre littéralement l'équation aux valeurs propres. On relie ainsi les fréquences aux éléments des tenseurs $\Phi(I,II)$ et $\Phi(I,I)$. Par continuité on obtient des relations plus simples en bord de zone. Ces données cumulées avec celles obtenues en centre de zone, nous permettent d'ajuster les courbes deux par deux ; elles sont représentées figure VI-4.

En comparant les courbes théoriques et expérimentales (à $T = 295$ K) on note un très bon accord à l'exception de la branche de symétrie E_{1g} en centre de zone.

En toute rigueur les paramètres A, B et C devraient être affinés à partir des valeurs des coefficients de couplage et vérifier la relation $\frac{\partial V(\langle k, \langle' k' \rangle)}{\partial R} (R_0 x-y) = 0$ pour toutes les paires (X,Y) d'atomes appartenant à deux molécules voisines. Ce travail est envisagé ainsi qu'une prochaine expérience de diffusion neutronique (sur le réacteur Orphée au L.L.B.) à l'approche de T_c .

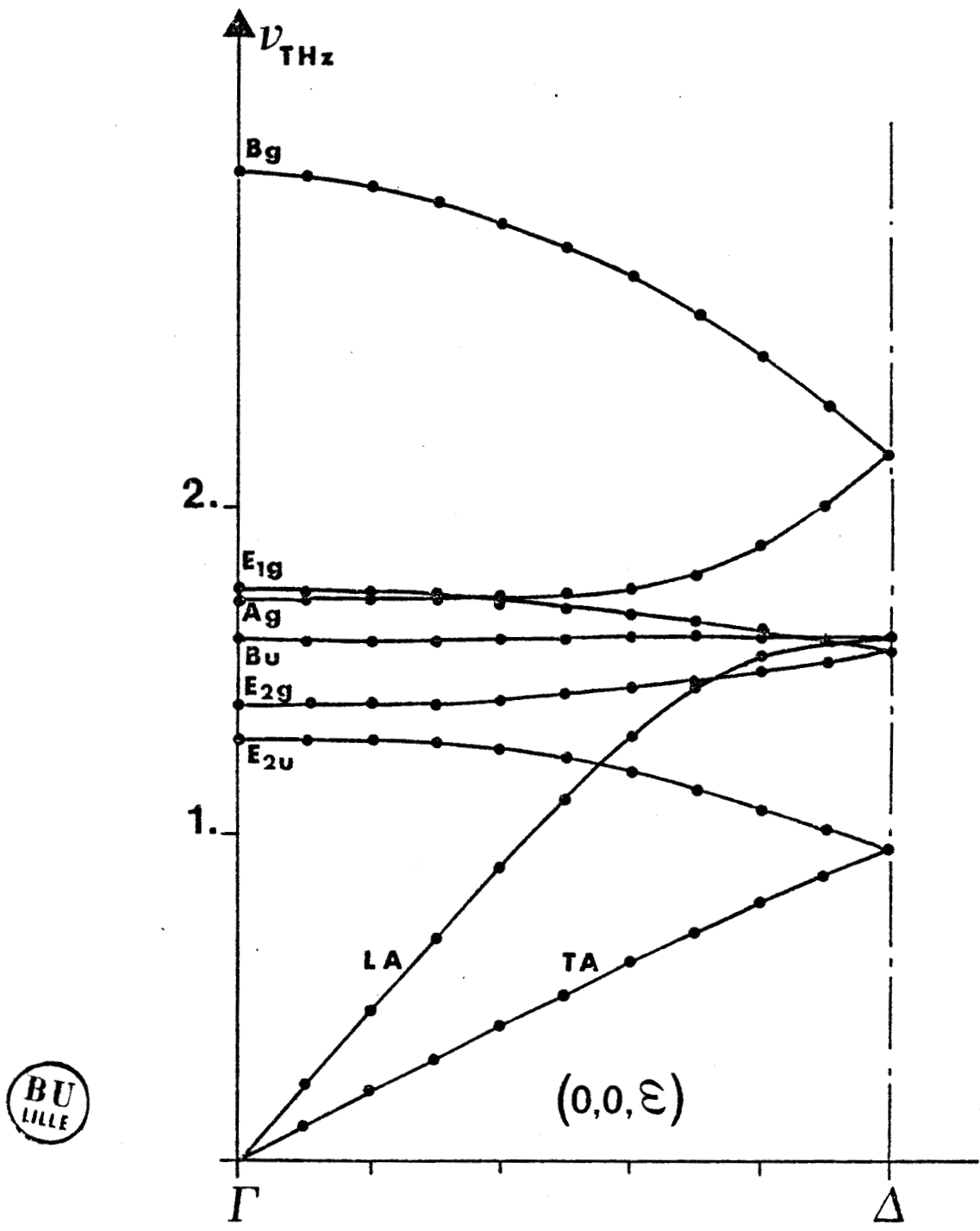


Figure VI-5 : Ajustement des courbes de dispersion théoriques.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B

- [1] G.W. Smith, J. Chem. Phys., 43, 4325 (1965).
- [2] J.L. Sauvajol, J. Phys. C., 13, L927 (1980).
- [3] J.L. Sauvajol, J. of Raman Spect., 13, N° 3, (1982).
- [4] P.A. Reynolds, Mol. Phys., 28, N° 3, 633-652 (1974).
- [5] H. Poulet et J.P. Mathieu, Spectre de vibration et de symétrie des cristaux, Gordon et Breach, Paris (1970).
- [6] P.A. Reynolds, J. Chem. Phys., 59, N° 6, (1973).
- [7] J. Kalus, J. chimie physique, 82, N° 2/3, (1985).
- [8] P. Ranson, R. Ouillon, B. Halac et S. Califano, J. chimie physique, 82, N° 43 (1985).
- [9] R.G. Della Vallee, P.F. Fracassi, R. Righini et S. Califano, Chemical Physics, 74, (1983).
- [10] J. Lefebvre, Thèse d'Etat, Lille I (1976).
- [11] M.J. Cooper et R. Nathans, Acta Cryst., 23, 357 (1967).
- [12] G. Venkataraman et V.C. Sahni, Rev. Mod. Phys., 42, 409 (1970).

CHAPITRE 7

CONCLUSION

L'étude de la triéthylène diamine a été abordée dans ses différentes phases et dans ses divers aspects statiques et dynamiques à l'aide de différentes techniques expérimentales. Dans la plupart des cas, des modèles théoriques définis nous ont permis de rendre compte des valeurs et des évolutions des paramètres ainsi mesurés. Le point le plus original de cette étude concerne la mesure des courbes de dispersion et leurs variations avec la température. Nous avons pu ainsi montrer clairement que les modes de libration mettant en jeu des mouvements de grande amplitude autour de l'axe C_3 moléculaire étaient les plus anharmoniques, le couplage avec l'activation du désordre uniaxial étant évident au regard de la variation non classique des largeurs de ces modes avec la température. La présence de ce désordre a été aussi précisé au travers de l'évolution des largeurs des autres modes de libration. On notera la bonne fiabilité des résultats de diffusion cohérente neutronique et de diffusion Raman en ce qui concerne l'ensemble de cette étude. Nous pensons que les différents objectifs de ce travail ont été atteints, la transition du 1er ordre destructive à $T_c = 351$ K, nous empêchant de mesurer continuellement l'évolution des paramètres qui régissent la transition de phase et nous interdisant la mesure des courbes de dispersion de la phase haute température. Ce travail constitue une étude relativement complète de la dynamique d'un cristal moléculaire "anharmonique" et de l'approche d'une transition ordre-désordre du 1er ordre à partir de la phase de plus basse symétrie.

ANNEXE 1

Le développement du potentiel jusqu'à l'ordre 4 impose la forme suivante du glissement en fréquence (J. Kalus)

$$\Delta(\vec{q}_j, \omega) \approx \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$$

$$\text{avec } \Delta_2(\vec{q}_j, \omega) = \frac{36}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2} \frac{(2n(\vec{q}_2 j_2) + 1)}{\omega(\vec{q}_1 j_1)} .$$

$$V_3(\vec{q}_j, -\vec{q}_j, -\vec{q}_1 j_1) V_3(\vec{q}_1 j_1, -\vec{q}_2 j_2, \vec{q}_2 j_2)$$

$$\Delta_3(\vec{q}_j, \omega) = - \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2} |V_3(q_j, q_1 j_1, q_2 j_2)|^2 \left\{ \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + \omega)} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{\omega_1 + \omega_2 - \omega} + \frac{n_2 - n_1}{\omega_1 - \omega_2 + \omega} + \frac{n_2 - n_1}{\omega_1 - \omega_2 - \omega} \right\}$$

$$\Delta_4(\vec{q}_j, \omega) = \frac{12}{\hbar} \sum_{\vec{q}_1 j_1} V_4(\vec{q}_j, -\vec{q}_j, \vec{q}_1 j_1, -\vec{q}_1 j_1) (2n_1 + 1)$$

ANNEXE 2

Soit $V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$ le potentiel entre les atomes κ et κ' appartenant respectivement aux molécules κ et κ' . Le potentiel entre les deux molécules κ et κ' s'écrit :

$$V(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$$

En faisant un développement limité au second ordre (dans le cadre de l'approximation harmonique) celui-ci s'écrit :

$$V(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')_0 + \sum_{\kappa, \kappa'} V'(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')_0 \times \Delta R^2 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa'} V''(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')_0 \times (\Delta R^2)^2$$

où V' et V'' sont les dérivées premières et secondes par rapport à R^2 du potentiel $V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$ pris dans sa position d'équilibre.

$$\Delta R^2 = |\vec{R} - \vec{R}_0|^2, \vec{R}_0 \text{ étant la distance à l'équilibre entre les atomes } (\kappa'\kappa') \text{ et } (\kappa\kappa).$$

Les coefficients de couplage étant les dérivées secondes de l'énergie potentielle dans la configuration d'équilibre, ils sont définis par :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{tt}(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} \frac{\partial^2 V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')}{\partial u_{\alpha}^t(\kappa) \partial u_{\beta}^t(\kappa')} = -2 \sum_{\kappa, \kappa'} S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{tr}(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} \frac{\partial^2 V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')}{\partial u_{\alpha}^t(\kappa) \partial u_{\beta}^r(\kappa')} = -2 \sum_{\kappa, \kappa'} \sum_{\gamma, \delta} S_{\alpha\gamma}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') \epsilon_{\gamma\beta\delta} X_{\delta}(k')$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{rt}(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} \frac{\partial^2 V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')}{\partial u_{\alpha}^r(\kappa) \partial u_{\beta}^t(\kappa')} = 2 \sum_{\kappa, \kappa'} \sum_{\gamma, \delta} \epsilon_{\alpha\gamma\beta} X_{\delta}(k) S_{\gamma\beta}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{rr}(\kappa, \kappa') = \sum_{\kappa, \kappa'} \frac{\partial^2 V(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')}{\partial u_{\alpha}^r(\kappa) \partial u_{\beta}^r(\kappa')} = 2 \sum_{\kappa, \kappa'} \sum_{\gamma, \delta} \sum_{\eta, \varphi} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} X_{\delta}(k) S_{\gamma\eta}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') \epsilon_{\eta\beta\varphi} X_{\varphi}(k')$$

avec $S_{\alpha\beta}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') = V'(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') \delta_{\alpha\beta} + 2V''(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') R_{0\alpha}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa') R_{0\beta}(\kappa\kappa, \kappa'\kappa')$

ANNEXE 3

Coefficients de couplage entre
molécules premières voisines

On présente le tenseur $\left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} \right)$ sous la forme suivante :

$$\phi^{tt} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_1 + 2D_1\sqrt{3} + 3B_1) & \frac{1}{4} (-A_1\sqrt{3} - 2D_1 + B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E_1 - F_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-A_1\sqrt{3} - 2D_1 + B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_1 - 2D_1\sqrt{3} + B_1) & \frac{1}{2} (E_1\sqrt{3} - F_1) \\ \frac{1}{2} (-E_1 - F_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1\sqrt{3} - F_1) & C_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{tr} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (a_1 + g_1\sqrt{3} + d_1\sqrt{3} + 3b_1) & \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} - 3g_1 + d_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1 - f_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} + g_1 - 3d_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3a_1 - g_1\sqrt{3} - d_1\sqrt{3} + b_1) & \frac{1}{2} (e_1\sqrt{3} - f_1) \\ \frac{1}{2} (-h_1 - i_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (h_1\sqrt{3} - i_1) & c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rt} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (-a_1 - d_1\sqrt{3} - g_1\sqrt{3} - 3b_1) & \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} + 3d_1 - g_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (h_1 + i_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} - d_1 + 3g_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 + d_1\sqrt{3} + g_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (-h_1\sqrt{3} + i_1) \\ \frac{1}{2} (e_1 + f_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1\sqrt{3} + f_1) & -c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rr} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A'_1 + 2D'_1\sqrt{3} + 3B'_1) & \frac{1}{4} (-A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 + B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E'_1 - F'_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 + B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A'_1 - 2D'_1\sqrt{3} + B'_1) & \frac{1}{2} (E'_1\sqrt{3} - F'_1) \\ \frac{1}{2} (-E'_1 - F'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E'_1\sqrt{3} - F'_1) & C'_1 \end{pmatrix}$$



De même, on écrit le tenseur $(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II})$ sous forme de blocs :

$$\phi^{tt}(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_1 - 2D_1\sqrt{3} + 3B_1) & \frac{1}{4} (A_1\sqrt{3} - 2D_1 - B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E_1 + F_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (A_1\sqrt{3} - 2D_1 - B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_1 + 2D_1\sqrt{3} + B_1) & \frac{1}{2} (-E_1\sqrt{3} - F_1) \\ \frac{1}{2} (-E_1 + F_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E_1\sqrt{3} - F_1) & C_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{tr}(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (a_1 - g_1\sqrt{3} - d_1\sqrt{3} + 3b_1) & \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} - 3g_1 + d_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1 + f_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} + g_1 - 3d_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3a_1 + g_1\sqrt{3} + d_1\sqrt{3} + b_1) & \frac{1}{2} (-e_1\sqrt{3} - f_1) \\ \frac{1}{2} (-h_1 + i_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-h_1\sqrt{3} - i_1) & c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rt}(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (-a_1 + d_1\sqrt{3} + g_1\sqrt{3} - 3b_1) & \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} + 3d_1 - g_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (h_1 - i_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} - d_1 + 3g_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 - d_1\sqrt{3} - g_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (h_1\sqrt{3} + i_1) \\ \frac{1}{2} (e_1 - f_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (e_1\sqrt{3} + f_1) & -c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rr}(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A'_1 - 2D'_1\sqrt{3} + 3B'_1) & \frac{1}{4} (A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 - B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E'_1 + F'_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 - B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A'_1 + 2D'_1\sqrt{3} + B'_1) & \frac{1}{2} (-E'_1\sqrt{3} - F'_1) \\ \frac{1}{2} (-E'_1 + F'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E'_1\sqrt{3} - F'_1) & C'_1 \end{pmatrix}$$

Tenseur $(\overset{\circ\circ\circ}{I} / \overset{\circ\circ\circ}{II})$:

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_1 & D_1 & -E_1 & -a_1 & -d_1 & e_1 \\ D_1 & B_1 & -F_1 & -g_1 & -b_1 & f_1 \\ -E_1 & -F_1 & C_1 & h_1 & i_1 & -c_1 \\ \hline a_1 & -g_1 & h_1 & A'_1 & D'_1 & -E'_1 \\ d_1 & -b_1 & i_1 & D'_1 & B'_1 & -F'_1 \\ -e_1 & -f_1 & c_1 & -E'_1 & -F'_1 & C'_1 \end{array} \right]$$

Tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}})$:

$$\phi^{\text{tt}}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_1 + 2D_1\sqrt{3} + 3B_1) & \frac{1}{4} (-A_1\sqrt{3} - 2D_1 + B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1 + F_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-A_1\sqrt{3} - 2D_1 + B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_1 - 2D_1\sqrt{3} + B_1) & \frac{1}{2} (-E_1\sqrt{3} + F_1) \\ \frac{1}{2} (+E_1 + F_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-E_1\sqrt{3} + F_1) & C_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\text{tr}}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (-a_1 - g_1\sqrt{3} - d_1\sqrt{3} - 3b_1) & \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} + 3g_1 - d_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1 - f_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} - g_1 + 3d_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 + g_1\sqrt{3} - d_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (e_1\sqrt{3} - f_1) \\ \frac{1}{2} (-h_1 - i_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (h_1\sqrt{3} - i_1) & -c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\text{rt}}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (a_1 + d_1\sqrt{3} + g_1\sqrt{3} + 3b_1) & \frac{1}{4} (-3a_1 + d_1\sqrt{3} + g_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (-h_1 - i_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} + d_1 - 3g_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 + d_1\sqrt{3} + g_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (h_1\sqrt{3} - i_1) \\ \frac{1}{2} (e_1 + f_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1\sqrt{3} + f_1) & c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\text{rr}}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\circ\circ\circ}{\text{II}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_1' + 2D_1'\sqrt{3} + 3B_1') & \frac{1}{4} (-A_1'\sqrt{3} - 2D_1' + B_1'\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1' + F_1'\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-A_1'\sqrt{3} - 2D_1' + B_1'\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_1' - 2D_1'\sqrt{3} + B_1') & \frac{1}{2} (-E_1'\sqrt{3} + F_1') \\ \frac{1}{2} (E_1' + F_1'\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1'\sqrt{3} + F_1') & C_1' \end{pmatrix}$$



Tenseur $\left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\bar{1}}{\text{II}} \right)$:

$$\phi^{tt} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\bar{1}}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_1 - 2D_1\sqrt{3} + 3B_1) & \frac{1}{4} (A_1\sqrt{3} - 2D_1 - B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1 - F_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (A_1\sqrt{3} - 2D_1 - B_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_1 + 2D_1\sqrt{3} + B_1) & \frac{1}{2} (E_1\sqrt{3} + F_1) \\ \frac{1}{2} (E_1 - F_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E_1\sqrt{3} + F_1) & C_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{tr} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\bar{1}}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (-a_1 + g_1\sqrt{3} + d_1\sqrt{3} - 3b_1) & \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} + 3g_1 - d_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1 + f_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} - g_1 + 3d_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 - g_1\sqrt{3} - d_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (-e_1\sqrt{3} - f_1) \\ \frac{1}{2} (-h_1 + i_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-h_1\sqrt{3} - i_1) & -c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rt} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\bar{1}}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (a_1 - d_1\sqrt{3} - g_1\sqrt{3} + 3b_1) & \frac{1}{4} (-a_1\sqrt{3} + 3d_1 - g_1 + b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-h_1 + i_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (a_1\sqrt{3} + d_1 - 3g_1 - b_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (-3a_1 - d_1\sqrt{3} - g_1\sqrt{3} - b_1) & \frac{1}{2} (-h_1\sqrt{3} - i_1) \\ \frac{1}{2} (e_2 - f_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_1\sqrt{3} - f_1) & c_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rr} \left(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{\bar{1}\circ\bar{1}}{\text{II}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A'_1 - 2D'_1\sqrt{3} + 3B'_1) & \frac{1}{4} (A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 - B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E'_1 - F'_1\sqrt{3}) \\ \frac{1}{4} (A'_1\sqrt{3} - 2D'_1 - B'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A'_1 + 2D'_1\sqrt{3} + B'_1) & \frac{1}{2} (E'_1\sqrt{3} + F'_1) \\ \frac{1}{2} (E'_1 - F'_1\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (E'_1\sqrt{3} + F'_1) & C'_1 \end{pmatrix}$$

ANNEXE 4

Coefficients de couplage
entre molécules secondes voisines

Tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\bar{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\bar{I}})$:

$$\phi^{tt}(\overset{\circ\circ\circ}{\bar{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\bar{I}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_2 + 2D_2\sqrt{3} + 3B_2) & \frac{1}{4} (-A_2\sqrt{3} - 2D_2 + B_2\sqrt{3}) & 0 \\ \frac{1}{4} (-A_2\sqrt{3} - 2D_2 + B_2\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_2 - 2D_2\sqrt{3} + B_2) & 0 \\ 0 & 0 & C_2 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{tr}(\overset{\circ\circ\circ}{\bar{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\bar{I}}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2' - i_2'\sqrt{3}) \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} (h_2'\sqrt{3} - i_2') \\ \frac{1}{2} (-e_2' - f_2'\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (e_2'\sqrt{3} - f_2') & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rt}(\overset{\circ\circ\circ}{\bar{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\bar{I}}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2 - i_2\sqrt{3}) \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} (h_2\sqrt{3} - i_2) \\ \frac{1}{2} (-e_2 - f_2\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (e_2\sqrt{3} - f_2) & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{rr}(\overset{\circ\circ\circ}{\bar{I}} / \overset{\circ\bar{1}\circ}{\bar{I}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} (A_2' + D_2'\sqrt{3} + G_2'\sqrt{3} + 3B_2') & \frac{1}{4} (-A_2'\sqrt{3} - 3D_2' + G_2' + B_2'\sqrt{3}) & 0 \\ \frac{1}{4} (-A_2'\sqrt{3} + D_2' - 3G_2' + B_2'\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_2' - D_2'\sqrt{3} - G_2'\sqrt{3} + B_2') & 0 \\ 0 & 0 & C_2' \end{pmatrix}$$



Tenseur $\phi(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{11\circ}{\text{I}}) :$

$$\phi^{tt}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{11\circ}{\text{I}}) = \begin{matrix} \frac{1}{4} (A_2 - 2D_2\sqrt{3} + 3B_2) & \frac{1}{4} (A_2\sqrt{3} - 2D_2 - B_2\sqrt{3}) & 0 \\ \frac{1}{4} (A_2\sqrt{3} - 2D_2 - B_2\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_2 + 2D_2\sqrt{3} + B_2) & 0 \\ 0 & 0 & C_2 \end{matrix}$$

$$\phi^{tr}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{11\circ}{\text{I}}) = \begin{matrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2' + i_2'\sqrt{3}) \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2'\sqrt{3} - i_2') \\ \frac{1}{2} (-e_2' + f_2'\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_2'\sqrt{3} - f_2') & 0 \end{matrix}$$

$$\phi^{rt}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{11\circ}{\text{I}}) = \begin{matrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2 + i_2\sqrt{3}) \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} (-h_2\sqrt{3} - i_2) \\ \frac{1}{2} (-e_2 + f_2\sqrt{3}) & \frac{1}{2} (-e_2\sqrt{3} - f_2) & 0 \end{matrix}$$

$$\phi^{rr}(\overset{\circ\circ\circ}{\text{I}} / \overset{11\circ}{\text{I}}) = \begin{matrix} \frac{1}{4} (A_2' - D_2'\sqrt{3} - G_2'\sqrt{3} + 3B_2') & \frac{1}{4} (A_2'\sqrt{3} - 3D_2' + G_2' - B_2'\sqrt{3}) & 0 \\ \frac{1}{4} (A_2'\sqrt{3} + D_2' - 3G_2' - B_2'\sqrt{3}) & \frac{1}{4} (3A_2' + D_2'\sqrt{3} + G_2'\sqrt{3} + B_2') & 0 \\ 0 & 0 & C_2' \end{matrix}$$

Si la dynamique peut effectivement se limiter aux molécules secondes, les relations VI-1-12 et VI-1-13 dues à l'invariance de l'énergie potentielle pour une translation ou une rotation d'ensemble du cristal, entraînent pour les constantes de force :

$$A_0 + 3(A_1 + B_1) + 3(A_2 + B_2) = 0$$

$$C_0 + 6(C_1 + C_2) = 0$$

$$C_0' + 6(C_1' + C_2') = a (h_2'\sqrt{3} - 2i_2')$$

$$A_0' + 3(A_1' + B_1') + 3(A_2' + B_2') = \frac{c}{8} [(g_1 - b_1)(1 + \sqrt{3}) - 3(a_1 + d_1) + \sqrt{3}(d_1 - a_1)] + \frac{3}{4} a [(e_2' - h_2) \sqrt{3} + (i_2 - f_2')]$$

ANNEXE 5

Les matrices dynamiques suivant les directions $(\epsilon, \epsilon, 0)$ et $(\epsilon, 0, 0)$ présentent la même symétrie.

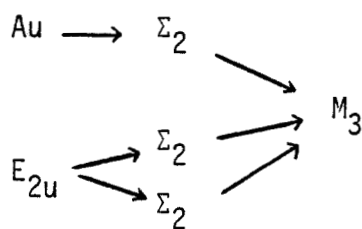
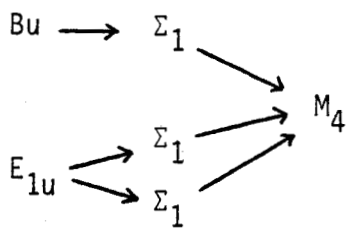
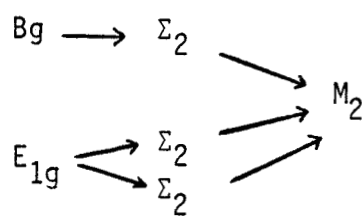
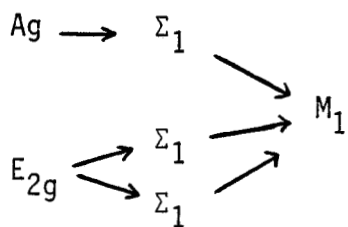
$B_{1,1}$	$B_{1,2}$.	$B_{1,4}$	$B_{1,5}$.		.	.	$B_{1,9}$.	.	$B_{1,12}$
$B_{1,2}$	$B_{2,2}$.	$B_{1,5}$	$B_{2,5}$.		.	.	$B_{2,9}$.	.	$B_{2,12}$
.	.	$B_{3,3}$.	.	$B_{3,6}$		$B_{3,7}$	$B_{3,8}$.	$B_{3,10}$	$B_{3,11}$.
$B_{1,4}^*$	$B_{1,5}^*$.	$B_{1,1}$	$B_{1,2}$.		.	.	$-B_{1,12}$.	.	$B_{1,9}^*$
$B_{1,5}^*$	$B_{2,5}^*$.	$B_{1,2}$	$B_{2,2}$.		.	.	$-B_{2,12}$.	.	$B_{2,9}^*$
.	.	$B_{-3,6}^*$.	.	$B_{3,3}$		$-B_{3,10}$	$-B_{3,11}$.	$B_{3,7}^*$	$B_{3,8}^*$.

.	.	$B_{3,7}^*$.	.	$-B_{3,10}^*$		$B_{7,7}$	$B_{7,8}$.	$B_{7,10}$	$B_{7,11}$.
.	.	$B_{3,8}^*$.	.	$-B_{3,11}^*$		$B_{7,8}^*$	$B_{8,8}$.	$B_{7,11}$	$B_{8,11}$.
$B_{1,9}^*$	$B_{2,9}^*$.	$-B_{1,12}^*$	$-B_{2,12}^*$.		.	.	$B_{9,9}$.	.	$B_{9,12}$
.	.	$B_{3,10}^*$.	.	$B_{3,7}$		$B_{7,10}^*$	$B_{7,11}^*$.	$B_{7,7}$	$B_{7,8}^*$.
.	.	$B_{3,11}^*$.	.	$B_{3,8}$		$B_{7,11}^*$	$B_{8,11}^*$.	$B_{7,8}$	$B_{8,8}$.
$B_{1,12}^*$	$B_{2,12}^*$.	$B_{1,9}$	$B_{2,9}$.		.	.	$B_{9,12}^*$.	.	$B_{9,9}$



ANNEXE 6

Compatibilité et courbes de dispersion
suivant la direction (1,0,0)



$$\vec{q} = \vec{0}$$

(Γ)

$$\vec{q} = \mu \vec{a}^*$$

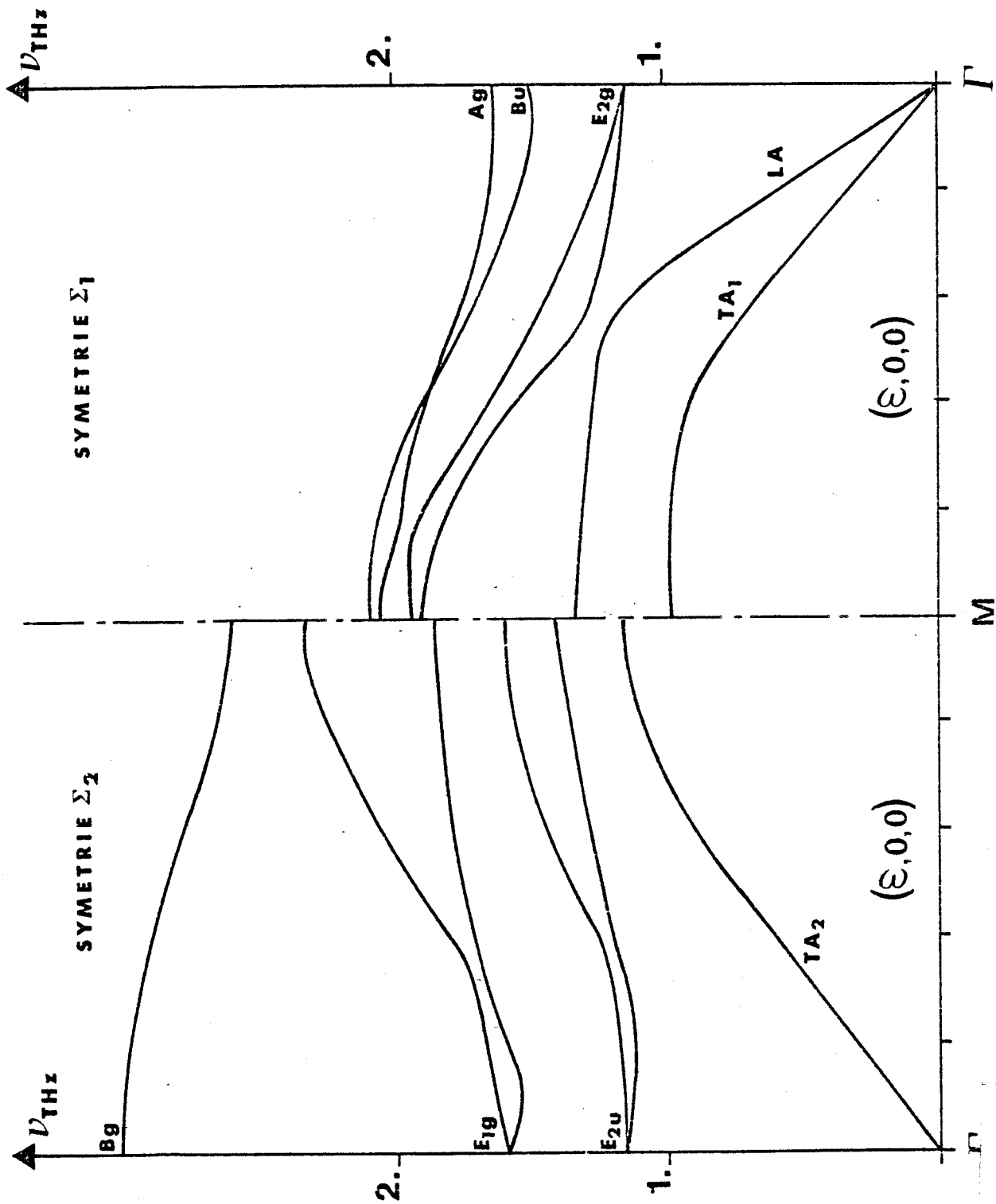
(Σ)

$$\vec{q} = \frac{1}{2} \vec{a}^*$$

(M)

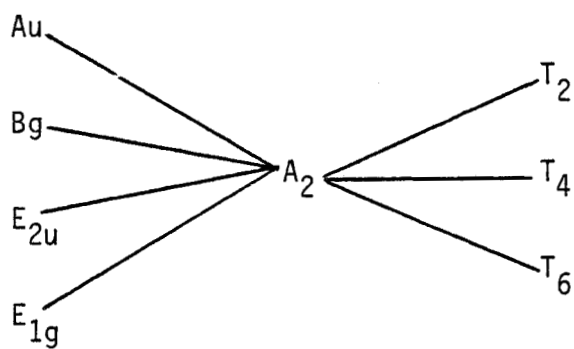
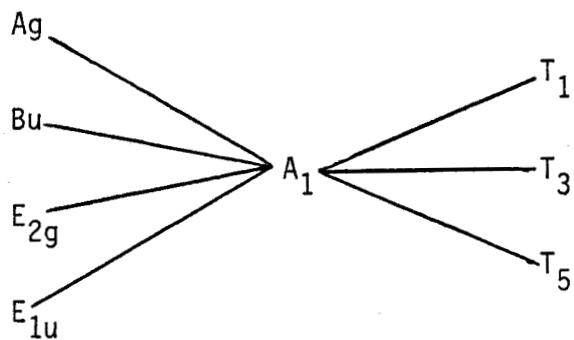


Allure des courbes de dispersion théoriques



ANNEXE 7

Compatibilité et courbes de dispersion
suivant la direction (1,1,0)



$$\vec{q} = \vec{0}$$

(Γ)

$$\vec{q} = \mu_1 \vec{a}^* + \mu_2 \vec{b}^*$$

(A)

$$\vec{q} = \frac{1}{3} (\vec{a}^* + \vec{b}^*)$$

(T)



Allure des courbes de dispersion théoriques

