

TO150
1990/100

1990.12
(043) N.

THESE

présentée par

Antoine PATURLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER de GRENOBLE

(Arrêté ministériel du 5 Juillet 1984)

(Spécialité : Physique)

Sujet

**ANALYSE PAR RAYONNEMENT SYNCHROTRON
DES PERTURBATIONS STRUCTURALES
DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES :
CAS D'UN CHAMP ELECTRIQUE**

soutenue le 05 octobre 1990 devant la Commission d'Examen

Président : E.F. Bertaut , Membre de l'Académie

Examineurs : P. Becker
F. de Bergevin
B. Capelle
P. Coppens
Å. Kvik
J. Lajzerowicz

A mes parents ...

Ce travail a été effectué dans le cadre du Laboratoire de Cristallographie de CNRS, à Grenoble. Je tiens à remercier sincèrement son directeur, Monsieur M. Marezio, pour m'y avoir accueilli, et avoir accepté et facilité, avec grande générosité, le déroulement un peu particulier de cette thèse.

Les origines de cette thèse remontent à l'année de DEA 85-86 de l'Université Joseph-Fourier de Grenoble, pendant laquelle j'ai suivi le cours du professeur P. Becker, sur l'interaction matière-rayonnement. La qualité de cet enseignement et surtout, la passion scientifique qui s'en dégageait, furent communicatives. Je remercie très profondément Monsieur Becker d'avoir accepté de diriger cette thèse, et ainsi de m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique, toujours à l'éveil de la nouveauté, qu'il sait par ailleurs exprimer avec la pédagogie et l'humilité d'un grand professeur. Enfin, je lui suis à jamais reconnaissant pour l'expérience américaine inoubliable qu'il m'a généreusement offerte.

Une grande partie du travail expérimental a été effectué aux Etats-Unis, dans le cadre d'un échange franco-américain entre le Laboratoire de Monsieur M. Marezio et le Laboratoire de Chimie-Physique du professeur P. Coppens, de l'Université de Buffalo (Etat de New York). Je remercie chaleureusement Monsieur Coppens de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir initié à la technique du rayonnement synchrotron. Sa rigueur scientifique, son immense culture, son dynamisme et son "fair play" resteront toujours gravés dans ma mémoire.

J'adresse ma respectueuse gratitude à Monsieur E.F. Bertaut, membre de l'Académie des Sciences, pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse et pour l'honneur qu'il me fait d'en présider le jury.

Je remercie tout particulièrement Messieurs,

B. Capelle, directeur de recherches au CNRS et à l'Université Pierre Curie (Paris VI), à la grande expérience "synchrotrienne",

J. Lajzerowicz, professeur à l'Université Joseph-Fourier (Grenoble), pour qui le monde subtil des tenseurs ne possède pas de secret,

De Bergevin, directeur de recherche au laboratoire de cristallographie (Grenoble), toujours disponible pour écouter et résoudre avec modestie les problèmes des autres,

Å. Kvick, responsable scientifique à l'ESRF (Grenoble), sans qui l'expérience de modulation n'aurait pu voir le jour,

d'avoir accepté de juger cette thèse.

Le travail sur une ligne de lumière synchrotron est par nature un travail d'équipe. Je remercie la "permanent staff" de la ligne X3 de la "National Synchrotron Light Source" (Brookhaven, USA), A. Darovskikh, W. Lehnert et A. Legrand, pour leur aide précieuse et leur disponibilité. Je n'oublie pas tous ceux avec lesquels j'ai partagé de nombreuses nuits blanches : H. Graafsma, H.S. Sheu, R. Restori, Y. Gao, P. Lee, D. Levendis, V. Petricek, J. Boviatsis, R.M. Wing.

Que tous les membres du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble qui m'ont apporté leur soutien professionnel, amical et sportif (!), sachent combien j'ai apprécié de travailler avec eux.

Je voudrais ajouter une pensée particulière à mes amis thésards, J.M. Gillet et H. Renevier.

Je tiens également à remercier Frédérique Alessi et Viviane Giraud, pour l'aide "Mackintosh" précieuse et efficace qu'elles m'ont apportée dans la frappe de ce mémoire, et Messieurs Pichand et Jaudon, qui en ont assuré la reproduction avec rapidité et patience.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	001
CHAPITRE I – DETECTION DES PETITES PERTURBATIONS STRUCTURALES : LA METHODE DE MODULATION	005
INTRODUCTION	006
I – LA MESURE DES VARIATIONS D'INTENSITE	007
I – 1. Le problème des fluctuations	007
I – 2. La méthode de modulation	008
I – 2.1. Principe de la méthode	008
I – 2.2. Bref historique	010
I – 3. Réalisation pratique	011
I – 3.1. La relaxation du cristal et le temps de réponse du circuit électrique	011
I – 3.2. Le choix de la haute tension	012
I – 3.3. Le choix de la fréquence de modulation	013
I – 4. Précision de la méthode	014
I – 4.1. Réponse mesurée et réponse intrinsèque	014
I – 4.2. Les erreurs aléatoires	016
I – 4.3. Les erreurs systématiques	019
II – LA MESURE DU DEPLACEMENT DE L'ANGLE DE BRAGG	034
II – 1. Introduction	034
II – 2. Effet " ΔI " versus effet " $\Delta\theta$ "	034
II – 3. La méthode de la dérivée de l'intensité	036
II – 4. L'approche statistique	037
III – LA MISE EN PRATIQUE	039
III – 1. La préparation de l'échantillon	039
III – 1.1. Croissance, coupe et qualité	039
III – 1.2. Le montage des électrodes	040
III – 2. Le choix de la source X	044

III - 3. Le choix du type de balayage	046
III - 3.1. <i>La mesure du facteur de réponse</i>	046
III - 3.2. <i>La mesure du décalage de la raie</i>	047
III - 4. Une expérience de modulation "typique"	049
CHAPITRE II - LE 2 METHYLE 4 NITRO ANILINE (MNA)	051
I - MNA ET L'OPTIQUE NON LINEAIRE	053
II - LA MOLECULE	054
III - LA STRUCTURE CRISTALLINE	056
III - 1. Un groupe d'espace non centrosymétrique	056
III - 2. Une structure polaire en couche	056
IV - PROPRIETES DIELECTRIQUES	062
IV - 1. Propriétés linéaires	062
IV - 1.1. <i>Les axes diélectriques</i>	062
IV - 1.2. <i>Les indices de réfraction ; dispersion et absorption</i>	064
IV - 1.3. <i>Polarisabilité moléculaire linéaire et moment dipolaire</i>	064
IV - 2. Propriétés optiques non linéaires	066
IV - 2.1. <i>L'origine microscopique des effets non linéaires</i>	066
IV - 2.2. <i>La génération de deuxième harmonique</i>	068
IV - 2.3. <i>L'effet électro-optique linéaire</i>	069
IV - 3. Réponse de la densité électronique au champ électrique appliqué	070
V - LA CROISSANCE DES CRISTAUX	074
V - 1. Brève revue de la littérature sur le sujet	074
V - 2. Purification	074
V - 3. La phase liquide	075
V - 4. La méthode de sublimation	075
V - 5. La cristallisation par évaporation d'une solution	075

V - 6. Conclusion	076
-------------------	-----

CHAPITRE III - L'EFFET PIEZOELECTRIQUE DANS MNA	077
--	------------

I - L'EFFET PIEZOELECTRIQUE INVERSE	078
-------------------------------------	-----

I - 1. Effet direct <i>versus</i> effet inverse	078
---	-----

I - 2. Un tenseur symétrique en j_k	079
---------------------------------------	-----

I - 3. Le choix du système cartésien	079
--------------------------------------	-----

I - 4. La puissance du principe de Neumann	080
--	-----

I - 5. Quelques ordres de grandeur	081
------------------------------------	-----

II - LE TENSEUR DE DEFORMATION	082
--------------------------------	-----

II - 1. Le tenseur des déformations élastiques, pures, infinitésimales, homogènes	082
---	-----

II - 2. La déformation d'un cristal	085
-------------------------------------	-----

II - 2.1. <i>Du macroscopique au microscopique</i>	085
--	-----

II - 2.2. <i>La déformation de la maille du réseau direct</i>	087
---	-----

II - 2.3. <i>La déformation de la maille du réseau réciproque</i>	090
---	-----

III - LA LOI DE "BARSCH"	094
--------------------------	-----

III - 1. Effet piézo-électrique et diffraction X	094
--	-----

III - 2. La variation de l'angle de Bragg	094
---	-----

III - 3. La loi de Barsch	096
---------------------------	-----

III - 4. L'affinement du tenseur piézo-électrique	097
---	-----

III - 5. La détermination complète du tenseur	098
---	-----

III - 6. Le problème de la configuration absolue du cristal	099
---	-----

III - 7. L'électrostriction	099
-----------------------------	-----

IV - L'EFFET PIEZO-ELECTRIQUE DANS MNA	101
--	-----

IV - 1. La mesure des $\Delta\theta$	101
--------------------------------------	-----

IV - 1.1. <i>L'évidence expérimentale de l'effet piézo-électrique</i>	101
---	-----

IV - 1.2. <i>Trois sets de données</i>	101
--	-----

IV – 2. Analyse des résultats	107
IV – 2.1. Vérification de la loi de Barsch	107
IV – 2.2. Le tenseur piézo-électrique de MNA	111
IV – 2.3. Le tenseur de déformation et la déformation de la maille	113
IV – 3. Discussion	117
IV – 3.1. Ordres de grandeur	117
IV – 3.2. Des déformations dominées par la direction polaire	117
IV – 3.3. L'effet piézo-électrique et l'effet électro-optique	119
V – VERS UNE TENTATIVE D'EXPLICATION MICROSCOPIQUE	120
V – 1. Cas d'une molécule polaire isolée	120
V – 2. Cas d'une chaîne "idéale"	122
V – 3. Cas d'un feuillet de MNA	125
CONCLUSION	127
BIBLIOGRAPHIE	131
ANNEXE A – L'OPTIQUE NON LINEAIRE	139
ANNEXE B – ARTICLES PARUS OU EN COURS DE PARUTION	159

INTRODUCTION

Le développement actuel des nouvelles sources de rayons X, associé avec les progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives quant aux applications de la diffraction des rayons X.

Parmi ces perspectives, l'étude des petites perturbations structurales dans les cristaux moléculaires, induites, soit par des transitions de phase, soit par l'application d'une contrainte extérieure, fait l'objet d'un programme de recherche important dans le laboratoire du professeur Philip Coppens, aux Etats-Unis. Le professeur Pierre Becker, du laboratoire de cristallographie de Grenoble, m'ayant offert l'opportunité d'y participer, j'atterrissais un certain 16 octobre 1986, à l'aéroport de Buffalo, N.Y.

J'ai ainsi commencé ma recherche doctorale, par la mesure précise des "satellites" du conducteur uni-dimensionnel moléculaire TTF-TCNQ, témoins de la structure modulée qui accompagne la transition de Peierls de ce composé. Ces mesures furent délicates. En effet, l'intensité des satellites étant environ 10^{-4} fois plus faible que celle des réflexions principales, l'emploi d'une source X synchrotron (en l'occurrence, la "National Synchrotron Light Source") s'avérait indispensable. D'autre part, la transition de phase, s'effectuant à la température de 15 K, demandait l'utilisation supplémentaire d'un cryostat Displex monté sur un diffractomètre 4 cercles. J'ai été ainsi sensibilisé, dès le départ, à la puissance, dans tous les sens du terme, du rayonnement synchrotron (et il faut l'admettre aussi, aux difficultés inhérentes à son utilisation). Le domaine de la physique des conducteurs unidimensionnels ayant cependant fait l'objet d'une abondante littérature, je ne le discute pas dans ce mémoire et me contente de donner notre contribution dans l'annexe B (Coppens *et al.*, 1987).

L'essentiel de ce mémoire portera donc sur la réponse d'un cristal moléculaire à un champ électrique basse-fréquence. Ce problème n'est pas nouveau, les effets principaux d'un champ électrique sur un cristal diélectrique étant bien répertoriés (voir par exemple, Landau & Lifshitz, 1960 ou, Bunget & Popescu, 1984) :

- polarisation de la densité électronique moléculaire,
- polarisation "atomique" ou déformation de la molécule,
- modification de l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres, à l'origine de l'effet piézo-électrique.

En dehors des mesures macroscopiques et optiques, il est tentant d'envisager l'influence de ces effets sur le spectre de diffraction X. En effet, la longueur d'onde courte des rayons X permet d'apporter des renseignements à l'échelle interatomique, susceptibles d'être confrontés avec une interprétation théorique. Le problème essentiel d'une telle mesure, réside dans la faiblesse des effets relatifs correspondants, qui comme dans le cas des satellites de TTF-TCNQ, peuvent être de l'ordre

de 10^{-4} . Nous espérons convaincre le lecteur à l'aide du travail présenté dans ce mémoire, qu'il nous a néanmoins été possible de les caractériser sans ambiguïté.

Comment vont donc se manifester les différents effets du champ électrique au niveau du spectre de diffraction X ?

Tout d'abord, l'effet du champ sur les forces inter-moléculaires (effet piézo-électrique), se traduit par une déformation de la maille directe, et donc de la maille réciproque (voir chapitre III). Nous observerons alors un décalage $\Delta\theta$ des raies de Bragg.

Dans un deuxième temps, l'effet du champ se manifestera par une variation ΔI de l'intensité diffractée. En effet, soit F le facteur de structure correspondant à la raie h,k,l :

$$F = \sum_{\text{atomes } j} f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} T_j = A + i B$$

où, f_j est le facteur de forme de l'atome j, et T_j son facteur de Debye-Waller.

Sous l'effet du champ le facteur de structure va varier de ΔF :

$$\Delta F = \sum_{\text{atomes } j} \left(\begin{array}{c} \Delta f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} T_j \\ + \\ 2\pi i (h \Delta x_j + k \Delta y_j + l \Delta z_j) f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} T_j \\ + \\ \Delta T_j f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \end{array} \right) = \Delta A + i \Delta B$$

La variation du facteur de forme atomique Δf_j provient d'une part, de la dépendance de f_j avec $\sin \theta / \lambda$ (or θ varie de $\Delta\theta$), mais surtout de la polarisation électronique de la molécule. Cette dernière peut être analysée dans le cadre d'un modèle de multipôles (voir par exemple, Becker & Coppens, 1991).

La variation des coordonnées fractionnaires Δx_j rend compte de la déformation interne de la molécule et du changement des positions *relatives* des molécules dans la maille (ou déplacements *internes*, voir chapitre III).

La variation du facteur de température ΔT_j provient essentiellement de sa dépendance avec $\sin \theta / \lambda$, un effet du champ sur les constantes de force inter-moléculaires étant très improbable.

La variation correspondante de l'intensité diffractée est $\Delta I \approx 2 (A \Delta A + B \Delta B)$. Cette variation est en général très petite, $\Delta I / I$ étant de l'ordre de 10^{-4} . La mesure précise de si petites variations requiert l'emploi d'une technique originale : la méthode de modulation, que nous détaillons au chapitre I. Nous verrons au passage, comment cette méthode permet aussi la mesure précise des décalages $\Delta\theta$ des raies. Nous verrons surtout que cette technique ne trouve sa vraie raison d'être qu'avec l'emploi de sources X très intenses (synchrotrons).

Nous avons appliqué cette méthode au cristal moléculaire 2-méthyle 4-nitroaniline (MNA), en espérant apporter une information microscopique nouvelle sur ses propriétés optiques non linéaires (chapitre II). La réalité expérimentale liée à ce propre travail, nous a conduit à être plus modeste et à étudier tout d'abord sa réponse *linéaire*, et plus particulièrement ses propriétés piézo-électriques (chapitre III).

CHAPITRE I

Détection des petites perturbations structurales : la méthode de modulation

INTRODUCTION

Notre but est d'étudier l'effet d'un champ électrique statique sur un cristal au moyen de la technique de diffraction X. Nous nous attendons *a priori*, à ce que le champ électrique modifie à la fois, l'intensité I , et l'angle de Bragg θ , des réflexions h,k,l . De la mesure de variation d'intensités ΔI , nous espérons pouvoir remonter à la perturbation de la densité électronique. De celle des décalages angulaires $\Delta\theta$, nous pourrions déduire la déformation de la maille cristalline (effet piézo-électrique).

Nous nous attendons d'autre part, à des effets très petits : typiquement, $\Delta I/I$ et $\Delta\theta$ sont de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} , qu'il faut mesurer avec une précision d'au moins 10 %. Nous entrons alors dans un domaine peu exploré jusqu'à maintenant : les mesures d'intensités et d'angles de très haute précision. En ce qui concerne les mesures d'angles, pas question de compter sur une mesure absolue, puisque nous sommes en dessous de la précision mécanique des meilleurs diffractomètres 4 cercles actuels. Il faudra donc trouver une autre méthode. La précision sur les intensités, quant à elle, n'est en principe limitée que par notre patience à compter les photons et notre faculté à traiter les erreurs systématiques. Il est donc évident que l'emploi d'une source X intense, type rayonnement synchrotron ou anode tournante devient indispensable, si l'on ne tient pas en tous cas, à passer un an par réflexion! Mais cela ne suffit pas. Notre but est de mesurer la *variation* d'intensité induite par le champ électrique. Il faut donc faire une mesure sans champ, I_0 , et une mesure avec champ, I_E . Avant de pouvoir faire la différence $\Delta I = I_E - I_0$, il faut être sûr que les deux mesures ont été effectuées exactement dans les mêmes conditions. Exprimé en des termes moins catégoriques : il faut s'arranger pour que l'erreur introduite dans ΔI par les fluctuations des conditions expérimentales *entre les deux mesures*, soit inférieure à l'effet réel du champ électrique, qui, nous le rappelons, est extrêmement petit.

Dans un premier temps, nous expliquons comment le problème de la mesure précise des ΔI est finalement résolu par la méthode dite "de modulation". Puis, nous attaquons le problème de la mesure des variations d'angles $\Delta\theta$ et montrons qu'elle peut se ramener tout aussi simplement (à une dérivée près !) à la mesure des ΔI . Enfin, nous décrivons quelques problèmes d'ordre pratique, liés à la mise en œuvre de ces méthodes.

I – LA MESURE DES VARIATIONS D'INTENSITE

I – 1. Le problème des fluctuations

Il est évident que quelque soit la méthode expérimentale pour mesurer les variations d'intensités ΔI induite par le champ électrique, deux mesures des intensités diffractées, une sans champ et l'autre avec champ, devront être effectuées. De plus, le cristal ne pouvant être dans deux états physiques différents en même temps (!), les deux mesures devront être faites séquentiellement. Le problème est de maintenir constants tous les paramètres expérimentaux avec une précision suffisante pour que l'intensité ne soit pas modifiée de manière prohibitive pendant la durée des deux mesures. Or, une expérience typique de diffraction X sous champ électrique met en jeu :

- un système de production - monochromatisation - collimation des rayons X,
- un système cristal - champ électrique extérieur - diffractomètre,
- un système de détection et d'analyse du signal.

Aucun de ces systèmes n'est parfait. Ainsi, les sources de rayonnement X, quelle qu'elles soient, ont toujours une durée de vie limitée, leur intensité décroissant progressivement au cours du temps, tout en fluctuant (phénomène de dérive). Un synchrotron, et une anode tournante dans une moindre mesure, sont des machines de haute technicité, dont le bon fonctionnement dépend de milliers de paramètres, qui se complaisent souvent à défier les ingénieurs. Les propriétés d'un monochromateur ou d'un miroir à focalisation dépendent critiqueusement de la qualité de leur système de refroidissement. L'absorption des rayons X est sensiblement modifiée par toute variation du vide à l'intérieur de la "ligne de lumière" ou du tube à rayons X. En bref, le profil, spatio-temporel, en intensité, en polarisation, du faisceau X incident est loin de rester statique. Le cristal lui aussi vieillit, surtout s'il est organique¹, encore plus s'il est soumis à un fort champ électrostatique, qui peut induire des contraintes internes importantes, voire un échauffement de l'échantillon. Ce champ électrique est lui-même sujet aux variations du générateur de haute-tension et de toute l'électronique qui le génère. Un diffractomètre "4 cercles" est un instrument mécanique de haute précision et donc très délicat, se dérégant assez souvent. De la même façon, toute la chaîne de détection avec ses réglages multiples (tension du détecteur, mise en forme du signal, filtrage), l'électronique, l'ordinateur sont facilement défaillants. Pis encore, tout ce petit système interagit avec le reste de l'univers : une atmosphère d'une certaine composition chimique, température, humidité, pression qui est loin d'être stable ; le rayonnement cosmique aléatoire ; un certain cyclone au doux nom d'Hugo

¹ C'est le problème majeur de la cristallographie des protéines...

qui passe dans les parages de l'expérience. Et enfin, que dire du summum de l'instabilité : l'Homme !

Comment, dans ces conditions, assurer la stabilité des conditions expérimentales avec une précision d'au moins 10^{-4} ?

I - 2. La méthode de modulation

I - 2.1. Principe de la méthode

Réponse : faire une mesure fragmentaire de courte durée en l'absence de champ, puis, *immédiatement* après, une autre mesure fragmentaire en présence de champ. En répétant ces mesures et en accumulant les résultats, on obtient deux mesures complètes que l'on peut comparer. La stabilité ne joue plus aucun rôle critique puisqu'il suffit qu'elle soit maintenue bonne pendant la durée des deux expériences fragmentaires successives. C'est le principe de base de la méthode de modulation.

En pratique (figure I.1), une haute tension variable en créneaux, de fréquence ν , est appliquée sur deux faces opposées et parallèles du cristal étudié. Pendant chaque cycle, de période T , le cristal est donc soumis successivement aux champs électriques $+E$, 0 , et $-E$ chacun pendant une durée $T/3$. Il faut ensuite pouvoir discriminer les photons X diffractés pendant ces trois états physiques du cristal. L'idée est d'utiliser trois compteurs A, B et C. Un système d'aiguillage électronique, synchronisé sur le champ appliqué, répartit et accumule la sortie du détecteur entre les trois compteurs, de façon à ce que A contienne uniquement les photons "+", B les photons "0" et C les photons "-".

A la fin de N cycles le contenu de chacun des trois compteurs est lu, correspondant aux trois intensités I_+ , I_0 et I_- . Les variations relatives d'intensités, c'est à dire les *facteurs de réponse* η , sont alors donnés par :

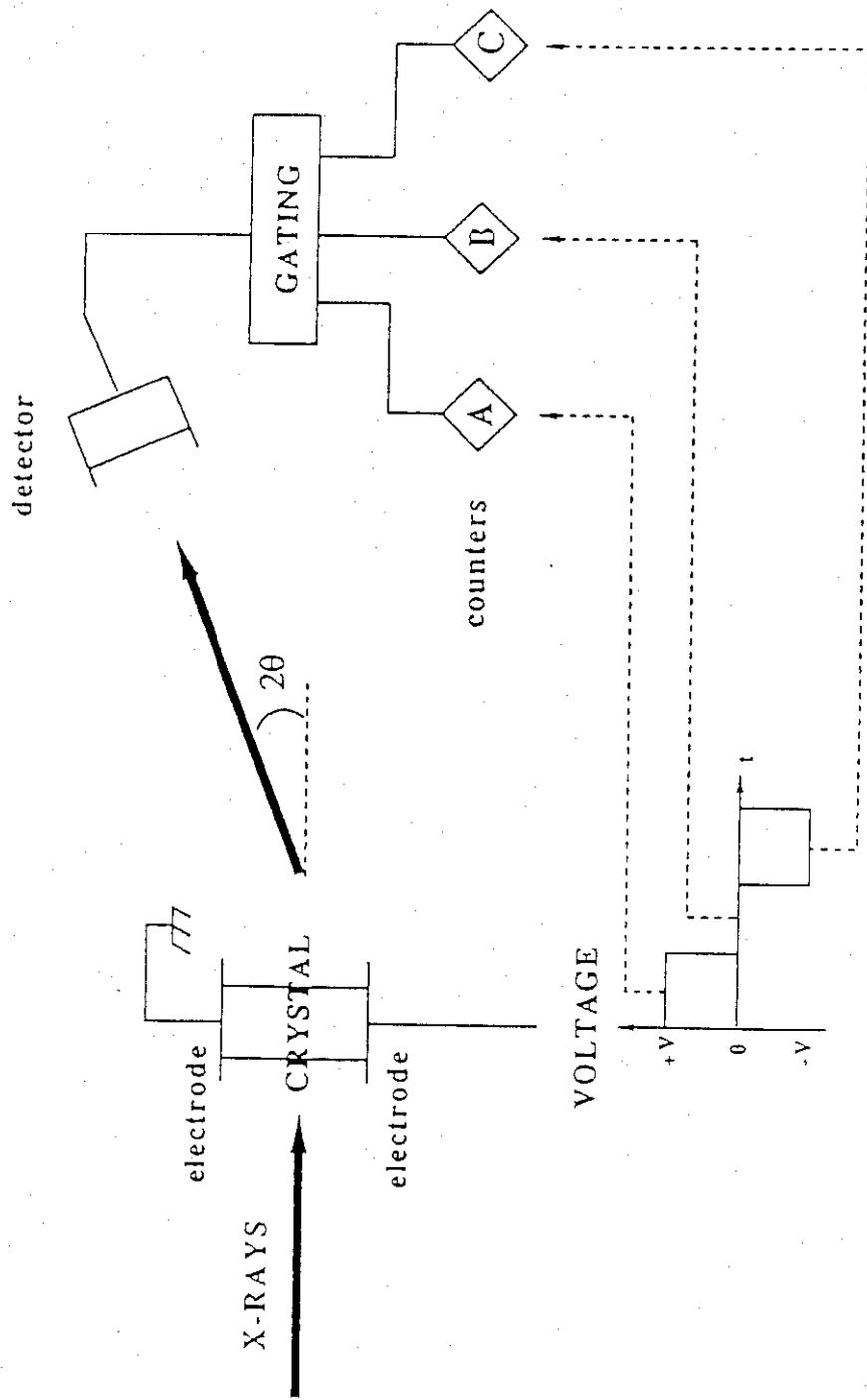
$$\eta_{\pm 0} = \frac{I_{\pm} - I_0}{I_0}; \quad \eta_{+-} = \frac{I_+ - I_-}{I_0} = \eta_{+0} - \eta_{-0} \quad (\text{I.1})$$

Les compteurs sont remis à zéro et une nouvelle mesure peut être commencée².

¹ L'addition du champ électrique dans le sens contraire permet l'étude potentielle d'une réponse asymétrique du cristal, du type électrostriction ou ferroélectricité.

² Cette méthode de mesure est connue dans le jargon des électroniciens sous le nom de "modulation et démodulation synchrone" : la structure du cristal est "modulée" à une certaine fréquence par le champ appliqué, la réponse du détecteur est "démodulée" par un système électronique "synchronisé" sur la modulation. Ceci résout le problème de stabilité car on sait qu'un tel procédé a l'avantage d'éliminer l'influence des fluctuations dont la fréquence est différente de celle de la modulation. Par contre, les fluctuations qui se produisent à la fréquence ou à des fréquences proches de celle de la modulation sont une cause possible d'erreur qu'il faut évaluer et corriger si nécessaire.

Figure 1.1: La méthode de modulation



I - 2.2. Bref historique

Cette méthode n'est pas nouvelle. Bien que née relativement tôt, elle ne trouve sa vraie raison d'être, qu'avec la venue des sources X intenses, du type anodes tournantes et synchrotrons. Nous donnons ici quelques unes des étapes de son développement, sans chercher à être exhaustif.

En 1963, Godefroy décrit dans sa thèse (Godefroy, 1963) la technique de la "photométrie différentielle des rayons X", en détermine minutieusement la précision et l'applique à l'étude de la magnétostriction du ferrite de cobalt $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Co}$ (sous forme de poudre). Utilisant un champ magnétique de 0.6 Wm^{-2} , il observe des facteurs de réponse η de l'ordre de 1 % et des déplacements de raies $\Delta\theta$ de l'ordre de 10^{-3° .

Plus tard, en 1974, Puget *et al.* (1975) utilisent la même technique, en parallèle avec la diffusion anormale pour déterminer le déplacement ionique du rutile TiO_2 induit par un champ électrique. Avec un champ de l'ordre de 10^5 V/m , à la fréquence de 25 Hz, ils mesurent la variation d'intensité de trois réflexions, trouvant des η de l'ordre de 10^{-4} .

En 1976, Lissalde et Peuzin (1976), mesurent les coefficients piézo-électrique d_{33} et d_{22} du niobate de lithium LiNbO_3 par la même technique et une estimation originale des décalages $\Delta\theta$ des raies de Bragg à partir des ΔI mesurés. Le champ électrique appliqué était de 10^5 V/m .

En 1982, Fujimoto (1982) développe ce qu'il appelle la "méthode de modulation", qui n'est en fait rien d'autre que la même technique différentielle. Il étudie le déplacement des ions Nb, Ta et Li dans LiNbO_3 et LiTaO_3 induit par un champ électrique de l'ordre de $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ (19 Hz). Mesurant les facteurs de réponse (de l'ordre de 0.1 %) de 7 réflexions, il trouve des déplacements ioniques d'environ 10^{-4} \AA , à l'origine de l'effet électro-optique¹ dans ces composés.

Un an plus tard, Brunel *et al.* (1983) utilisant, pour la première fois, les propriétés du rayonnement synchrotron (LURE-DCI), à savoir sa forte intensité et sa polarisation très particulière, mesurent les variations de l'intensité diffractée par des poudres de cuivre et de ferrite de zinc, $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, en fonction de leur aimantation et de la polarisation du rayonnement incident. Appliquant un champ magnétique de 0.2 T, alternatif de période 40 s, ils mesurent les η de 3 réflexions pour 3 états différents de la polarisation incidente, trouvant des effets de l'ordre de 10^{-3} avec une précision de plus de 5σ .²

En 1987, Eddy *et al.* (1987) étudient le déplacement ionique dans le phosphate titanyl de potassium KTP, induit par un champ électrique, utilisant eux aussi le rayonnement synchrotron (NSLS).

¹ Voir Annexe A.

² Cette très belle expérience permet de mettre en évidence pour la première fois, l'effet sur les intensités X diffractées, des spins des électrons, prédit théoriquement en 1978 (De Bergevin & Brunel).

En 1989, Paturle *et al.* (1989), mesurent la réponse du cristal organique 2-méthyle 4-nitroaniline (MNA) à un champ électrique de $3.6 \cdot 10^6$ V/m (55 Hz). Mesurant les facteurs de réponse de 6 réflexions ($\eta = 0.1 \%$; source X = anode tournante), ils interprètent leurs résultats en termes d'une polarisation électronique de la molécule.

En 1990, Stahl *et al.* (1990), toujours sur synchrotron (NSLS) étudient les propriétés de surface de LiNbO_3 , en mesurant la modification du profil d'une dizaine de raies sous l'effet d'un champ électrique ($1.8 \cdot 10^6$ V/m ; 50 et 230 Hz).

I - 3. Réalisation pratique

Avant de construire le montage électronique de la méthode de modulation, il importe d'identifier les paramètres critiques expérimentaux et si possible de les quantifier. Bref, il nous faut devenir ingénieur et écrire le cahier des charges...

I - 3.1. La relaxation du cristal et le temps de réponse du circuit électrique

Pour différentes raisons, l'établissement du champ électrique dans le cristal n'est pas instantané. Tout d'abord, le cristal "relaxe", en un certain temps, caractéristique de ses propriétés diélectriques (voir par exemple, Pavlov & Khokhlov, 1989). La polarisation purement électronique est quasiment instantanée ($\approx 10^{-16}$ s). La polarisation ionique est aussi très rapide¹ ($\approx 10^{-14}$ s). Dans le cas particulier du MNA (voir chapitre II), les molécules possèdent aussi un moment dipolaire relativement important (8 Debye) qui peut tourner sous l'effet du champ. Cette polarisation élastique dipolaire est assez lente dans un cristal², de l'ordre de 10^{-5} s, et pourrait être le mécanisme dominant de la relaxation. D'autre part, le montage électrique de la méthode de modulation possède lui-aussi une certaine "inertie" (résistances, capacités). Le cristal monté entre les électrodes est lui-même équivalent à une capacité en parallèle avec une résistance. Il en résulte un temps de réponse supplémentaire.

Quelque soit l'origine de ce temps de réponse τ , il faut soigneusement éviter de compter les photons diffractés pendant la période d'établissement du champ³. On inclut alors dans la chaîne de

¹Eddy *et al.* (1987) ont remarqué, que le KTP ne répondait plus au champ électrique quand la fréquence dépassait 100 Hz ! Ils ont attribué cet effet à l'inertie des cations potassium (?).

²Dans un liquide, elle est beaucoup plus rapide: de l'ordre de 10^{-10} s.

³A moins que l'on cherche justement à étudier la relaxation du cristal sous l'effet d'un champ électrique... Ces problèmes passionnants de l'étude expérimentale de la réponse *dynamique* d'un composé sous l'effet d'une contrainte externe, commencent juste à être envisagés.

comptage, un délai $\delta > \tau$ pour chacun des seuils +, 0 et - de la tension appliquée¹. De la mesure de τ (à l'aide d'un oscilloscope), le délai approprié est choisi. Pour donner une idée, dans nos expériences avec MNA, le τ mesuré était de l'ordre de la milliseconde (dû essentiellement au montage électrique). Notre montage électronique nous permet d'ajuster δ entre 0.25 et 2.4 ms, et ce, indépendamment de la fréquence de la tension appliquée.

I - 3.2. Le choix de la haute-tension

D'une manière générale, plus la tension appliquée sur le cristal est élevée, plus sa réponse sera grande et donc plus facile à mesurer. Il faut cependant tenir compte de la résistance diélectrique du matériau utilisé, afin d'éviter tout phénomène de claquage diélectrique. Si l'on cherche à étudier la réponse linéaire du cristal, il importe de connaître la valeur maximale du champ électrique permise avant que des effets non-linéaires apparaissent (ex. électrostriction). La contrainte majeure reste cependant l'apparition d'étincelles entre les électrodes : dans l'air, la tension maximale est de l'ordre de 3 kV/mm, dépendant fortement du taux d'humidité².

Avec le générateur, utilisé, nous pouvons régler la haute tension de 0 à 3 kV. En pratique, la tension est augmentée jusqu'à l'apparition d'une étincelle entre les électrodes, puis fixée, avec une marge de sécurité, en dessous de la valeur trouvée³.

I - 3.3. Le choix de la fréquence de modulation

Le but de notre recherche est d'étudier la réponse d'un cristal à un champ électro-statique. En fait, nous sommes contraints par la méthode de modulation, à appliquer un champ *quasi-statique* de fréquence ν . Mais quelle fréquence choisir ?

Tout d'abord, il est impératif qu'un régime physique stable ait le temps de s'établir dans le cristal pendant chaque 1/3 de période de la tension appliquée. Nous retrouvons alors le problème de la relaxation du cristal discuté au § I.3.1. L'idéal serait de mesurer la dispersion de la constante

¹En principe ce délai doit être rigoureusement le même dans les trois cas "+", "0" et "-". En pratique, il y existera toujours une petite asymétrie, dont il faudra tenir compte dans le traitement des intensités mesurées (voir § I.4.3.3.d).

² Nous avons essayé dans la mesure du possible, de monter l'ensemble cristal-électrodes dans une atmosphère inerte d'argon. Immerger le cristal dans de l'azote liquide est aussi un autre moyen de réduire le claquage diélectrique (Tokura *et al*, 1985). L'idéal serait d'effectuer les mesures *sous vide*. Ce n'est pas impossible à réaliser, bien que restant assez délicat. Nous y pensons sérieusement, avec l'arrière pensée supplémentaire et complémentaire d'abaisser la température.

³La mesure directe du champ électrique *entre* les électrodes est pratiquement impossible vu la dimension des échantillons. Nous l'estimons alors crûment à partir de la connaissance de la tension appliquée et de la mesure de l'épaisseur entre les électrodes.

diélectrique de notre cristal particulier. Il est cependant raisonnable de supposer qu'en dessous des fréquences des modes acoustiques ($\approx 10^3$ - 10^{10} Hz), la réponse du cristal devient pratiquement indépendante de la fréquence.

Le cristal n'impose donc pas *a priori* de contrainte sur la fréquence ν , tant que celle-ci reste inférieure au mégahertz. Par contre, le temps τ d'établissement de la tension aux bornes du cristal, du fait de l'"inertie" totale du montage électrique, peut devenir critique. Il est inutile d'appliquer une fréquence ν au dessus de τ^{-1} , soit dans notre cas, 10^3 Hertz. Nous sommes, d'autre part, limités par des contraintes d'ordre technologique : il est pratiquement impossible à l'heure actuelle d'obtenir une tension de l'ordre du kV, en crénaux, de plus de 1 kHz. Notre électronique permet, grâce à l'utilisation ingénieuse de composants opto-électroniques, de régler la tension entre 5 Hz et 500 Hz.

Enfin, si la source X utilisée possède une dérive relativement importante, il est préférable d'utiliser une fréquence ν rapide plutôt que lente, afin de limiter l'effet de cette dérive¹. (voir § I.4.3.3.f).

Dans notre cas, une fréquence de l'ordre de 55 Hz nous permettait d'éviter tout problème de dérive, tout en étant un bon compromis entre la durée d'un seuil ($T/3 \approx 7$ ms) et le temps d'établissement du champ électrique (délai $\delta \approx 1$ ms). Par sécurité, nous avons cependant vérifié l'indépendance de la réponse du cristal dans la plage de fréquence 12 - 236 Hz.

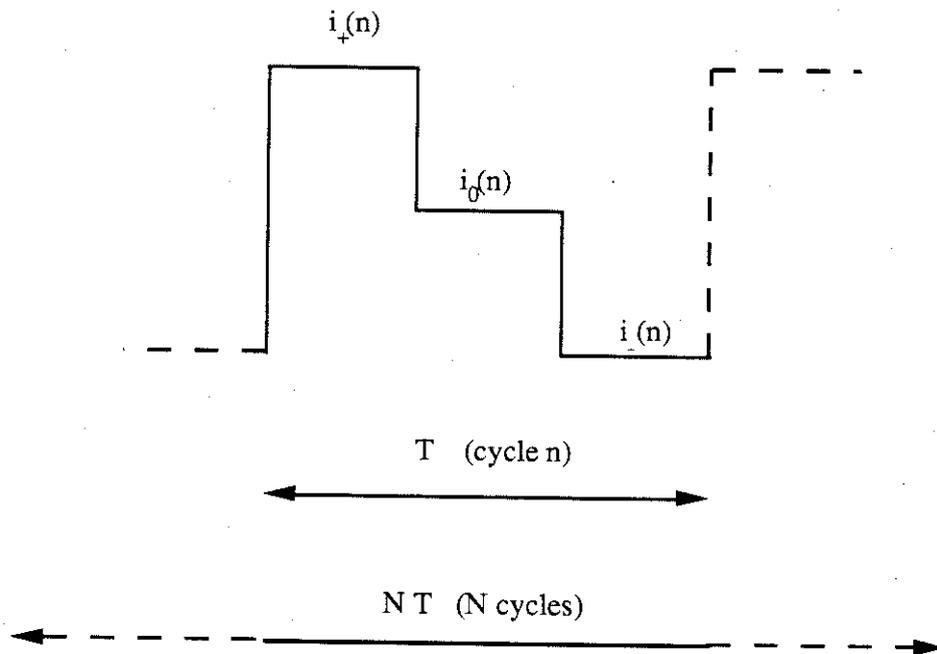
¹Parfois il est impossible d'utiliser une fréquence adéquate pour éliminer cet effet de dérive (voir par exemple, Brunel *et al.*). Il y a lieu alors de le corriger soigneusement (voir §I.4.3.3.f).

I - 4. Précision de la méthode

Il est essentiel maintenant d'estimer la précision de la méthode de modulation. Précisons avant tout les données du problème.

I - 4.1. Réponse mesurée et réponse intrinsèque

Une mesure typique par la méthode de modulation consiste à appliquer la haute tension en créneaux, pendant une durée totale¹ t , correspondant à N cycles de période T ($t = NT$). Pendant chaque cycle n , le cristal est successivement $T/3$ seconde² dans chacun des états "+", "0" et "-", pendant lesquels sont détectées les intensités $i_+(n)$, $i_0(n)$, $i_-(n)$:



¹Toutes nos mesures sont effectuées en mode "step-scan", c'est à dire que le profil de la raie étudiée est mesuré de manière discontinue, pas à pas. Le détecteur ne compte les photons diffractés qu'entre le début et à la fin de chaque pas, s'arrêtant de compter pendant le déplacement vers le pas suivant (à l'inverse d'un "continuous-scan", pour lequel le profil est parcouru de manière continue, le détecteur ne s'arrêtant jamais de compter). La durée t correspond à la durée d'un pas, supposée la même pour tous les pas.

²On néglige, du moins dans un premier temps, les délais attendus pour laisser le temps au cristal de répondre au changement de champ électrique.

L'intensité $I^m(N)$ lue dans chacun des compteurs à la fin de la mesure est donc la somme sur les N cycles des $i(n)$ correspondants :

$$I_{\pm}^m(N) = \sum_{n=1}^N i_{\pm}(n); \quad I_0^m(N) = \sum_{n=1}^N i_0(n)$$

Il est important de noter que les intensités accessibles expérimentalement sont les $I^m(N)$ (le contenu accumulé des échelles de comptage électronique) et non les $i(n)$.

De ces intensités, on déduit alors les facteurs de réponse du cristal, *mesurés* à l'issue de N cycles¹ :

$$\eta_{\pm 0}^m(N) = \frac{I_{\pm}^m(N) - I_0^m(N)}{I_0^m(N)} = \frac{\sum_{n=1}^N i_{\pm}(n) - \sum_{n=1}^N i_0(n)}{\sum_{n=1}^N i_0(n)} \quad (I.2)$$

Fixons les idées en donnant les ordres de grandeur typiques des paramètres expérimentaux que nous avons utilisé. La durée d'une mesure est $T/3 \approx 10$ s (balayage de 20 mn à raison de 100 points par profil). La fréquence de la modulation est de l'ordre de 50 Hz ($T/3 \approx 10$ ms). Une mesure consiste donc en un nombre de cycles relativement grand, $N \approx 10^3$.

Les facteurs de réponse observés (I.2) ne représentent que la réponse *apparente* de notre cristal. L'effet *intrinsèque* du champ se dissimule derrière les fluctuations expérimentales (voir § I.1) : *si tout était parfait*, les $i(n)$ mesurés à chaque cycle seraient rigoureusement les mêmes (pas de fluctuations aléatoires ou de dérives quelconques) et entachés d'aucun effet systématique². Les facteurs de réponse *intrinsèques* du cristal deviennent alors indépendants du nombre N de cycles et égaux à celui d'un seul cycle, quel qu'il soit :

$$\eta_{\pm 0}^r = \frac{i_{\pm}^r - i_0^r}{i_0^r} = \frac{I_{\pm}^r - I_0^r}{I_0^r} \quad (I.3)$$

¹Si tout le profil d'une raie est collecté, on peut, soit définir un facteur de réponse *intégré* utilisant les intensités *intégrées* au lieu des $I^m(N)$, soit calculer en chaque point du profil un facteur de réponse *local* utilisant les $I^m(N)$ et déduire le facteur de réponse *intégré* "statistique" en faisant une moyenne convenablement pondérée sur ces facteurs de réponse locaux. Cela devrait revenir pratiquement au même si le nombre de points par profil est suffisamment grand. Il est cependant préférable d'utiliser la première méthode, les corrections du type bruit de fond, extinction ou autres, étant en général, plutôt estimées à partir des intensités intégrées. Les conclusions qualitatives de ce paragraphe ne sont cependant pas affectées si nous nous limitons aux facteurs de réponse locaux.

²Sous-entendu constant avec le temps, les *dérives* étant aussi des effets systématiques, mais variant avec le temps. Ces différences seront détaillés au § I.4.3.

où les i_{\pm}^r et i_0^r sont les intensités intrinsèques "+", "0" et "-" comptées pendant la durée d'un seuil, (c'est à dire T/3 s) et les $I = N i^r$ sont les intensités intrinsèques obtenues à la fin de N cycles¹

Tout le problème est d'essayer de chiffer l'écart entre les η^m de (I.2) et les η^r de (I.3). La réponse passe par l'analyse la plus exhaustive possible de toutes les causes d'erreurs sur les intensités mesurées $I^m(N)$ à la fin des N cycles. Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe deux grandes classes d'erreurs expérimentales : les erreurs aléatoires et les erreurs systématiques. Nous allons les passer en revue, en essayant d'évaluer leurs importances respectives.

I - 4.2. Les erreurs aléatoires

Elles peuvent être soit d'origine instrumentale (par exemple, la précision limitée des instruments de mesure), soit d'origine statistique (comme le caractère "poissonien" de la diffusion des photons X par le cristal). Leur effet est de faire fluctuer aléatoirement les $i(n)$ autour de leur valeur moyenne² i^r :

$$i_{\pm}(n) = i_{\pm}^r + \delta i_{\pm}(n) ; \quad i_0(n) = i_0^r + \delta i_0(n)$$

où les $\delta i_0(n)$ et $\delta i_{\pm}(n)$ sont les fluctuations proprement dites sans champ et avec champ, variant d'un cycle n à l'autre.

On montre alors facilement que les facteurs de réponse mesurés η^m se mettent sous la forme :

$$\eta_{\pm 0}^m(N) = \eta_{\pm 0}^r \frac{1 + \epsilon_{\pm 0}(N)}{1 + \epsilon_0(N)} \quad (I.4)$$

avec,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm 0}(N) &= \frac{1}{N(i_{\pm}^r - i_0^r)} \sum_{n=1}^N [\delta i_{\pm}(n) - \delta i_0(n)] \\ \epsilon_0(N) &= \frac{1}{N i_0^r} \sum_{n=1}^N \delta i_0(n) \end{aligned} \quad (I.5)$$

¹Il y a une petite différence entre les intensités *intrinsèques* et les intensités *absolues*: le facteur d'échelle ! Cette différence est cependant sans importance dans le cas des facteurs de réponse puisqu'il représente une différence *relative* d'intensités : le facteur de réponse *intrinsèque* est aussi *absolu* !

²En appelant i^r la valeur "moyenne" et non plus la valeur "intrinsèque", nous devenons simplement plus réalistes . La valeur "intrinsèque" restera toujours du domaine de l'utopie, immesurable. La meilleure estimation que nous pouvons faire d'elle, est sa moyenne sur un très grand nombre de mesures identiques. D'autre part, tout au long de ce paragraphe nous négligeons les erreurs systématiques. Cette hypothèse ne nuit en rien au raisonnement, les erreurs systématiques ayant pour seul effet de changer la valeur moyenne i^r , sans changer la forme de la distribution des intensités i .

Pour aller plus loin, il faut connaître la fonction de distribution ϕ de la variable aléatoire "intensité i ". Il n'est malheureusement pas possible de l'estimer à partir des $i(n)$, bien que leur nombre $N \approx 10^3$ soit *a priori* suffisant pour justifier une démarche statistique. Mais comme nous l'avons déjà noté, les $i(n)$ ne sont pas accessibles individuellement¹. Seule leur somme $I^m(N)$ l'est. Il est néanmoins connu depuis longtemps que les intensités X diffractées par un cristal suivent une statistique de Poisson qu'il faudrait en toute rigueur convoluer avec la fonction instrumentale, généralement proche d'une gaussienne. Il est d'autre part raisonnable, de supposer que la distribution des i_{\pm} est la même que celle des i_0 , simplement décalée de $\delta i_{\pm} = i_{\pm} - i_0$. Cela revient à dire que le champ électrique est sans influence sur la forme de la distribution ϕ . La dernière hypothèse, essentielle, est de supposer que cette distribution, elle-même, est invariante avec le temps.

Dans ces conditions, si le nombre N de mesures est suffisamment grand, les $\epsilon(N)$ dans (I.5) sont des fonctions décroissantes du nombre de cycles N (ou ce qui revient au même, du temps de mesure t des I^m) :

$$\epsilon_{\pm 0}(N), \epsilon_{+}(N), \epsilon_0(N) \rightarrow 0, \text{ pour } N \rightarrow \infty$$

Le problème est d'évaluer la vitesse avec laquelle les $\epsilon(N)$ convergent vers 0, puisque de cette vitesse dépend la durée de notre expérience. Or, un calcul rapide de propagation d'erreurs, donne pour l'écart-type $\sigma(\eta^m)$ des facteurs de réponse mesurés :

$$\sigma(\eta_{\pm 0}^m) = \frac{1}{I_0^m} \sqrt{\sigma^2(I_{\pm}^m) + \left(\frac{I_{\pm}^m}{I_0^m}\right)^2 \sigma^2(I_0^m)} \quad (\text{I.6})$$

où $I^m(N)$ a été remplacé par I^m afin de clarifier les expressions.

En faisant l'hypothèse raisonnable que les I^m suivent une statistique de Poisson² et que l'effet du champ est faible ($\sigma^2(I_{\pm}^m) = I_{\pm}^m \approx I_0^m = \sigma^2(I_0^m)$), (I.6) devient simplement :

$$\sigma(\eta_{\pm 0}^m) \approx \sqrt{\frac{2}{I_0^m}}$$

(I.7)

¹ Il pourrait être intéressant à l'avenir de remédier à cet inconvénient. Il suffirait (!) de lire le contenu des échelles de comptage toutes les périodes T (≈ 10 ms), de le stocker dans un fichier de la mémoire de l'ordinateur, remettre à zéro les échelles de comptage, puis recommencer. Le tout sans introduire de temps morts et autres effets systématiques désastreux, et aussi sans saturer la mémoire de l'ordinateur...

² En toute rigueur ce sont les intensités i qui suivent une statistique de Poisson. Mais la variable aléatoire $I(N) = i(1) + \dots + i(n) + \dots + i(N)$, somme de N variables aléatoires de Poisson $i(n)$, indépendantes, suit aussi une statistique de Poisson, très proche d'ailleurs d'une gaussienne, dans le cas où N est grand.

Ainsi, si η^m est de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} et qu'on veuille le mesurer à 10 % près, il faut alors compter une intensité diffractée I_m^0 de l'ordre de 10^8 - 10^{10} photons. Or, supposons que dans le cas le plus optimiste, la réflexion étudiée sature le détecteur, c'est à dire que le nombre de photons *par seconde* soit de l'ordre de 10^5 . Le temps de comptage varie alors de la dizaine de minutes dans le cas le plus favorable ($\eta^m \approx 10^{-3}$) à la journée ($\eta^m \approx 10^{-4}$). Si la réflexion est d'intensité plus faible, ces temps augmentent très rapidement, passant typiquement à la semaine voire au mois !

Nous touchons là LE point sensible, qui explique pourquoi la mesure d'effets si faibles est restée longtemps du domaine de la marginalité¹. Ce n'est qu'avec la venue des sources X intenses du type anode tournante et synchrotron, qu'il est enfin possible d'envisager un avenir sérieux pour ce type de mesures². Mais d'un autre côté, ces temps de mesure importants justifient l'emploi de la méthode de modulation, les conditions expérimentales ayant bien le temps de changer en une semaine...

¹Godefroy dans la conclusion de sa thèse (Godefroy, 1963) écrit : " ... la mesure de la variation globale d'intensité de la raie 311 ($\eta = 20 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-4}$) a été faite en comptant $2.8 \cdot 10^6$ impulsions, ce qui a exigé 14 jours de fonctionnement de l'appareil. De telles durées d'expériences sont possibles parce que la méthode n'a aucune exigence du point de vue stabilité, mais il faut en tenir compte quand on envisage les applications ultérieures." Dans le même ordre d'idée, Puget et Godefrot (1975), écrivent : " η étant trop faible la durée de mesure nécessaire pour avoir une précision suffisante est excessivement longue (40 ans pour le plan (110))."

²Et encore ! On est loin de pouvoir obtenir une carte *expérimentale* de la densité électronique perturbée par le champ électrique statique. Tout au plus peut-on mesurer une trentaine, au mieux une centaine de réflexions, à partir desquelles les quelques paramètres d'un modèle simplifié pourront être affinés (voir par exemple, Paturle *et al.*, 1989 ou Graafsma *et al.*, 1990). A supposer même que l'intensité des sources X augmentent encore, ou que l'on utilise d'assez gros cristaux, il restera toujours des contraintes d'ordre technologique, comme le temps mort fini du détecteur (le meilleur détecteur actuel, commercialisé par Siemens, possède un seuil de saturation de l'ordre de 10^6 photons/s). Une meilleure approche serait d'augmenter la réponse du cristal, soit en appliquant une tension plus forte, soit en jouant avec la fréquence du champ, afin de se placer à l'une des fréquences caractéristiques du matériau (modes acoustiques et optiques, transitions optiques). On entend déjà dans les coulisses du synchrotron, quelques rumeurs au sujet d'expériences d'interaction couplée laser - rayon X qui permettrait d'accéder *expérimentalement* à la densité électronique excitée (Becker *et al.*, 1990). Mais, shuuttttt.....!

I-4.3. Les erreurs systématiques

A supposer que le problème des fluctuations aléatoires soit résolu par un temps de comptage suffisamment long, il reste le problème délicat des erreurs systématiques.

I-4.3.1. Les effets systématiques sur les intensités diffractées

D'une manière très générale, les intensités mesurées à l'issue de N cycles du champ électrique alternatif, $I_{+,0,-}^m(N)$ diffèrent de leurs vraies valeurs $I_{+,0,-}^r$ par :

$$I_{+,0,-}^m(N) = \alpha_{+,0,-}^t(N) I_{+,0,-}^r + \beta_{+,0,-}^t(N) \quad (I.8)$$

avec

$$\begin{cases} \alpha_{+,0,-}^t(N) = \alpha_{+,0,-}^{\text{cristal}}(N) \alpha_{+,0,-}^{\text{autres}}(N) \\ \beta_{+,0,-}^t(N) = \beta_{+,0,-}^{\text{cristal}}(N) + \beta_{+,0,-}^{\text{autres}}(N) \end{cases} \quad (I.9)$$

Analysons le contenu de (I.8).

a) Effet "α" versus effet "β"

Tout d'abord, il y a deux types d'effets systématiques possibles : ceux qui augmentent (ou diminuent) l'intensité mesurée *proportionnellement* à l'intensité réelle de la réflexion, et ceux qui ajoutent (ou soustraient) une intensité parasite *indépendante* de l'intensité réelle de la réflexion étudiée. Les premiers sont donc *multiplicatifs* (symbolisés par la lettre "α"), les deuxièmes sont *additifs* (symbolisés par la lettre "β"). Nous verrons que les effets multiplicatifs et les effets additifs influencent les facteurs de réponse d'une manière très différente.

b) Effet "cristal" versus effet "autres"

D'autre part, ces effets systématiques peuvent avoir deux *origines* différentes : "cristal" ou "autres".

Par "cristal" nous voulons dire, tous les effets systématiques issus de l'interaction des rayons X avec le cristal. En d'autres termes, ce sont les effets systématiques "classiques"¹ :

(effets "cristal" multiplicatifs : α^{cristal})

- . absorption des rayons X dans le cristal ==> correction : A
- . polarisation des rayons X lors du processus de diffraction ==> correction : P
- . influence de la géométrie de diffraction et de la vitesse de "pénétration" d'un point du réseau réciproque dans la sphère d'Ewald ==> correction : L (facteur de Lorentz)
- . diffusion inélastique thermique des rayons X ==> correction : TDS
- . extinction (primaire et/ou secondaire) ==> correction : E

d'où : $\alpha^{\text{cristal}} = A P L TDS E$

(effets "cristal" additifs : β^{cristal})

- . réflexion multiple ==> correction : M

d'où : $\beta^{\text{cristal}} = M$

Si l'on prend les précautions nécessaires, le phénomène de réflexion multiple peut être totalement éliminé ($\beta^{\text{cristal}} = 0$). Certains effets "cristal" multiplicatifs peuvent parfois être réduits notablement, en jouant sur la taille, la géométrie de l'échantillon et/ou sur les caractéristiques de la source X (longueur d'onde, polarisation). A défaut, il est possible, en général, de les corriger dans l'étape classique du "traitement des données" (voir par exemple, Blessing, 1987 ; Rees, 1977). Mais souvent, ces corrections dépendent de paramètres expérimentaux connus avec une précision limitée (comme la géométrie, le coefficient d'absorption, la perfection du cristal, l'intensité, la polarisation, la monochromaticité, la divergence du faisceau X) qui les rendent parfois très approximatives. Si ces corrections pouvaient être évitées, le traitement des données en serait grandement facilité et les résultats bien plus justes ! Or, nous verrons justement, que les facteurs de réponse sont pratiquement insensibles à tout effet "cristal" multiplicatif...

¹Ils sont en fait tellement "classiques" qu'ils ne sont plus considérés, de nos jours, comme des effets "systématiques", mais des effets "corrigeables". Pour une discussion sur la définition précise des erreurs systématiques, voir par exemple (Hamilton, 1969).

Les effets "autres" sont tous les autres effets systématiques possibles (hormis ceux qui sont issus de l'application du champ électrique). Nous sommes limités seulement par notre imagination¹. Cependant dans notre cas, nous avons mis en évidence quelques effets à considérer plus sérieusement que d'autres :

- . le bruit de fond (effet additif)
- . la dérive de l'intensité incidente (effet multiplicatif)
- . la saturation du détecteur (effet additif)

La saturation du détecteur peut facilement être détectée (forme bizarre en "volcan" des réflexions, ou intensités mesurées aux alentours de 10^5 c/sec...) et évitée (en plaçant des feuilles d'aluminium devant le détecteur, par exemple).

L'intensité incidente peut être détectée et enregistrée en continu en même temps que l'expérience, et n'est donc pas *a priori* un problème.

c) Effet "+,0,-"

L'application du champ électrique peut avoir aussi des effets systématiques désastreux sur les intensités diffractées. Nous en avons mis en évidence deux :

- . l'asymétrie interne de l'électronique de modulation (effet multiplicatif),
- . l'effet du champ sur l'extinction (effet multiplicatif).

Ces effets seront détaillés au § I.4.3.3

d) Effet "(N)" ou effet du temps

Pour corser le problème, tous ces effets systématiques peuvent varier au cours du temps² : les intensités $i(n)$ varient d'un cycle n à l'autre, engendrant une variation des I^m avec le nombre de cycles N . L'effet du temps le plus important est celui de la dérive de l'intensité incidente. Cette dérive est mesurable : nous verrons cependant que si elle n'est pas négligeable, il faut faire très attention dans la manière de la corriger.

Tous ces effets doivent être pris en compte *simultanément* lors de la correction des facteurs de réponse.

¹ Par exemple, pour une discussion sur les sources possibles d'instabilités mécaniques et électroniques d'un diffractomètre 4-cercles, voir (Hoppe, 1969).

² Nous ne considérons pas ici les effets du temps d'ordre *aléatoire*, déjà traités au § I.4.2.

I - 4.3.2. Les effets systématiques sur les facteurs de réponse

Utilisant (I.8 et I.2), les facteurs de réponse s'écrivent :

$$\eta_{\pm 0}^m(N) = \frac{\alpha_{\pm}^t(N) I_{\pm}^r - \alpha_0^t(N) I_0^r}{\alpha_0^t(N) I_0^r + \beta_0^t(N)} + \frac{\beta_{\pm}^t(N) - \beta_0^t(N)}{\alpha_0^t(N) I_0^r + \beta_0^t(N)} \quad (\text{I.10})$$

Après quelques manipulations¹, afin de mettre en évidence les facteurs de réponses réels η^r , (I.10) peut se mettre sous la forme simple :

$$\eta_{\pm 0}^m(N) = \eta_{\pm 0}^r \left[1 + \frac{A_{\pm 0}^t(N)}{\eta_{\pm 0}^r} \right] [1 - \epsilon_0^t(N)] + \frac{B_{\pm 0}^t(N)}{\epsilon_0^t(N)} \quad (\text{I.11})$$

avec

$$A_{\pm 0}^t(N) = \frac{\alpha_{\pm}^t(N) - \alpha_0^t(N)}{\alpha_0^t(N)}; \quad B_{\pm 0}^t(N) = \frac{\beta_{\pm}^t(N) - \beta_0^t(N)}{\beta_0^t(N)} \quad (\text{I.12})$$

et

$$\epsilon_0^t(N) = \frac{\beta_0^t(N)}{I_0^m(N)} \quad (\text{I.13})$$

Les A(N) et B(N) peuvent être considérés comme des sortes de facteurs de réponse "systématiques", A étant le facteur de réponse systématique *multiplicatif* et B le facteur de réponse systématique *additif*.

$\epsilon_0(N)$ mesure l'importance des effets systématiques additifs par rapport à l'intensité mesurée (sans champ électrique). Si β_0 est uniquement du bruit de fond, alors $\epsilon_0(N)$ est, à peu de chose près, le rapport du bruit sur le signal.

¹On utilise aussi le fait que $\alpha_0^t I_0^r = I_0^m - \beta_0^t$.

Il est fort peu probable que les erreurs systématiques *additives* soit dépendantes de l'état du champ électrique, c'est à dire que $B_{\pm 0} \approx 0$. (I.11) devient alors :

$$\eta_{\pm 0}^m(N) = \eta_{\pm 0}^r \left[1 + \frac{A_{\pm 0}^t(N)}{\eta_{\pm 0}^r} \right] [1 - \epsilon_0^t(N)]$$

La formule de correction des facteurs de réponse mesurés est donc :

$$\boxed{\eta_{\pm 0}^r = \frac{\eta_{\pm 0}^m(N)}{1 - \epsilon_0^t(N)} - A_{\pm 0}^t(N)}$$
(I.14)

On remarque que A et ϵ_0 contribuent de manière indépendante à la formule de correction. Ils peuvent donc être analysés séparément.

D'autre part, l'erreur relative sur les facteurs de réponse réels est :

$$\frac{\Delta \eta_{\pm 0}}{\eta_{\pm 0}} = \frac{\eta_{\pm 0}^r - \eta_{\pm 0}^m}{\eta_{\pm 0}^m} = \frac{\epsilon_0^t}{1 - \epsilon_0^t} - \frac{A_{\pm 0}^t}{\eta_{\pm 0}^m}$$

ϵ_0 contribue donc de manière pratiquement directe à l'erreur relative. Par contre, A est divisé par η (qui est très petit en général). Ce rapport peut donc devenir grand. Toute la discussion repose donc sur l'ordre de grandeur de A par rapport à η . En pratique, nous aimerions pouvoir détecter une réponse de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} à 10 % près. Il faut donc que $A < 10^{-5}$ - 10^{-6} pour pouvoir le négliger. Mais si A est de l'ordre de η , voire supérieur, alors il faudra absolument corriger la réponse mesurée de cette erreur systématique.

Reprenant la division "cristal"/"autres" du § I.4.3.1, ϵ_0 et A se réécrivent

$$\epsilon_0^t(N) = \frac{\beta_0^{\text{cristal}}(N) + \beta_0^{\text{autres}}(N)}{I_0^m(N)} = \epsilon_0^{\text{cristal}}(N) + \epsilon_0^{\text{autres}}(N)$$
(I.15)

$$A_{\pm 0}^t(N) = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{cristal}}(N) \alpha_{\pm}^{\text{autres}}(N) - \alpha_0^{\text{cristal}}(N) \alpha_0^{\text{autres}}(N)}{\alpha_0^{\text{cristal}}(N) \alpha_0^{\text{autres}}(N)}$$
(I.16)

Si les α_{\pm} diffèrent peu des α_0 alors (I.16) devient (au premier ordre dans ces différences) :

$$A_{\pm 0}^t(N) \approx A_{\pm 0}^{\text{cristal}}(N) + A_{\pm 0}^{\text{autres}}(N) \quad (\text{I.17})$$

avec

$$\begin{cases} A_{\pm 0}^{\text{cristal}}(N) = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{cristal}}(N) - \alpha_0^{\text{cristal}}(N)}{\alpha_0^{\text{cristal}}(N)} \\ A_{\pm 0}^{\text{autres}}(N) = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{autres}}(N) - \alpha_0^{\text{autres}}(N)}{\alpha_0^{\text{autres}}(N)} \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

D'après (I.15) et (I.17), il est donc possible de traiter les erreurs systématiques *séparément*, l'effet total étant simplement la somme des effets individuels.

I-4.3.3. Applications à notre expérience

a) La formule de correction

Appliquons maintenant les résultats généraux du paragraphe précédent au cas particulier de notre expérience. Nous avons recensé au § I.4.3.1, les différentes causes possibles d'erreurs systématiques :

Effets multiplicatifs

Dans les effets type "cristal", seules les corrections classiques d'absorption (A), polarisation (P), Lorentz (L), diffusion thermique diffuse (TDS) et extinction (E) interviennent. Tous ces effets sont *a priori* peu dépendant du temps et du champ électrique, sauf l'extinction-absorption sur lesquelles le champ électrique peut avoir une influence.

Les "autres" effets multiplicatifs à étudier sérieusement sont : l'asymétrie interne de l'électronique ($\alpha^{\text{électronique}}$), dépendant du champ mais pas du temps, et la dérive de l'intensité incidente ($\alpha^{\text{dérive}}$) qui elle, dépend à la fois du champ et du temps. Nous avons donc :

$$\begin{cases} \alpha_{+,0,-}^{\text{cristal}}(N) = \alpha_{+,0,-}^{\text{cristal}} = \alpha_0^{\text{classique}} \alpha_{+,0,-}^{\text{extinction}} \\ \alpha_{+,0,-}^{\text{autres}}(N) = \alpha_{+,0,-}^{\text{électronique}} \alpha_{+,0,-}^{\text{dérive}}(N) \end{cases}$$

avec

$$\begin{cases} \alpha_0^{\text{classique}} = P_0 L_0 TDS_0 \\ \alpha_{+,0,-}^{\text{extinction}} = E_{+,0,-} A_{+,0,-} \end{cases}$$

Effets additifs

Seul le bruit de fond est à considérer (β^{bdf}). Il ne dépend *a priori* ni du champ, ni du temps.

Nous avons donc :

$$\begin{cases} \beta_{+,0,-}^{\text{cristal}}(N) = 0 \\ \beta_{+,0,-}^{\text{autres}}(N) = \beta_0^{\text{bdf}} \end{cases}$$

La formule de correction des facteurs de réponse est donc dans notre cas :

$$\eta_{\pm 0}^r = \frac{\eta_{\pm 0}^m(N)}{1 - \epsilon_0^t(N)} - A_{\pm 0}^t(N)$$

avec

$$A_{\pm 0}^t(N) = A_0^{\text{classique}} + A_{\pm 0}^{\text{extinction}} + A_{\pm 0}^{\text{électronique}} + A_{\pm 0}^{\text{dérive}}(N)$$

et

$$\epsilon_0^t(N) = \epsilon_0^{\text{bdf}}$$

(I.19)

Examinons maintenant chacun des effets systématiques en essayant d'évaluer leurs ordres de grandeur respectifs.

b) *L'effet du bruit de fond*

Nous avons (I.14) :

$$\epsilon_0^{\text{bdf}} = \frac{\beta_0^{\text{bdf}}(N)}{I_0^m(N)}$$

ϵ^{bdf} est toujours inférieur à 1. L'effet du bruit de fond est donc toujours de *sous-estimer* la vraie réponse. Pour les réflexions fortes, l'effet est négligeable en général, ϵ^{bdf} étant de l'ordre de 1-10 %. Par contre, il peut facilement diminuer la réponse de 50 %, pour les réflexions faibles. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, d'essayer de réduire ce bruit de fond au maximum, en prenant les précautions classiques (sélection en énergie des photons reçus par le détecteur ; petite ouverture du détecteur, long "nez" monté en face du détecteur, etc). Mais il ne peut être totalement éliminé. Il faut alors l'évaluer, à l'aide d'une méthode du type Lehman-Larsen (Lehmann & Larsen, 1974) qui demande en général, la collecte de tout le profil de la raie.

c) *Les corrections dites "classiques"*

Nous avons :

$$A_0^{\text{classique}} = \frac{\alpha_0^{\text{classique}} - \alpha_0^{\text{classique}}}{\alpha_0^{\text{classique}}} = 0 \quad !$$

Toutes ces corrections "classiques" indispensables dans le cas de la mesure des intensités deviennent donc inutile dans le cas des facteurs de réponse. C'est un atout supplémentaire de la méthode de modulation.

d) *L'asymétrie interne de l'électronique*

Le système électronique de modulation responsable de la génération de la haute-tension alternative, de la synchronisation de la détection avec la tension (y compris les délais) et de l'aiguillage correspondant de la sortie du détecteur vers les trois compteurs, n'est parfait que jusqu'à un certain degré de précision. Pour exemples : les durées respectives des seuils de tension "+", "-", et "0" ne sont pas rigoureusement les mêmes ; de même pour les délais attendus ; le temps de

basculement de l'aiguillage des impulsions du détecteur vers les compteurs peut différer légèrement d'un compteur à l'autre. Quelqu'en soit l'origine, cette asymétrie suivant l'état du champ induit une asymétrie systématique dans les intensités mesurées. Cet effet peut être minimisé en utilisant les meilleurs composants électroniques¹ mais il est très important de pouvoir le chiffrer afin de le corriger, si nécessaire.

Or, cet effet n'est rien d'autre, dans le jargon de notre petite théorie, qu'un effet systématique "autres", multiplicatif, dépendant du champ et indépendant du temps... Il est donc régi par le facteur de réponse systématique $A^{\text{électronique}}$:

$$A_{\pm 0}^{\text{électronique}} = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{électronique}} - \alpha_0^{\text{électronique}}}{\alpha_0^{\text{électronique}}}$$

Pour connaître $A^{\text{électronique}}$, il suffit tout simplement d'annuler l'effet réel η^r et tous les autres effets systématiques, qu'ils soit multiplicatifs ou additifs, "cristal" ou "autres" ! En effet, d'après (I.18), on mesure alors directement $A^{\text{électronique}}$:

$$\eta_{\pm 0}^m = A_{\pm 0}^{\text{électronique}}$$

En pratique, il suffit de supprimer la tension tout en gardant la source X^2 et le système de modulation allumés (les effets systématiques électroniques sont conservés). En mesurant les intensités I^m pendant suffisamment longtemps, les corrections $A^{\text{électronique}}$ sont déduites avec une très grande précision³. Ces corrections sont dans notre cas (voir tableau IV.I) de l'ordre de 10^{-4} et fortement asymétriques⁴. Il est donc très important d'en tenir compte.

¹ Il semble néanmoins que la limite actuelle de cet effet "technologique" soit au mieux de 10^{-5} .

² En pratique, il est plus avantageux de remplacer les impulsions TTL sortant du détecteur (et donc issues des rayons X) par un générateur d'impulsions, pouvant produire jusqu'à 10^7 impulsions/seconde. C'est gagner un facteur 100 dans le temps de comptage, puisque la limite physique du détecteur est de 10^5 photons/seconde.

³ Il est à noter qu'il est impossible de remonter aux corrections individuelles α_{\pm} et α_0 sur les intensités, à partir de la simple connaissance des $A_{\pm 0}$ (3 inconnues pour deux équations !).

⁴ Cette précision assez mauvaise aurait pour origine les imperfections de l'oscillateur local qui sert de référence de fréquence. D'après nos électroniciens, elle pourrait être améliorée facilement d'un facteur 10, par l'utilisation de meilleurs oscillateurs tout récemment introduits sur le marché.

e) Effet du champ électrique sur l'extinction-absorption

Le champ électrique peut avoir des effets assez subtils sur les intensités diffractées. Ainsi, il a été observé que l'application d'un *faible* champ électrique statique sur le quartz (Yamashita & Kato, 1975) ou le α -LiIO₃ (Bouillot *et al.*, 1982) pouvait augmenter les intensités par un facteur 3 ! Cet effet est attribué à une réduction importante de l'extinction. Il semblerait en effet, que ces cristaux, pratiquement parfaits dans le sens de la théorie dynamique, possèdent néanmoins une certaine distribution de défauts ponctuels, autour desquels des distortions importantes du réseau apparaissent sous l'effet du champ électrique. Il se créerait donc à l'intérieur du cristal un *gradient de déformation* de la structure cristalline et par conséquent une réduction importante de l'extinction¹. Les mécanismes responsables de cette déformation *inhomogène* ne sont pas bien élucidés. Néanmoins, deux facteurs indispensables à l'apparition de cet effet, ont été mis en évidence : une forte piézo-électricité + une faible conductivité ionique². L'explication la plus plausible serait alors la suivante (dans le cas de LiIO₃) : les ions Li⁺ se déplacent sous l'effet du champ (conductivité ionique) et sont piégés et accumulés au voisinage des défauts ponctuels du cristal ; il en résulte l'apparition de champs électriques internes locaux énormes ($\approx 10^8$ V/m), responsables à leur tour (effet piézo-électrique inverse), de déformations locales importantes du réseau cristallin ($\Delta c/c \approx 10^{-2}$ dans LiIO₃ !)³. Si le cristal n'est pas piézo-électrique ou s'il ne possède pas la conductivité appropriée, la réduction de l'extinction disparaît.

Dans notre cas (cristaux moléculaires organiques), la perfection cristalline est proche de la totale imperfection (!), comme en témoigne la largeur des raies de Bragg ($\approx 1^\circ$). Le phénomène d'extinction est donc *a priori* faible et de nature essentiellement *secondaire*. Toutes les considérations précédentes portaient implicitement sur la réduction de l'extinction *primaire* et donc ne s'appliquent pas à notre cas. S'il y a néanmoins un effet du champ électrique sur l'extinction primaire, il sera beaucoup moins drastique que dans le cas de ces cristaux ioniques cités précédemment, initialement proche de la perfection. D'autre part, si conduction il y a, elle est beaucoup plus faible que dans les cristaux

¹Une déformation homogène du réseau est sans conséquence sur l'extinction.

²Ces deux propriétés, piézo-électricité et conductivité ionique, doivent aussi posséder des symétries similaires, afin que leurs effets s'additionnent. Ainsi, dans LiIO₃, l'augmentation de l'intensité diffractée n'est significative que quand le champ électrique est appliqué suivant une direction correspondant *à la fois* à la conductivité ionique maximum *et* à la réponse piézo-électrique maximum.

³Aucun déplacement des raies n'est cependant observé, seule leur forme et intensité maximum varient. Ce n'est pas étonnant puisque le faisceau incident, dont la largeur est grande par rapport à ces distortions locales, ne voit que la moyenne (nulle) de ces effets. Par contre, Stahl *et al.* (1990) dans leur expérience avec le LiNbO₃ (structure proche de LiIO₃), ont observé un décalage des raies sous l'effet du champ électrique appliqué (en plus d'une forte variation de la forme des raies). L'explication alors très plausible, vu la géométrie de leur expérience, est que la distortion du réseau se fait essentiellement à la surface du cristal (phase "congruente"), l'intérieur gardant sa grande perfection cristalline (phase "stochiométrique"). Il semblerait que la diffusion des ions Al³⁺ des électrodes à l'intérieur de la couche superficielle de l'échantillon, soit responsable de cette déformation.

ioniques, interdisant le mécanisme cité ci-dessus, même si l'effet piézo-électrique peut être important, voire du même ordre de grandeur¹.

Par contre, le champ électrique peut avoir un effet sur l'extinction *secondaire*, via son effet sur les intensités diffractées. En effet, la correction d'extinction secondaire $\alpha^{\text{extinction}}$ dépend de l'intensité réelle I^r (voir par exemple, Becker & Coppens, 1974). Dans le cas d'une faible correction, cette dépendance devient linéaire :

$$I^m = \alpha^{\text{extinction}} I^r \quad \text{avec} \quad \alpha^{\text{extinction}} \approx 1 - \gamma I^r$$

où γ est une constante² ($\gamma I^r \ll 1$) qui dépend essentiellement de la distribution de la mosaïque du cristal et de la longueur de parcours du faisceau X (incident + diffracté) dans le cristal.

Puisque l'intensité I^r varie *a priori* avec le champ appliqué, nous sommes bien dans le cas d'un effet systématique, type "cristal", multiplicatif, dépendant du champ et indépendant du temps. Il faut donc revenir sur l'hypothèse du § I.4.3.3.c, où les effets du champ avaient été négligés dans les α^{cristal} et inclure les corrections :

$$\alpha_{\pm}^{\text{extinction}} = 1 - \gamma I_{\pm}^r; \quad \alpha_0^{\text{extinction}} = 1 - \gamma I_0^r$$

La correction $A^{\text{extinction}}$ est alors :

$$A_{\pm 0}^{\text{extinction}} = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{extinction}} - \alpha_0^{\text{extinction}}}{\alpha_0^{\text{extinction}}} = -\eta_{\pm 0}^r \left(\frac{\gamma I_0^r}{1 - \gamma I_0^r} \right) \approx -\eta_{\pm 0}^r (\gamma I_0^r) \quad (\text{I.20})$$

L'effet de l'extinction, étant pondéré par le facteur de réponse η^r est donc en général, du deuxième ordre. Néanmoins, γI^r peut devenir de l'ordre de 0.1-0.3 pour quelques réflexions fortes aux bas angles, induisant donc une erreur relative de 10 à 30 % sur la réponse. Il faut donc se méfier *a priori* de ces réflexions.

La meilleure méthode reste cependant de connaître le paramètre γ , sachant qu'il varie d'un échantillon et d'une expérience à l'autre. Le seul moyen serait de l'affiner à partir des I_0^m mesurés et de la connaissance de la structure du cristal.

¹Y a-t-il un sens à parler de conductivité et de piézo-électricité dans un cristal *mosaïque* ? Oui, de même qu'il y a un sens à parler de ses indices de réfraction, de ses effets électro-optiques ou de génération de 2^{ème} harmonique. Il faut comprendre ces propriétés physiques comme des *moyennes* sur l'ensemble du cristal, dans lesquelles les variations *locales*, même importantes, disparaissent sous l'effet "du nombre". *Macroscopiquement*, un cristal mosaïque peut être considéré comme *homogène*.

²En toute rigueur, γ varie suivant l'angle de Bragg, la dimension et l'absorption de l'échantillon. Cependant, le produit γI^r , dominé par I^r , ne devient en général important, que pour les raies fortes aux bas angles.

Dans le cas de l'absorption, $A \sim e^{-\mu T}$, l'effet vient surtout de ce que le chemin optique T varie sous l'influence du champ. Pour un cristal d'épaisseur ~ 1 mm, l'effet piezo-électrique induit une déformation macroscopique du cristal $dT \sim 1 \mu\text{m}$. Pour un coefficient d'absorption $\mu \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ (voir tableau II.1) nous obtenons alors :

$$\frac{dA}{A} \sim \mu dT = 10^{-3}$$

f) *La dérive de l'intensité incidente*

Les sources X possèdent toujours une durée de vie limitée (spécialement les sources X intenses comme les anodes tournantes et les synchrotrons¹) pendant laquelle l'intensité du rayonnement diminue régulièrement.

Analysons plus en détail, l'effet de cette dérive sur les facteurs de réponse mesurés. Nous sommes dans le cas d'un effet systématique, type "autres", multiplicatif, dépendant à la fois de la structure temporelle du champ électrique et du temps. Cette dérive doit donc être étudiée au niveau même de chaque cycle n et ce, pour chacun des états "+", "0" et "-" du champ électrique. L'influence de la dérive sur les intensités $i_{+,0,-}(n)$ comptées au cycle n , peut s'exprimer par :

$$i_{+,0,-}(n) = a_{+,0,-}^{\text{dérive}}(n) i_{+,0,-}^r$$

Les intensités mesurées à la fin de N cycles seront donc :

$$I_{+,0,-}^m(N) = \alpha_{+,0,-}^{\text{dérive}}(N) I_{+,0,-}^r$$

avec

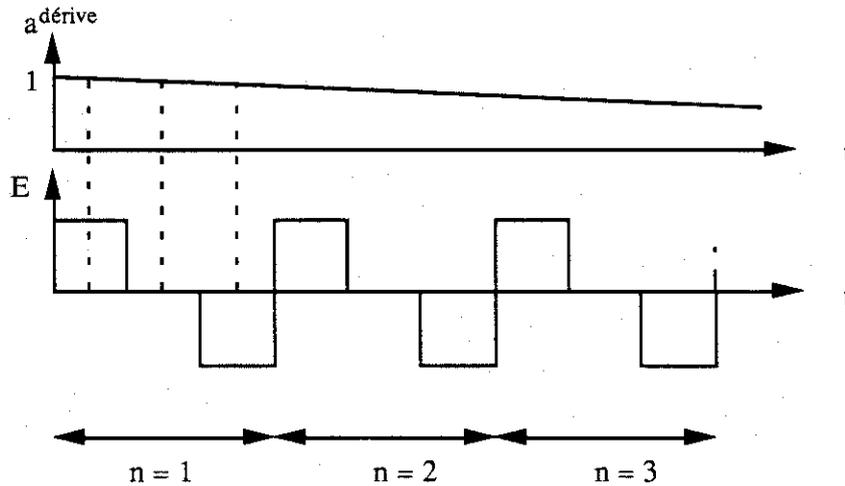
$$\alpha_{+,0,-}^{\text{dérive}}(N) = \sum_{n=1}^N a_{+,0,-}^{\text{dérive}}(n)$$

La correction à apporter aux facteurs de réponse est alors donnée par :

$$A_{\pm 0}^{\text{dérive}}(N) = \frac{\alpha_{\pm}^{\text{dérive}}(N) - \alpha_0^{\text{dérive}}(N)}{\alpha_0^{\text{dérive}}(N)} = \frac{\sum_{n=1}^N [a_{\pm}^{\text{dérive}}(n) - a_0^{\text{dérive}}(n)]}{\sum_{n=1}^N a_0^{\text{dérive}}(n)} \quad (\text{I.21})$$

¹ Le filament métallique qui sert de cathode dans l'anode tournante a une durée de vie typique de 1000-1500 heures de fonctionnement. Les "runs" du synchrotron vont de 24 heures pour les sources dite "dédiées" à 1 heure pour les sources "non dédiées".

Pour aller plus loin, il faut préciser les $a_{+,0,-}(n)$. Dans notre cas, la dérive était linéaire, (le raisonnement suivant peut être généralisé à n'importe quelle forme de dérive). L'unité de temps critique est $T/3$, T étant la durée d'un cycle. Soit k , le taux de décroissance de l'intensité par $1/3$ de cycle. Supposons d'autre part, que l'on commence la mesure par l'état "+" du champ électrique :



L'effet de dérive est donc au $n^{\text{ième}}$ cycle :

$$\begin{cases} a_+^{\text{dérive}}(n) = 1 - k n \\ a_0^{\text{dérive}}(n) = 1 - k (n + 1) = a_+^{\text{dérive}}(n) - k \\ a_-^{\text{dérive}}(n) = 1 - k (n + 2) = a_+^{\text{dérive}}(n) - 2k \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

On montre alors facilement que les corrections (I.21) sur les facteurs de réponse sont :

$$\begin{aligned} A_{+0}^{\text{dérive}}(N) &= \frac{k}{1 - \frac{k}{2}(N + 3)} \\ A_{-0}^{\text{dérive}}(N) &= -A_{+0}^{\text{dérive}}(N) \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

On retrouve bien les deux ingrédients de départ, k et N : l'effet systématique augmente avec la dérive k^1 , mais aussi avec le nombre de cycles N , c'est à dire le temps total de la mesure². Pour pouvoir négliger la dérive, il faut donc que

$$k \ll \frac{\eta^r}{1 + N \eta^r}$$

¹Puisque k augmente avec la période du champ, il est préférable d'utiliser des hautes fréquences plutôt que des basses.

²On remarque aussi que l'effet de la dérive est symétrique: $A_{-0} = -A_{+0}$

Essayons d'évaluer k dans le cas du synchrotron. Le courant de particules chargées à l'intérieur de l'anneau possède une durée de vie limitée. Pour un synchrotron du type NSLS, cette décroissance du courant est linéaire avec le temps et de l'ordre de 10 mA par heure, pour un courant initial de l'ordre de 200 mA. Pendant une durée de $T/3$ ms la variation relative de l'intensité incidente est donc de l'ordre de $k = T \cdot 10^{-8}$. Si le champ électrique oscille à la fréquence de 50 Hz ($T=20$ ms) alors $k \approx 10^{-6} \cdot 10^{-7}$. Si l'on cherche à mesurer un η^r de l'ordre de 10^{-5} à 10 % près, l'effet de la dérive pourra être négligé tant que le nombre de cycles ne dépasse pas $N \approx 10^6$, c'est à dire que la mesure ne dépasse pas l'heure de durée! Dans notre expérience, $N \approx 10^3$ et donc $A^{\text{dérive}} \approx 10^{-7} \cdot 10^{-8}$. La meilleure stratégie reste cependant de faire plusieurs mesures courtes plutôt qu'une seule longue mesure¹.

Dans le cas où cette dérive n'est pas négligeable, il faut faire très attention à la manière de la corriger. En effet, la correction est différente si on commence la mesure avec le champ dans l'état "+", ou "0", ou "-" !

Nous avons déjà examiné le cas où la premier cycle commençait par "+". Regardons le cas "0". (I.22) devient alors :

$$\begin{cases} a_0^{\text{dérive}}(n) = 1 - k n \\ a_{-}^{\text{dérive}}(n) = 1 - k(n + 1) = a_0^{\text{dérive}}(n) - k \\ a_{+}^{\text{dérive}}(n) = 1 - k(n + 2) = a_0^{\text{dérive}}(n) - 2k \end{cases}$$

Les corrections deviennent alors :

$$A_{+0}^{\text{dérive}}(N) = - \frac{2k}{1 - \frac{k}{2}(N + 1)}$$

$$A_{-0}^{\text{dérive}}(N) = \frac{1}{2} A_{+0}^{\text{dérive}}(N)$$

Dans le dernier cas où le premier cycle commence par "-", on trouve alors :

$$A_{+0}^{\text{dérive}}(N) = \frac{k}{1 - \frac{k}{2}(N + 5)}$$

$$A_{-0}^{\text{dérive}}(N) = 2 A_{+0}^{\text{dérive}}(N)$$

¹Sans oublier bien sûr, de mesurer et d'enregistrer la dérive de l'intensité tout au long de l'expérience...

Selon le "point de départ", les corrections de dérive peuvent donc varier du simple au double, changer de signe et perdre leur symétrie ! Il est donc très important de savoir comment son électronique fonctionne...

g) *Conclusion*

D'après l'étude précédente, nous pouvons dire que :

- le bruit de fond doit être corrigé, surtout pour les réflexions faibles,
- les corrections "classiques" ne sont pas nécessaires, à part peut-être, l'effet du champ sur l'extinction, qui ne devrait être important que pour les réflexions fortes aux bas angles,
- les effets systématiques dus à l'imperfection de l'électronique de modulation sont de l'ordre de 10^{-4} . Ils sont facilement mesurables et donc corrigables.
- l'effet de dérive de l'intensité est dans la plupart des cas négligeable, étant de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} au synchrotron (NSLS). Il peut être diminué en augmentant la fréquence de la modulation. Il est d'autre part préférable d'effectuer plusieurs mesures courtes plutôt qu'une seule longue mesure. Enfin, si la correction de dérive est indispensable, il est très important de tenir compte de la forme initiale du cycle de la modulation.

La formule de correction (I.19) des facteurs de réponse mesurés se réduit donc à :

$$\eta_{\pm 0}^r = \frac{\eta_{\pm 0}^m(N)}{1 - \frac{\beta_0^{bdf}}{I_0^m}} - A_{\pm 0}^{\text{électronique}}$$

(I.24)

II - LA MESURE DU DEPLACEMENT DE L'ANGLE DE BRAGG

II - 1. Introduction

Dès l'instant qu'un champ électrique statique est appliqué sur un cristal, un effet piézo-électrique inverse apparaît, dans la mesure où le cristal présente la symétrie requise. En théorie, il est possible de déterminer par diffraction X les éléments du tenseur piézo-électrique du cristal, en mesurant le décalage $\Delta\theta$ de l'angle de Bragg d'un grand nombre de réflexions, et ce pour différentes orientations du champ électrique (cf chapitre III).

Il reste néanmoins un gros problème d'ordre pratique. Nous nous heurtons encore une fois à l'ordre de grandeur minuscule des effets du champ électrique, soit dans le cas présent, des déplacements de raies $\Delta\theta$ de 10^{-3} à 10^{-5}° . Sachant que le meilleur diffractomètre actuel 4 cercles possède une précision ultime de $5 \cdot 10^{-4}^\circ$ ¹, il serait vain de tenter une mesure précise directe de $\Delta\theta$.

Par contre, nous savons mesurer très précisément le changement relatif d'intensité, $\eta_{\pm 0}$, grâce à la technique de modulation. L'idée est donc de ramener la mesure de $\Delta\theta$ à celle de $\eta_{\pm 0}$.

II - 2. Effet " ΔI " versus effet " $\Delta\theta$ "

Avant d'aborder le détail du calcul de $\Delta\theta$ à partir de ΔI_{\pm} , il est important de préciser les hypothèses fondamentales à sa validité.

La méthode de modulation permet de mesurer simultanément les trois profils I_+ , I_0 et I_- d'une réflexion donnée. Afin d'isoler les effets minimes du champ électrique du reste du signal mesuré, il est commode d'étudier la différence $\Delta I_{\pm 0}(\theta_i) = I_{\pm}(\theta_i) - I_0(\theta_i)$, en chaque point θ_i ² de ces profils.

Deux effets peuvent alors contribuer à $\Delta I_{\pm 0}(\theta_i)$ (figure I.2) :

- l'effet " $\Delta\theta$ " : c'est le décalage systématique d'un angle $\Delta\theta$ du profil avec champ par rapport au profil sans champ (effet piézo-électrique). Les facteurs de réponse *intégrés* sur tout le profil, $\eta_{\pm 0}$, sont alors nuls, bien que *localement* (en chaque point θ_i) ils puissent atteindre jusqu'à 10 % !

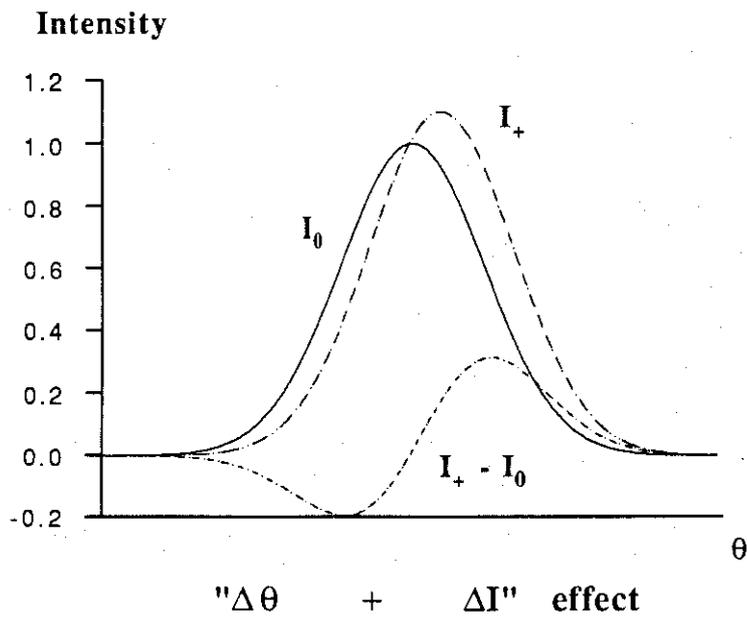
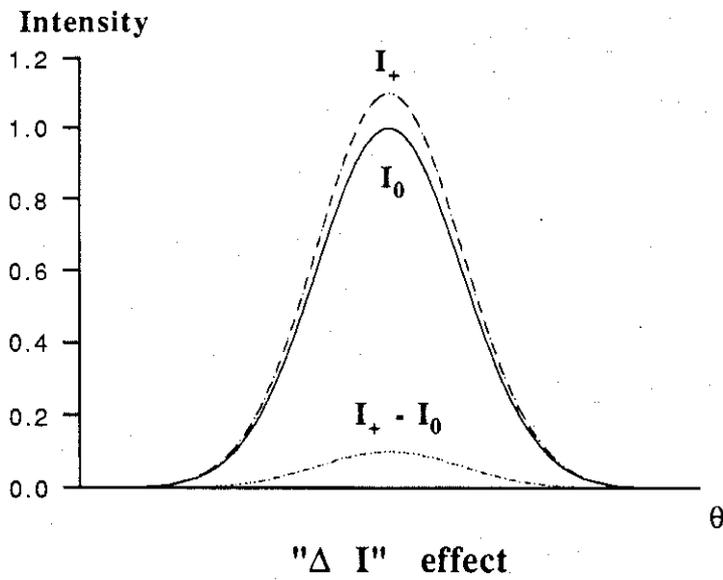
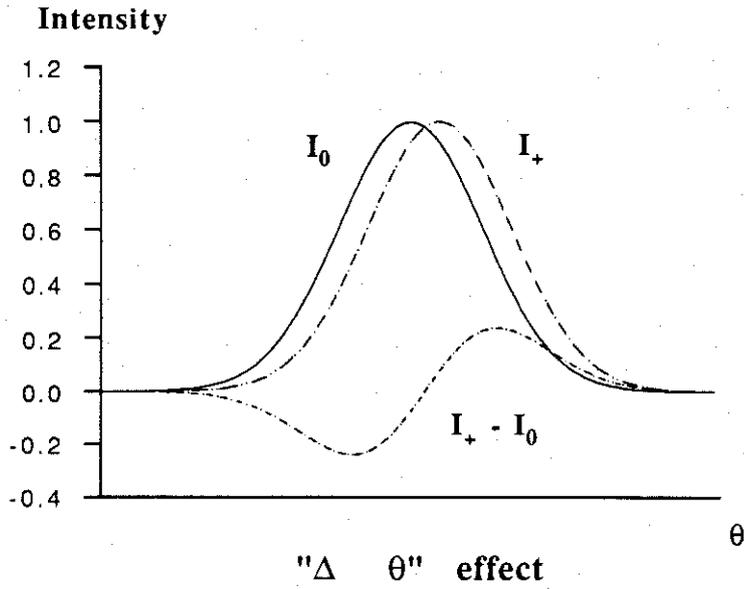
- l'effet " ΔI " : il correspond à une variation *réelle* de l'intensité en chaque point du balayage. Géométriquement, la courbe $\Delta I_{\pm 0}(\theta_i)$ a la forme d'une cloche, soit toute positive, ou toute négative.

¹C'est du moins ce que vante la notice de vente du diffractomètre 4 cercles Huber ! D'après notre propre expérience, une précision de 10^{-3}° est plus réaliste.

²Suivant le type de balayage du profil, θ_i correspond soit vraiment à θ_i ($\theta/2\theta$ scan), soit à $2\theta_i$ (2θ scan).

Figure I.2: Effet " $\Delta\theta$ " versus effet " ΔI "

(Les deux effets ont été largement augmentés. Seul le cas $I_+ - I_0$ est représenté)



Quantitativement, les facteurs de réponse intégrés $\eta_{\pm 0}$ pour tout le profil est non nul, puisque les intensités intégrées avec et sans champ sont différentes. Dans notre cas, l'effet apparaît en tout point du profil, mais localement n'est que de 0,1% à 1%.

A priori, ces deux effets sont simultanément présents. Leur importance relative peut être déduite de l'analyse qualitative des courbes $\Delta I_{\pm 0}(\theta_i)$, et du calcul des facteurs de réponse intégrés $\eta_{\pm 0}$. D'autre part, les $\eta_{\pm 0}$ ne sont pas influencées par l'effet " $\Delta\theta$ ", à condition que la largeur du balayage soit suffisante pour intégrer ce décalage¹.

II - 3. La méthode de la dérivée de l'intensité

Dans la mesure où l'effet " $\Delta\theta$ " est dominant devant l'effet " ΔI ", l'intensité $I_{\pm}(\theta_i)$ (ou $I(\theta_i)$) en chaque point θ_i du profil peut être approchée par :

$$I_{\pm}(\theta_i) \approx I_0(\theta_i - \Delta\theta_{\pm 0, i})$$

où $\Delta\theta_{\pm 0, i}$ est le décalage par rapport à I_0 de la raie I_{\pm} (ou I) en θ_i .

Mais, comme $\Delta\theta_{\pm 0, i}$ est très petit, $I_0(\theta_i - \Delta\theta_{\pm 0, i})$ peut être développée au 1^{er} ordre en $\Delta\theta_{\pm 0, i}$:

$$I_0(\theta_i - \Delta\theta_{\pm 0, i}) \approx I_0(\theta_i) - \dot{I}_0(\theta_i) \Delta\theta_{\pm 0, i}$$

où,

$$\dot{I}_0(\theta_i) = \left(\frac{\partial I_0}{\partial \theta} \right)_{\theta=\theta_i}$$

Les différences ΔI_{+0} et ΔI_{-0} en chaque point du balayage sont donc :

$$\Delta I_{\pm 0}(\theta_i) = -\dot{I}_0(\theta_i) \Delta\theta_{\pm 0, i}$$

En introduisant les facteurs de réponses *locaux* $\eta_{\pm 0, i} = \Delta I_{\pm 0}(\theta_i) / I_0(\theta_i)$, le décalage des profils en chaque point θ_i , s'exprime alors :

$$\Delta\theta_{\pm 0, i} = -\eta_{\pm 0, i} \frac{I_0(\theta_i)}{\dot{I}_0(\theta_i)}$$

(I.23)

¹Fujimoto (1982) compense mécaniquement l'effet " $\Delta\theta$ " à l'aide d'un dispositif piézo-électrique synchronisé sur la modulation.

Nous voyons donc que le décalage de raie est directement proportionnel au facteur de réponse, le coefficient de proportionnalité dépendant du rapport de l'intensité sans champ avec sa dérivée par rapport à θ^1 .

L'erreur sur chaque $\Delta\theta_{\pm 0,i}$ est donnée par :

$$\sigma^2(\Delta\theta_{\pm 0,i}) = \left(\frac{I_0(\theta_i)}{\dot{I}_0(\theta_i)} \right)^2 \sigma^2(\eta_{\pm 0}(\theta_i)) + \left(\frac{\eta_{\pm 0}(\theta_i)}{\dot{I}_0(\theta_i)} \right)^2 \sigma^2(I_0(\theta_i)) + \left(\frac{\eta_{\pm 0}(\theta_i) I_0(\theta_i)}{\dot{I}_0^2(\theta_i)} \right)^2 \sigma^2(\dot{I}_0(\theta_i)) \quad (I.24)$$

II - 4. L'approche statistique

Le décalage $\Delta\theta_{\pm i}$ donné par la relation (I.23) devrait être le même en chaque θ_i , puisque l'effet " $\Delta\theta$ " affecte tout le profil en bloc. Mais ce serait ne pas tenir compte de la précision limitée de nos mesures. En pratique, les $\Delta\theta_{\pm i}$ suivent une distribution proche d'une gaussienne (figure I.3). Le nombre N de points par balayage est suffisamment grand ($N \approx 130$) pour permettre une analyse statistique des données. Les meilleures estimations, $\langle \Delta\theta_{\pm 0} \rangle$ et $\sigma^2(\Delta\theta_{\pm 0})$, de la moyenne et de la variance de la distribution gaussienne, sont alors données par (Bevington, 1969, page 73) :

$$\langle \Delta\theta_{\pm 0} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_{\pm 0,i} \Delta\theta_{\pm 0,i}}{\sum_{i=1}^N w_{\pm 0,i}}, \quad \sigma^2(\Delta\theta_{\pm 0}) = \frac{N \sum_{i=1}^N w_{\pm 0,i} (\Delta\theta_{\pm 0,i} - \langle \Delta\theta_{\pm 0} \rangle)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N w_{\pm 0,i}} \quad (I.25)$$

avec

$$w_{\pm 0,i} = \frac{1}{\sigma^2(\Delta\theta_{\pm 0,i})}$$

L'erreur commise sur la moyenne $\langle \Delta\theta_{\pm 0} \rangle$ est estimée, quant à elle, par :

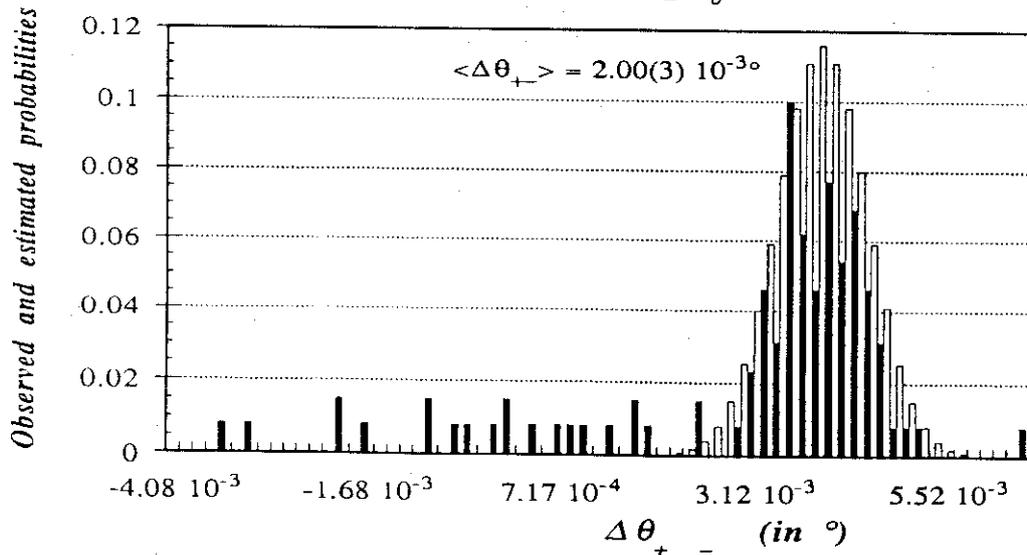
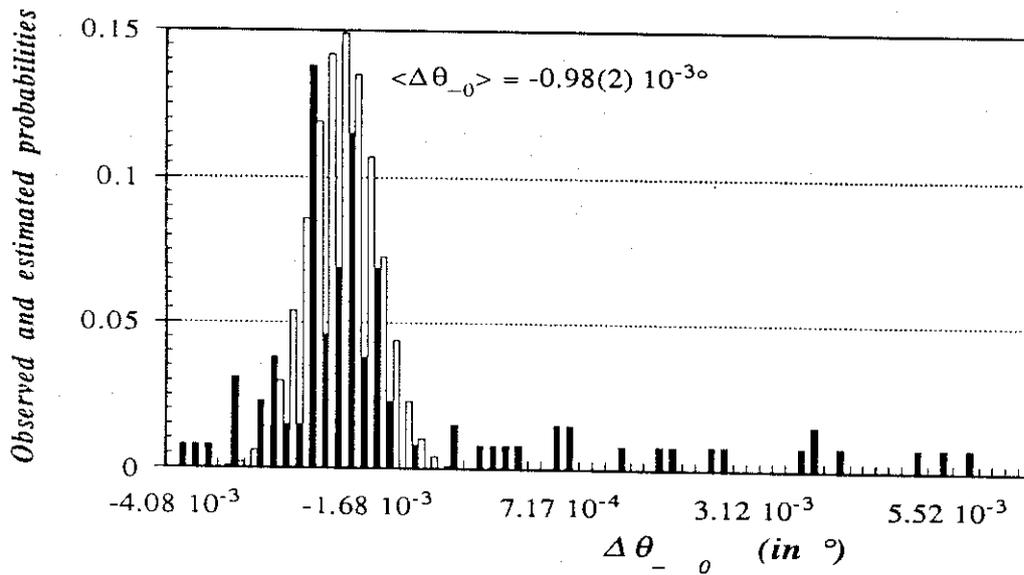
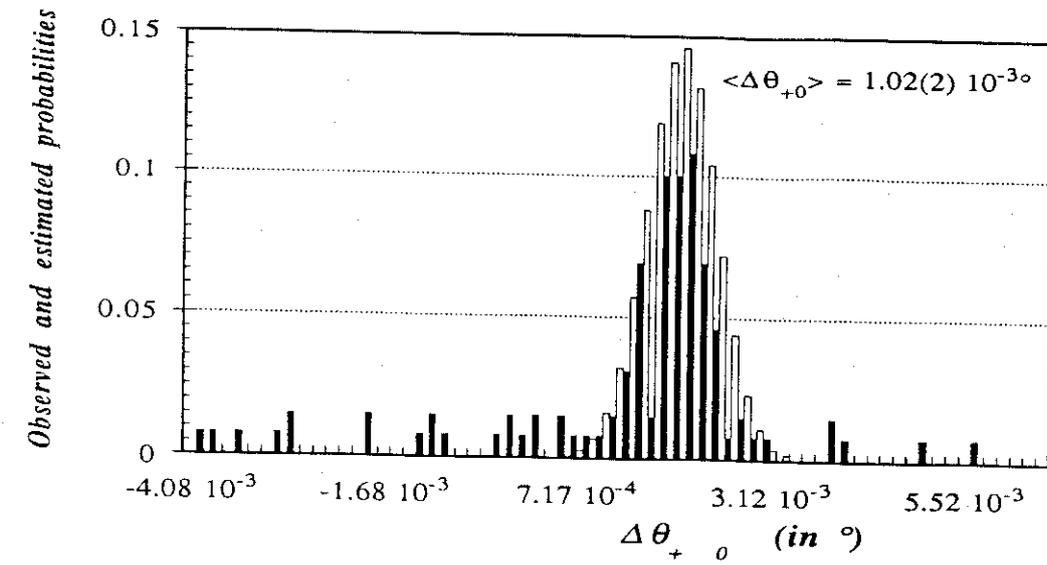
$$\sigma^2(\langle \Delta\theta_{\pm 0} \rangle) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N w_{\pm 0,i}} \quad (I.28)$$

Du fait de la très haute précision des $\eta_{\pm 0}$ et de cette méthode statistique, nous avons pu mesurer (voir tableaux IV.2) des variations d'angle de 10^{-5}° avec une précision de 5 σ ...!

¹D'un point de vue pratique, l'évaluation de la dérivée de I_0 par rapport à θ se fait *numériquement* à partir du profil mesuré $I_0(\theta_i)$: le profil expérimental est approché en chaque point par une parabole dont les paramètres sont optimisés dans le sens des moindres carrés en utilisant les points voisins comme observations.

Figure I.3: La distribution statistique des $\Delta\theta$

Distributions de probabilités des $\Delta\theta_{+0}$, $\Delta\theta_{-0}$ et $\Delta\theta_{+-}$, observées (histogrammes noirs) et calculées (histogrammes blancs) en supposant une distribution gaussienne (voir texte). La réflexion est h,k,l = -5 -1 -4. Le champ électrique est appliqué le long de l'axe polaire, de magnitude 2.5 kV/mm. La largeur des intervalles des histogrammes est $1.6 \cdot 10^{-4}^\circ$.



III – LA MISE EN PRATIQUE

Nous détaillons ici quelques aspects pratiques importants reliés à la méthode de modulation : la préparation de l'échantillon, le montage des électrodes, le choix de la source X, le choix du type de balayage du profil, la collecte et l'analyse en temps réel des données (convergence).

III – 1. La préparation de l'échantillon

III – 1.1. Croissance, coupe et qualité

L'application d'un champ électrique sur un cristal demande l'utilisation de cristaux assez gros (de l'ordre du mm^3) afin de satisfaire les exigences du montage des électrodes (cf §III.1.2) et de la précision des mesures (forte intensité diffractée).

La croissance de cristaux organiques de cette taille, de très bonne qualité, bien que non habituelle, n'est pas une tâche insurmontable et est détaillée au chapitre II (voir aussi Bailey *et al.*, 1988 et chapitre II.4 du livre de Chemla & Zyss, 1987).

L'étape suivante est de couper ces cristaux en parallélépipède, c'est à dire d'obtenir des faces bien parallèles, condition nécessaire à l'implantation des électrodes (cf §III.1.2). Or, s'il existe des "scies" très sophistiquées pour la coupe des cristaux inorganiques, gigantesques (de l'ordre de la dizaine de cm) et très durs, l'état de la technologie pour les fragiles petits cristaux organiques n'est pas loin de l'âge primaire : la lame de rasoir sous microscope binoculaire ! Nous avons donc mis au point un petit appareil de coupe qui s'adapte à toute loupe binoculaire. La coupe se fait toujours manuellement avec une lame de rasoir, mais le cristal est maintenu doucement par un petit étau qui guide en même temps la lame, bien perpendiculairement à l'axe du cristal. Avec un peu de pratique et beaucoup de patience, il est possible d'obtenir pratiquement n'importe quelle coupe.

La qualité optique des cristaux est déterminée par la méthode classique d'extinction sous microscope polarisant. Leur qualité "X"¹, pour nous la plus importante, peut être estimée par la largeur des raies de Bragg (de l'ordre de 0.3° dans le meilleur des cas).

¹Nous avons remarqué que des cristaux, excellents du point de vue optique, pouvait être très imparfaits (*i.e.* très mosaïques) du point de vue des rayons X.

III – 1.2. Le montage des électrodes

Le montage d'électrodes sur les faces d'un cristal dépend bien sûr du type d'expérience envisagée comme de la nature et de la géométrie externe du cristal étudié. Par exemple, LiNbO_3 croît en général sous la forme de fines plaquettes perpendiculaires à l'axe c . L'évaporation d'une fine couche d'aluminium (transparente aux rayons X) sur ces larges faces naturelles (001), est ici bien adaptée (Fujimoto, 1982).

III – 1.2.1. Le cahier des charges

D'une manière générale, le choix et le design des électrodes est tributaire des contraintes suivantes :

a) *Le champ électrique doit être le plus homogène possible.* Les deux électrodes opposées devront donc être parallèles, bien alignées, et plus larges que le cristal afin de minimiser les effets de bords. Le cristal devra posséder lui-aussi des faces bien parallèles et si possible une géométrie régulière afin de limiter les irrégularités diélectriques.

b) *Les électrodes doivent interagir au minimum avec les rayons X* (bruit de fond), et ce quelque soit la position du cristal (zones aveugles).

c) *Le cristal doit avoir la liberté de se déformer*, du moins dans la limite de l'effet piézo-électrique, c'est à dire de l'ordre du μm^1 . Il faut donc réduire au minimum les contraintes mécaniques exercées par les électrodes sur le cristal. Mais d'un autre côté, le contact électrodes-cristal doit être le plus intime possible, afin de limiter les pertes de tension importantes dues à toute couche d'air entre les électrodes et le cristal.

Ce dernier point est critique pour les cristaux à forte constante diélectrique. En effet, on peut montrer que dans un condensateur plan constitué du cristal (de constante diélectrique ϵ_2 , d'épaisseur l_2) et d'une couche d'air (de constante diélectrique ~ 1 , d'épaisseur l_1), les champs électriques E_1 et E_2 qui se développent dans la couche d'air et dans le cristal respectivement, sont donnés par :

¹La déformation de la maille par effet piézo-électrique est typiquement de l'ordre de 10^{-4} Å pour les longueurs et 10^{-3} ° pour les angles. Rapportée à l'échelle macroscopique du cristal, de l'ordre du mm, cela donne une contraction-expansion dans la gamme des μm , les déformations de cisaillement restant de 10^{-3} °

$$\begin{cases} E_1 = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} E_2 \\ E_2 = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_2 l_1}{\epsilon_1 l_2}} V \end{cases}$$

où, V est la tension appliquée.

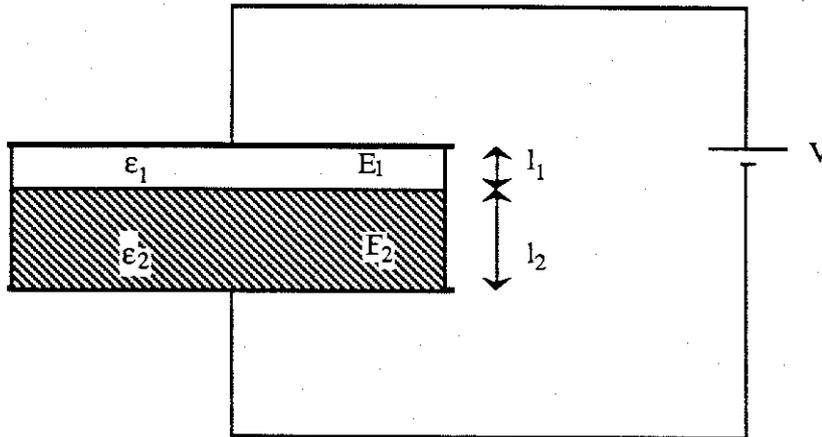


Figure I.4 : L'effet d'une couche d'air sur le champ électrique appliqué

Ainsi :

- Pour un rapport d'épaisseurs l_1/l_2 donné, plus la constante diélectrique du cristal est grande, plus le champ appliqué au cristal est faible.
- Pour un cristal donné, plus la couche d'air est large, plus le champ appliqué sur le cristal est faible.
- Le champ dans la couche d'air est ϵ_2 fois plus grand qu'à l'intérieur du cristal.

Pour un cristal organique comme MNA, dont la constante diélectrique est de l'ordre de 4 (voir chapitre II), une couche d'air d'un dixième de l'épaisseur du cristal réduit le champ d'environ 30%. Pour le niobate de lithium LiNbO_3 , pour lequel $\epsilon_2 \approx 100$, l'effet est encore plus désastreux, d'autant plus qu'un champ très fort se développe dans la couche d'air (possibilité d'étincelle).

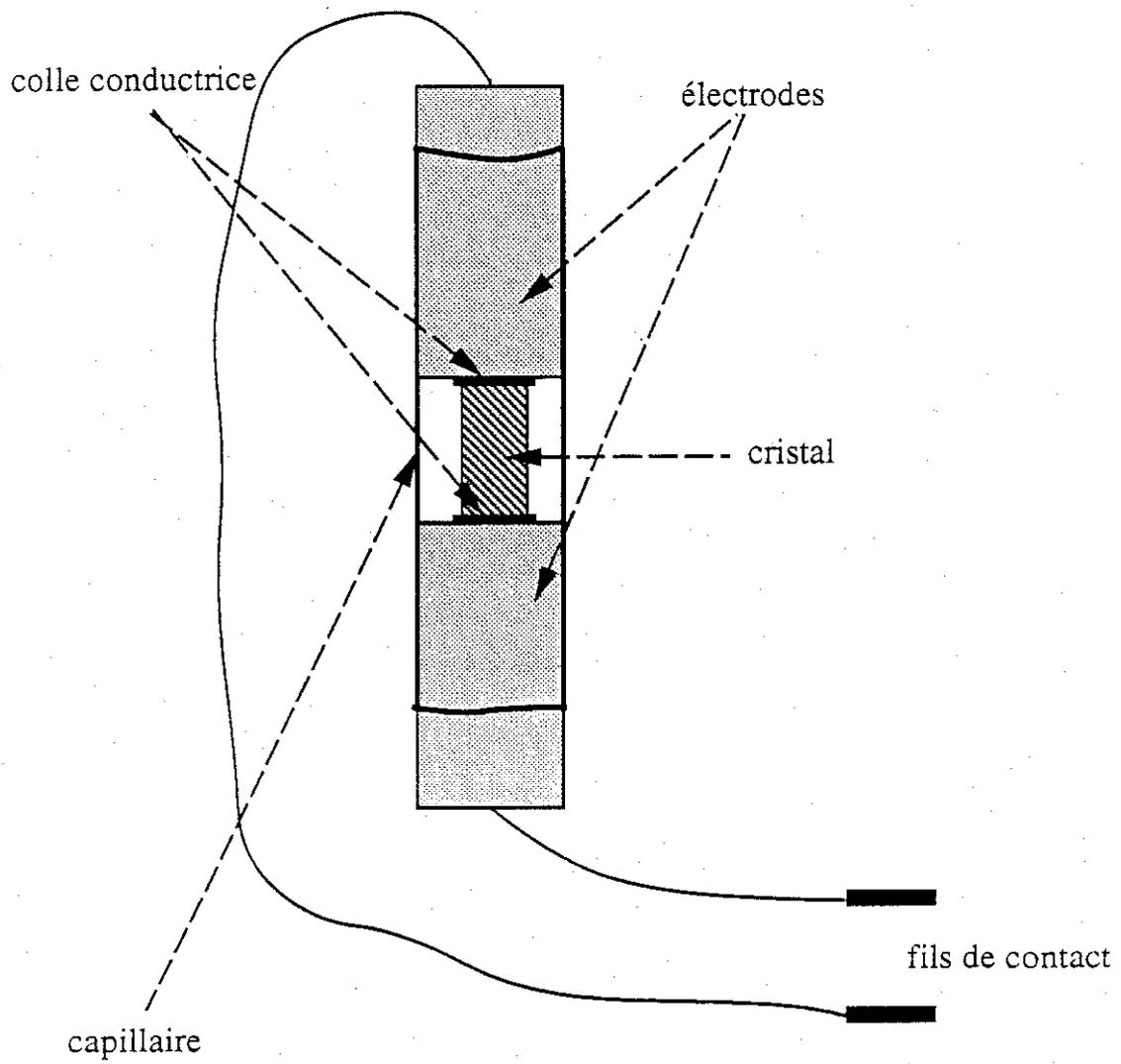
d) *Le montage des électrodes doit être le plus aisé possible et satisfaire à l'environnement géométrique d'un diffractomètre 4 cercles.*

III – 1.2.2. La méthode du "sandwich"

Après maints essais et erreurs, nous avons opté pour le montage suivant (figure I.5), qui possède le mérite de la simplicité.

Le cristal, soigneusement coupé en un petit cube d'environ $0.5/0.5/0.5 \text{ mm}^3$, est collé (avec une colle conductrice d'argent, suffisamment élastique pour ne pas entraver la déformation piézo-électrique) sur les deux faces polies (à l'aide d'un polisseur pour fibres optiques) de deux fils métalliques (en alliage cuivre-étain ou platine, d'un diamètre d'environ 1 mm, à l'extrémité desquels sont soudés des fils très fins "de contact"). Le tout est inséré hermétiquement dans un capillaire de Lindeman (transparent aux rayons X), qui facilite l'alignement des électrodes. Afin de minimiser le claquage électrique entre les électrodes, le montage se fait sous une atmosphère sèche d'argon ou d'azote gazeux. Le système électrode-cristal est monté normalement sur une tête goniométrique classique. Les deux fils de contact vont s'insérer dans une prise d'arrivée de la haute tension, adaptée sur la tête gonio.

Figure 1.5: Le montage des électrodes



III - 2. Le choix de la source X

Nous avons vu que l'élimination de pratiquement tous les effets systématiques expérimentaux, permet à la méthode de modulation d'atteindre une précision inégalée sur les facteurs de réponse. Mais ce n'est vrai qu'à la condition *sine qua non* où les fluctuations aléatoires sont réduites à un niveau négligeable. Or, l'erreur (cf. (I.7)) qu'elles introduisent sur les facteurs de réponse dépend critiquelement de l'intensité de la réflexion étudiée, nécessitant la détection de 10^7 à 10^{10} photons...! Il est donc tout d'abord recommandé, d'utiliser les cristaux les plus gros possibles¹. Mais, le paramètre essentiel reste cependant, l'intensité du faisceau incident. Seul l'emploi de sources X très intenses permet de mesurer la réponse dans des délais raisonnables. De nos jours, les anodes tournantes permettent un gain d'un facteur de quelques dizaines (avec l'emploi supplémentaire d'un miroir focalisant) sur les sources X classiques. Les sources synchrotrons restent cependant les plus puissantes avec un gain de 10^3 à 10^6 (avec l'emploi de "wiggler" et d'ondulateurs) sur les anodes tournantes, permettant enfin, la mesure d'effets extrêmement faibles.

La plupart de nos expériences ont été effectuées, de début 1987 à fin 1989, sur la ligne de lumière X3-A2 de la "National Synchrotron Light Source" (NSLS), située au cœur de "Brookhaven National Laboratories", Long Island, U.S.A. (figure I.6.a). NSLS est actuellement une des sources synchrotron *dédiées* possédant le plus haut flux de photons au monde, avec une énergie nominale de 2.5 GeV et un courant de 200 mA (en 25 paquets d'électrons), permettant des durées de vie du faisceau de l'ordre de 24 heures. Elle est équipée d'environ 30 lignes de lumière (chacune de ces lignes étant elle même divisée en plusieurs "sous-lignes") que se partagent un grand nombre d'industries (IBM, ATT, Bell's Lab, EXXON, etc), d'universités et de laboratoires locaux.

La ligne X3 appartient à un consortium de cinq universités de l'Etat de New York ("SUNY"), sous le patronage du professeur Philip Coppens, de l'Université de Buffalo. Cette ligne est divisée en quatre "sous-lignes", qui diffèrent par leurs caractéristiques et équipements. La ligne X3-A2 est réservée aux expériences de diffraction sur monocristaux. Son équipement essentiel est (figure I.6.b):

– un monochromateur à deux cristaux (Si (111) dans nos expériences) permettant d'accorder la longueur d'onde de 0.9 à 2.0 Å,

– un miroir courbé (de forme toroïdale, en quartz recouvert d'une couche d'Or) permettant de focaliser le faisceau à la fois horizontalement et verticalement (la taille du spot X sur l'échantillon étant de l'ordre de 1 mm²),

¹Il existe normalement toujours un compromis entre la grosseur d'un cristal et les problèmes d'absorption-extinction,(cf. § I.4.3.3).

Figure I.6.a: "The National Synchrotron Light Source"

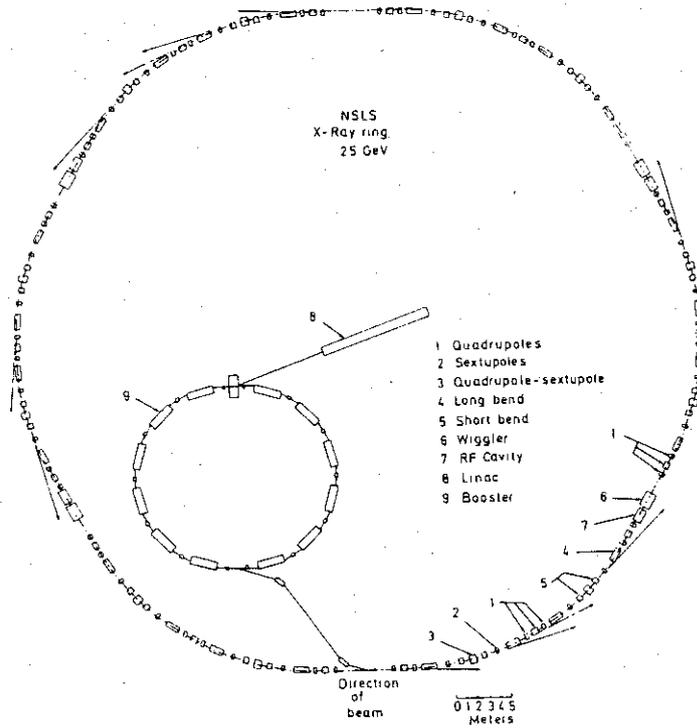
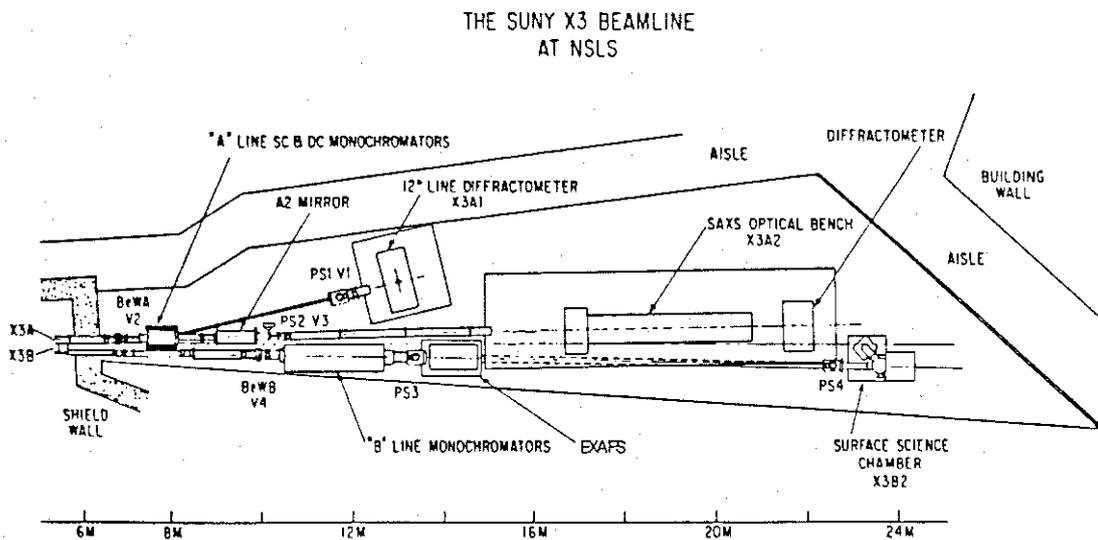


Figure I.6.b: La ligne de lumière X3



- un diffractomètre 4-cercles Huber (10^{-3}° de précision), équipé d'un détecteur solide à scintillation (NaI), piloté par un contrôleur (standard CAMAC) et un micro-ordinateur (μ Vax) équipé d'un "software" très performant. Un cryostat basse- température (10 K), des cellules haute-température et haute-pression peuvent être ajoutés,
- une chambre à ionisation pour mesurer l'intensité du faisceau incident.

Le flux de photons est de l'ordre de 10^{11} photons /sec /mm² (à 6-9 keV, 133 mA, 2.523 GeV).

III - 3. Le choix du type de balayage

Deux quantités importantes peuvent être obtenues par la méthode de modulation : la variation $\Delta\theta$ de l'angle de Bragg et le facteur de réponse η . En principe, ces deux effets peuvent être mesurés séparément, puisque le premier ne demande que l'évaluation précise du *déplacement* du point étudié du réseau réciproque, tandis que le deuxième ne dépend que de la *variation de son intensité*. En pratique, l'ouverture et la position du détecteur vis à vis du pic de largeur finie jouent un rôle primordial.

III - 3.1. La mesure du facteur de réponse, η

La mesure des facteurs de réponse η se fait en mode θ ou $\theta/2\theta$. En mode θ , la rotation du cristal se fait perpendiculairement au vecteur de diffraction \mathbf{h} , tandis que dans le mode $\theta/2\theta$, cette rotation est effectuée dans la direction de \mathbf{h} . Or, sous l'effet du champ électrique, \mathbf{h} peut à la fois changer de direction et de magnitude. Le premier effet correspond à un tilt des plans réticulaires, et donc à une *rotation rigide* du cristal. Le changement de magnitude de \mathbf{h} correspond par définition à la variation de distance entre les plans réticulaires et donc à la *déformation pure* du cristal. Si la rotation du cristal est dominante, alors il est préférable d'utiliser le mode θ . Si la déformation du cristal est dominante, le mode $\theta/2\theta$ est plus approprié. Dans notre cas, la rotation possible du cristal est en principe empêchée par le montage des électrodes (cf. III.1.2), si bien que nous mesurons préférentiellement la déformation pure de la maille. Le mode $\theta/2\theta$ est donc préférable, bien que nous n'ayons noté aucune différence entre les deux modes. Ce choix deviendrait crucial dans le cas de déformations importantes. Il est à noter que l'effet de tilt peut être mesuré séparément à l'aide de la diffraction γ (Bastie *et al.*, 1987).

Quelque soit le mode utilisé, il faut s'assurer que le détecteur compte bien *tous* les photons "+", "0" et "-", c'est à dire qu'il faut tenir compte du décalage $\Delta\theta$ des profils. La meilleure stratégie est

alors de placer le détecteur le plus près du cristal avec une ouverture optimisée pour bien intégrer les trois profils, tout en minimisant le bruit de fond. Si l'ouverture du détecteur n'est pas suffisante, des "effets de bord" énormes peuvent apparaître. Par exemple, la figure I.7 montre la même réflexion collectée en mode $\omega = \theta$, pour différentes positions 2θ du détecteur, d'ouverture trop faible : il est alors très facile de générer des facteurs de réponse artificiels de plus de 20 % et même de changer leurs signes !

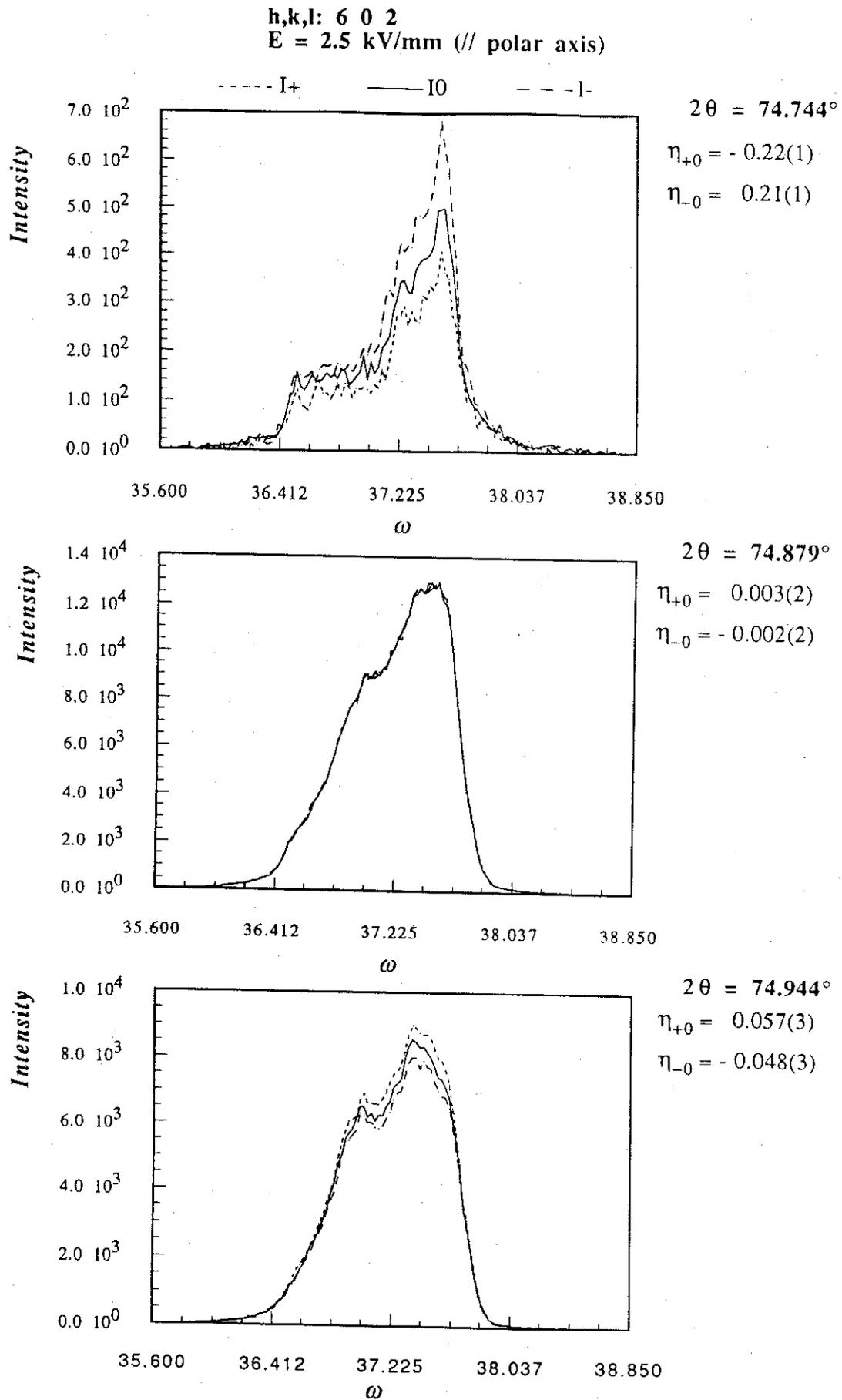
III - 3.2. La mesure du décalage de la raie, $\Delta\theta$

La simple mesure des décalages angulaires $\Delta\theta$ ne demande pas l'intégration de l'intensité sur tout le profil : le cristal peut être maintenu en position $\omega = \theta$ fixe, seul le détecteur bouge (mode "2 θ "). Pour obtenir la meilleure résolution angulaire, le détecteur doit être placé le plus loin possible du cristal, avec cette fois-ci, la plus petite ouverture permise. Les profils "2 θ " mesurés ne sont pas influencés par la mosaïque du cristal, et sont en conséquence, de forme pratiquement gaussienne, de largeur fixée uniquement par les propriétés de la source X¹. Le calcul des $\Delta\theta$ par la méthode de la dérivée du profil est ainsi beaucoup plus précis : la variation d'intensité *locale* (en chaque point du balayage) est essentiellement due aux décalages des profils, et la forme gaussienne des pics rend le calcul numérique de la dérivée beaucoup plus précis. D'autre part, l'ouverture du détecteur étant très faible, le bruit de fond est pratiquement éliminé.

Il est à noter qu'il est possible de déduire les décalages $\Delta\theta$ ($= \Delta\omega$) de la mesure des facteurs de réponse η , mais le contraire est faux. D'autre part, l'intensité du faisceau incident est un paramètre moins critique pour la mesure des $\Delta\theta$ que pour celle des η , puisque $\Delta\theta$ dépend plus de la forme du profil que de son intensité intégrée. La faible ouverture du détecteur est le seul paramètre limitatif.

¹ Soit de l'ordre de 0.1° dans notre cas, essentiellement due à la divergence du faisceau (miroir focalisant), la monochromaticité des rayons X étant assurée à mieux que 10⁻⁴ Å.

Figure I.7 : L'effet de l'ouverture du détecteur sur les facteurs de réponse.
 (Les trois figures correspondent à trois positions différentes 2θ du détecteur. Profils en $\omega = \theta$)



III - 4. Une expérience de modulation "typique"...

Nous décrivons ici le déroulement typique d'une expérience sous champ. Nous supposons tous les réglages "classiques" déjà effectués, chaque type de source X possédant ses particularités : optimisation de l'optique X, alignement du diffractomètre, centrage du cristal, optimisation de la chaîne de détection (y compris l'ouverture du détecteur !), obtention de la matrice d'orientation, etc.

Une fois que tout le système électronique de modulation est installé et bien câblé, il faut tout d'abord effectuer différents réglages en présence du cristal : choix de la haute-tension à appliquer, choix de la fréquence et choix des délais (voir § I.3). Ensuite, il faut déterminer l'erreur systématique due à toute cette électronique¹. La méthode employée est détaillée dans le § I.4.3.3.d.

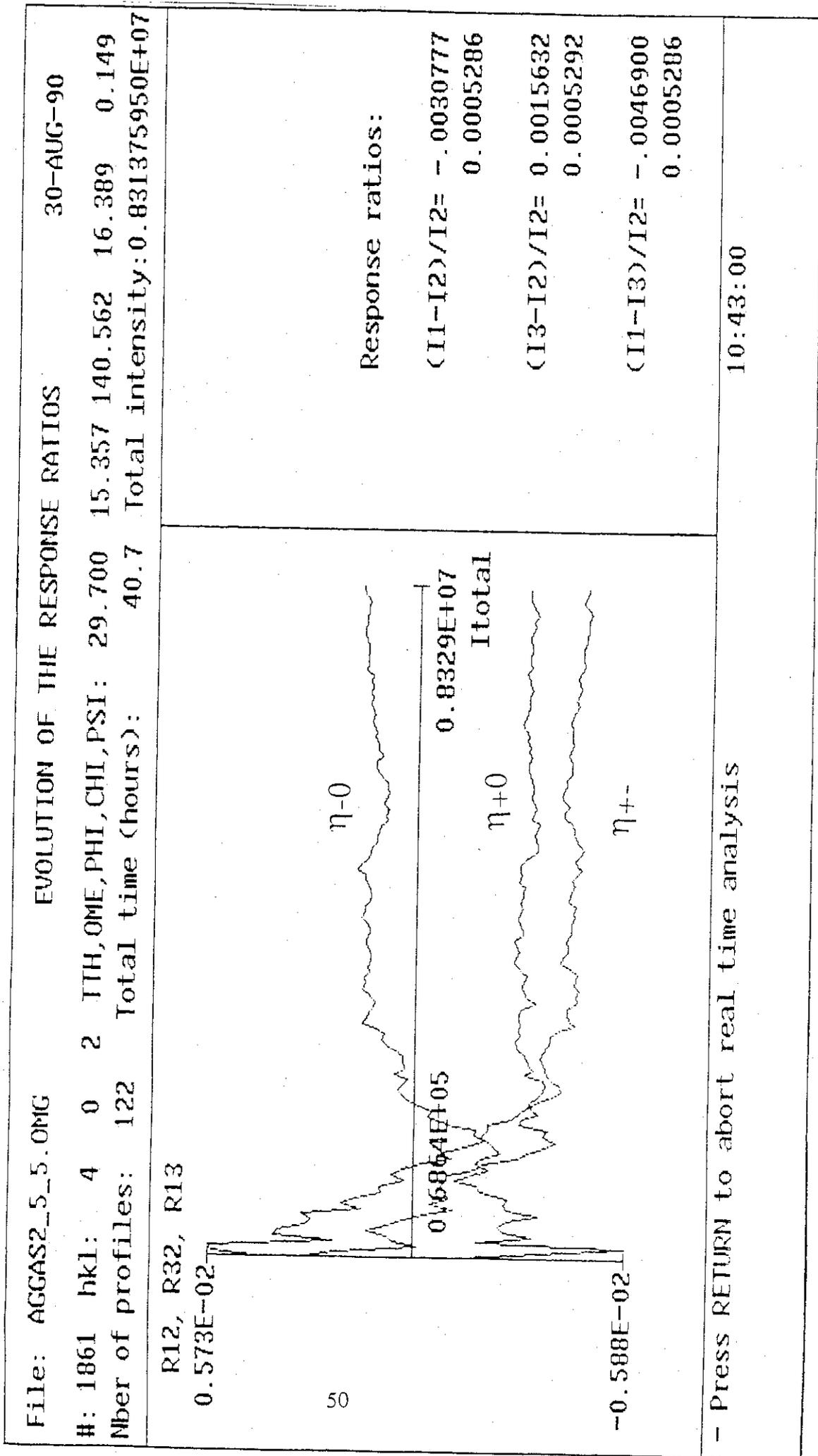
Enfin, on peut commencer les mesures. Que cela soit pour déterminer $\Delta\theta$ ou η , la stratégie reste la même. Tout le profil de la raie est mesuré en une centaine de points². Dans les deux cas, il faut compter suffisamment longtemps, jusqu'à obtenir une erreur statistique négligeable. Ce temps pouvant être de quelques jours, il est préférable d'effectuer plusieurs mesures courtes de la même réflexion au lieu d'une seule longue. La dérive de l'intensité incidente (cf. I.4.3.3.f) et l'arrêt inopiné du synchrotron, seront alors sans conséquence importante sur les résultats. Afin de contrôler la convergence de la réponse recherchée, chaque nouveau profil (de la même réflexion) est automatiquement analysé en temps réel (corrigé du bruit de fond et de l'erreur systématique électronique) et ajouté au précédent. L'évolution de la réponse en fonction du temps (c'est à dire de l'intensité totale mesurée) est affichée sur le terminal de l'ordinateur. L'opérateur arrête alors la mesure quand la convergence nécessaire est obtenue. La figure I.7 montre un exemple typique d'une telle convergence : après les fluctuations du départ, dues au manque de statistique de comptage, les facteurs de réponse convergent "rapidement" vers une limite finie (de l'ordre de 0.1 %, ici), aux alentours de 10^8 photons d'intensité totale.

¹On aura soin de vérifier cette erreur systématique plusieurs fois au cours de l'expérience.

²Plus le nombre de points par balayage est grand, plus la méthode statistique d'estimation de $\Delta\theta$, est précise. D'autre part, pour la détermination de η , il n'est *a priori* pas nécessaire de mesurer tout le profil: il suffirait de se cantonner au facteur de réponse du point d'intensité maximum. Un temps non négligeable pourrait être ainsi gagné, aux dépens cependant de la précision (effet du décalage de la raie, corrections du bruit de fond et d'extinction-absorption ?)

Figure 1.8: La convergence des facteurs de réponse

"Output" typique de l'analyse en temps réel des données. Les trois courbes représentent l'évolution au cours du temps (c'est à dire de l'intensité totale I_0 ("I2") des facteurs de réponse η_{+0} , η_{-0} et η_{+-} ("R12, R32 et R13"). Les facteurs de réponse sont corrigés du bruit de fond et de l'effet systématique de l'électronique de modulation. Des précisions de 6σ sur η_{+0} , et 3σ sur η_{-0} sont atteintes. Le composé utilisé est AgGaS_2 .

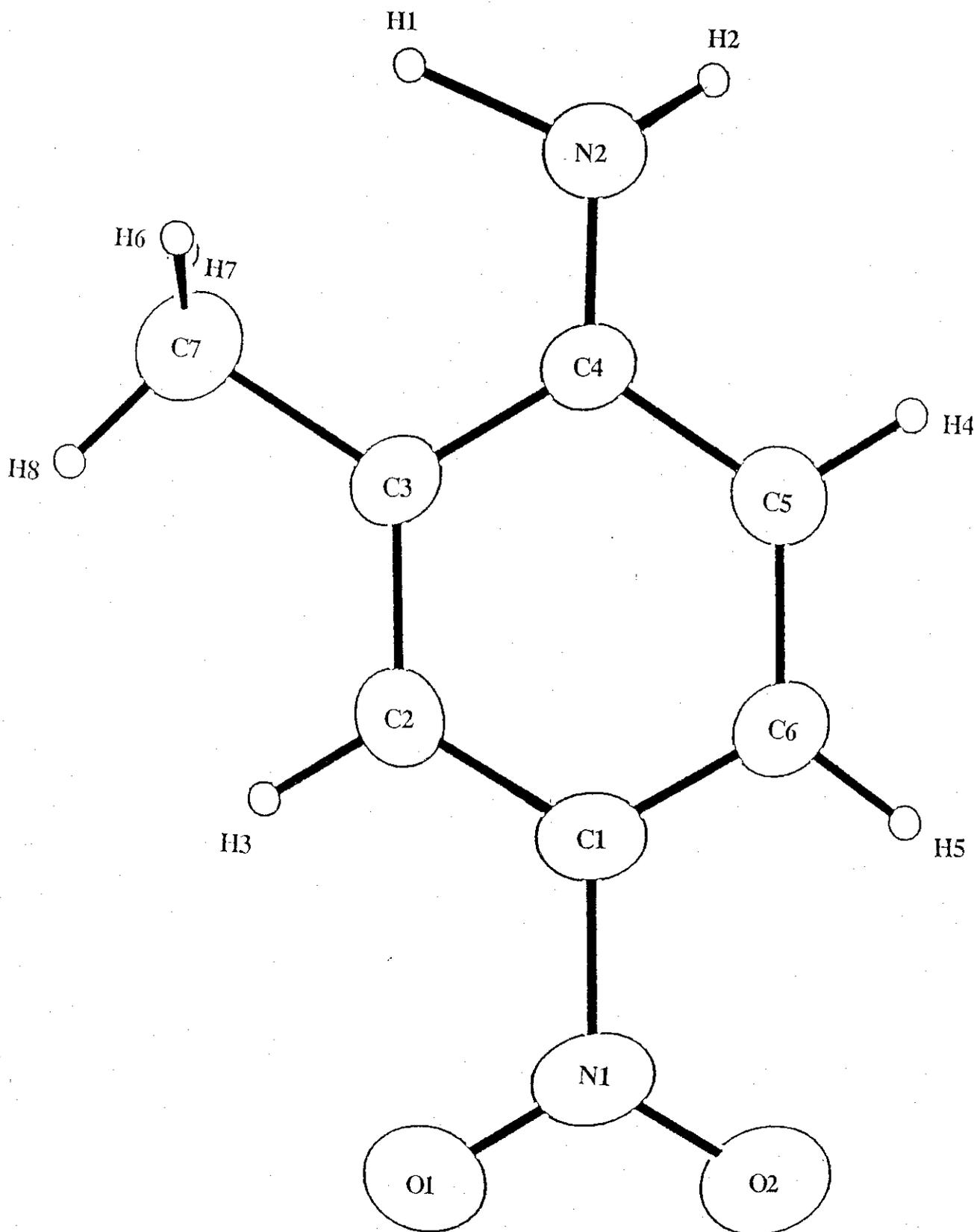


CHAPITRE II

Le 2-Méthyle 4-NitroAniline

(MNA)

Figure II.1: La molécule MNA



Nous avons décidé d'appliquer la méthode de modulation, décrite au chapitre précédent, à l'étude de la réponse d'un cristal organique moléculaire à un champ électrique statique. Notre choix s'est porté sur le 2-Méthyle 4-Nitro Aniline (MNA). MNA est un composé de référence en matière d'optique non linéaire, sur laquelle une somme volumineuse de connaissances expérimentales et théoriques a été accumulée, tant sur sa structure moléculaire et cristalline que sur ses propriétés diélectriques linéaires et non linéaires. C'était donc un candidat de choix pour débiter notre expérience de diffraction X sous champ électrique. Et comme l'avenir le dira, MNA nous réserve encore bien des surprises...

I – MNA ET L'OPTIQUE NON LINEAIRE

MNA est une petite molécule organique de 19 atomes. Bien que synthétisée en 1925, sous le nom *m*-nitro-*o* toluidin (*Berichte*, 1925), sa période de gloire ne commence qu'en 1978 quand des chercheurs des "Bell labs" découvrent ses propriétés optiques non linéaires exceptionnelles comme la génération de deuxième harmonique ou l'effet électro-optique. Dès lors, études théoriques et expérimentales sur le MNA et ses nombreux dérivés, se succèdent à un rythme effréné. Une nouvelle science naît, l'optique non linéaire des composés organiques, consacrée en 1987 par la publication de son petit livre rouge (Chemla & Zyss, 1987). Les plus grands laboratoires du monde (Bell, 3-M, Fujitsu, CNET...) investissent lourdement dans une ingénierie moléculaire sophistiquée (Zyss, 1984), dont les retombées commerciales se font maintenant ressentir. Les doubleurs de fréquences organiques (comme le POM commercialisé par la filiale de St Gobain, Quartz et Silice) concurrencent maintenant, par leur qualité optique et leur résistance mécanique, les vieux et classiques KTP ou LiNbO₃. Devant ces succès, la recherche de matériaux nouveaux encore plus performants, plus non-linéaires, plus transparents, plus résistants, se poursuit¹. La tendance est de nos jours aux cristaux liquides, polymères et composées hybrides comme les sels organiques.

¹ Il est intéressant de constater comment la découverte (ou la re-découverte) d'un composé, à condition qu'elle se fasse au moment opportun, peut générer tant de passions et d'efforts (cf. supraconductivité à haute températures)...

II - LA MOLECULE

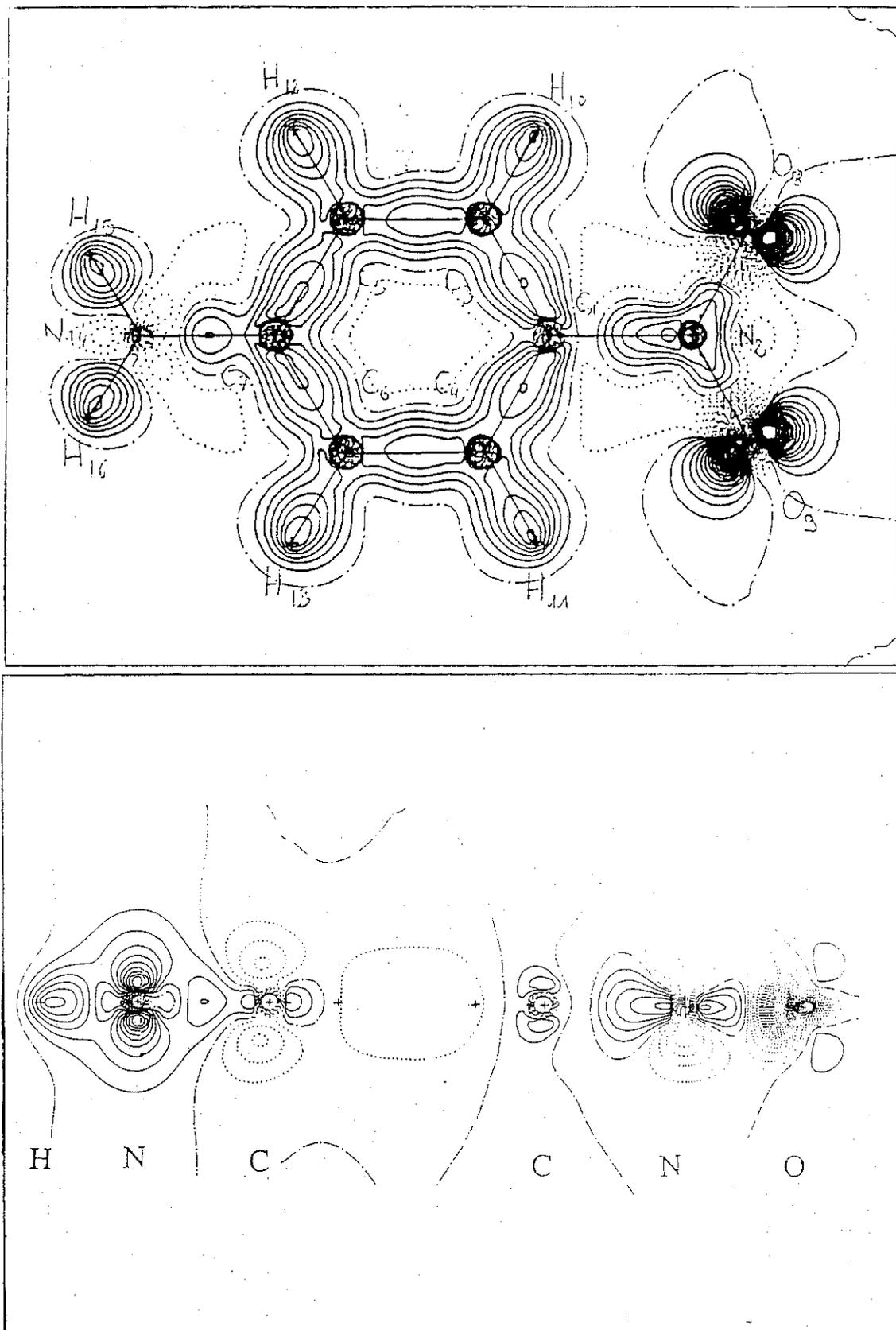
MNA est un dérivé de la p-nitroaniline (p-NA) dans laquelle un des hydrogènes en position ortho a été substitué par un groupe méthyle (figure II.1).

La caractéristique essentielle des nitroanilines est leur structure donneur-accepteur d'électrons. Dans MNA, le groupe nitro (NO_2) est accepteur d'électrons tandis que le groupe amino (NH_2) en est donneur. La position relative de ces deux groupes, en "tête-bêche" d'un cycle aromatique aux électrons π fortement polarisables, induit un transfert de charge d'environ 0.3 électrons entre les deux azotes (distants de 5.481(4) Å). La molécule de MNA est donc polaire, possédant un moment dipolaire relativement important (environ 8 Debye), dont la composante principale est suivant l'axe $\text{N}_1\text{-N}_2$ (cf. Tableau II.2).

La densité électronique de déformation calculée (Gillet *et al.*, 1990) du p-NA (très proche de celle de MNA) est montrée en figure II.2 : il s'agit de la différence entre la densité de la molécule et la somme des densités atomiques correspondant à des atomes libres. On représente les sections par le plan moléculaire et dans un plan perpendiculaire à la molécule et passant par l'axe H - N ... N - O. Dans le plan moléculaire (densité de symétrie σ), on observe les caractéristiques "attendues" concernant les liaisons et "paires libres". De plus, on observe une dépopulation autour de l'azote (NH_2) au profit de l'azote (NO_2). Dans la section perpendiculaire au plan moléculaire (symétrie π) l'effet est plus surprenant : la région (NH_2) est peuplée au détriment de (NO_2), avec une distribution alternante sur le cycle. Le moment dipolaire résultant de ce calcul est ≈ 8.2 D, en accord avec la plupart des calculs quantiques et à l'observation (cf. § IV.1.3).

Figure II.2: La densité de déformation du p-NA

La figure du dessus représente la densité dans le plan de la molécule (symétrie σ), la figure du bas, celle dans le plan perpendiculaire au plan moléculaire (symétrie π). Les contours pleins correspondent à un surplus d'électron, les contours pointillés, un déficit d'électron. La différence entre deux contours est $0.1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.



III - LA STRUCTURE CRISTALLINE

La structure de MNA a déjà été résolue par la Molecular Structure Corporation (Levine, 1980, 1981). Nous l'avons cependant refaite à partir de nos propres données (tableau II.1).

III - 1. Un groupe d'espace non centro-symétrique

MNA cristallise dans le groupe d'espace monoclinique, Ia (non standard de Cc). C'est donc un groupe non centro-symétrique, de classe m. Il est intéressant de noter que le p-NA qui cristallise dans le groupe monoclinique P2₁/n, est quant à lui, centro-symétrique. L'addition du groupe méthyle en position ortho dans MNA est donc suffisante pour créer l'asymétrie du groupe d'espace.

La maille de MNA, corps centrée, a été déterminée à partir des positions de 20 réflexions à haut angles ($80 < 2\theta < 148^\circ$) mesurées avec un diffractomètre automatique CAD-4 (radiation CuK α , $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) (Paturle *et al*, 1989). Ses paramètres sont :

$$a = 8.223(2), b = 11.620(1), c = 7.588(2), \beta = 94.17(3)^\circ$$

Il y a quatre molécules reliées par symétrie dans la maille (figure II.3) : les deux molécules reliées par le centrage I se réfléchissent dans le plan miroir perpendiculaire à l'axe **b** et de glissement suivant l'axe **a**. Les cristaux de MNA s'obtiennent en général, sous forme de plaquettes, parallèles à ce plan miroir (cf § VI).

III - 2. Une structure polaire, en couches

Le cristal possède trois directions importantes : **E**₁, **E**₂ et **E**₃. **E**₁ est parallèle à 2**a**+**c**, correspondant à l'axe polaire, **E**₂, parallèle à **b** est perpendiculaire au plan miroir. Enfin, **E**₃, dans le plan miroir comme **E**₁, est perpendiculaire au plan des molécules.

Les molécules s'arrangent suivant une structure en couches, le plan de chaque couche étant perpendiculaire à **E**₃ (figure II.4.b). La distance entre couches superposées (comme 1 et 3, ou 2 et 4 dans la figure II.4.c) est d'environ 4 \AA et on peut donc s'attendre à une faible interaction entre elles, essentiellement dipolaire. La distance la plus courte entre les centres de masse de molécules appartenant à des couches voisines (comme 1 et 2, 2 et 3, ou 3 et 4) est de 7.094(1) \AA , bien que la distance entre les plus proches atomes soit beaucoup plus courte (2.45(3) \AA , voir figure II.4.b). Mais

Tableau II.1 : La structure expérimentale de MNA

La collecte des données

- . Cristal de MNA (croissance par sublimation) ; dimensions : 0.32/0.25/0.07 mm³
- . Données collectées avec un diffractomètre CAD4, par H.GRAAFSMA, en Janvier 1989, à Buffalo (Laboratoire de P. COPPENS)
- . Température ambiante ($\approx 20^{\circ}\text{C}$)
- . Longueur d'onde utilisée : 0.71073 Å (Mo)
- . $0.075 \leq \sin\theta/\lambda \leq 0.660 \text{ \AA}^{-1}$
- . Nombre total de réflexions : 859 (quadrants : hkl, -hkl, h-kl, -h-kl)
- . Facteur de consistance interne des réflexions équivalentes : 3.22%

L'affinement

- . Programme LINEX, affinement sur F
- . Nombre de réflexions utilisées ($I \leq 2\sigma(I)$) : 616
- . Nombre de paramètres : 131
- . Pas de correction d'absorption
- . Correction d'extinction isotrope (type I: distribution Gaussienne)
- . R facteur = 3.40%, R_w facteur = 2.80%, GOF = 1.11

"Carte d'identité de MNA"

- . Formule chimique : 2-méthyle 4-nitroaniline ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$)
- . Densité : 1.40 g/cm³
- . Coefficient d'absorption : $\mu = 8.9 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ (CuK α)
- . Groupe d'espace : Ia (groupe non standard de Cc (n°9)), monoclinique
- . Z = 4
- . Maille: A = 8.223(2), B = 11.620(1), C = 7.588(2), $\beta = 94.17(3)^\circ$, V = 723.1(3) Å³

Tableau II.1 (suite): Les données expérimentales de MNA

Coordonnées et facteurs de température:

Atome	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.9353()	0.6015(2)	0.3448()	0.051(2)	0.055(2)	0.082(2)	0.016(1)	-0.021(2)	0.008(1)
O2	1.0163(5)	0.7768(3)	0.3697(7)	0.042(2)	0.072(2)	0.122(3)	-0.004(2)	-0.037(2)	0.007(2)
N1	0.9109(5)	0.7052(3)	0.3233(6)	0.032(2)	0.063(3)	0.052(2)	0.006(2)	-0.010(2)	0.003(2)
N2	0.3288(5)	0.8625(3)	0.0170(6)	0.034(2)	0.044(3)	0.063(2)	0.003(2)	-0.009(2)	0.004(2)
C1	0.7578(7)	0.7452(4)	0.2437(8)	0.028(2)	0.049(2)	0.037(2)	0.009(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C2	0.6395(7)	0.6662(3)	0.1897(8)	0.038(2)	0.031(2)	0.041(2)	0.000(2)	-0.003(2)	0.004(2)
C3	0.4900(5)	0.7036(3)	0.1127(7)	0.027(2)	0.037(2)	0.036(2)	-0.007(2)	-0.005(2)	0.000(2)
C4	0.4633(6)	0.8223(3)	0.0902(6)	0.026(2)	0.038(2)	0.036(2)	-0.000(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C5	0.5873(6)	0.8999(4)	0.1475(7)	0.035(2)	0.036(2)	0.052(2)	0.002(2)	-0.000(2)	0.001(2)
C6	0.7335(6)	0.8618(4)	0.2247(6)	0.028(2)	0.041(3)	0.053(2)	-0.009(2)	-0.004(2)	0.001(2)
C7	0.3597(6)	0.6189(4)	0.0498(8)	0.042(2)	0.050(3)	0.060(3)	-0.012(2)	-0.013(2)	0.003(2)
H1	0.230(8)	0.781(5)	-0.018(9)	0.11(2)					
H2	0.315(5)	0.937(3)	-0.010(6)	0.07(2)					
H3	0.662(5)	0.582(3)	0.199(5)	0.04(1)					
H4	0.566(4)	0.982(3)	0.138(4)	0.05(1)					
H5	0.820(4)	0.910(2)	0.268(3)	0.012(8)					
H6	0.262(5)	0.634(4)	0.115(5)	0.08(1)					
H7	0.322(5)	0.629(3)	-0.072(5)	0.06(1)					
H8	0.406(5)	0.538(4)	0.073(6)	0.09(2)					

Figure II.3 : La maille de MNA

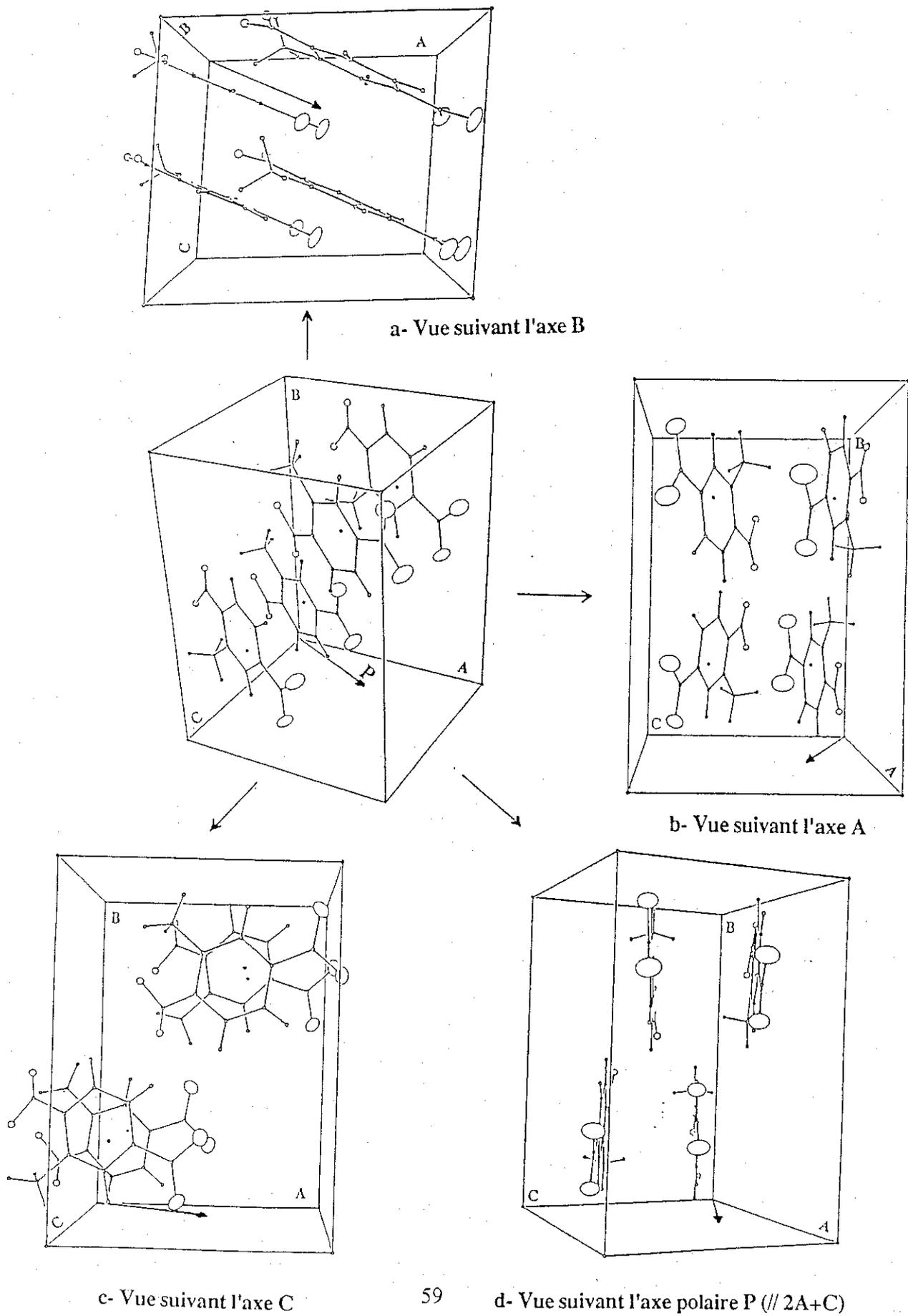
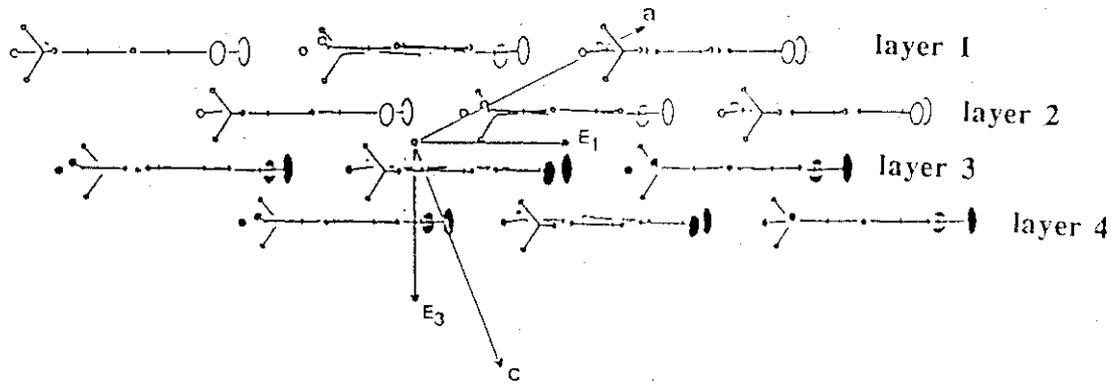
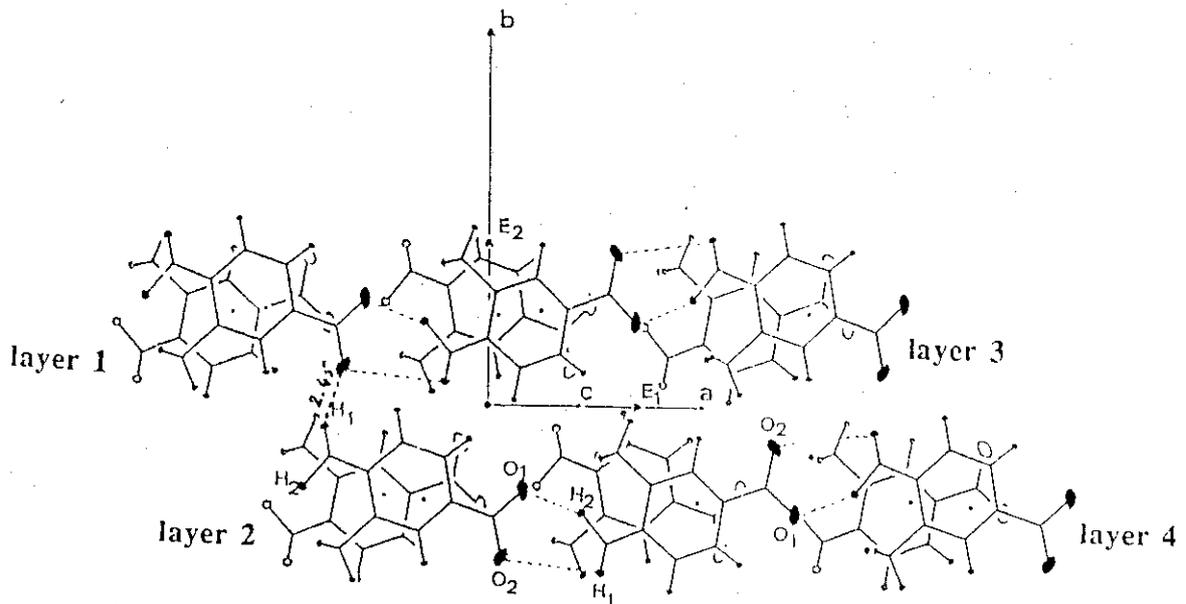


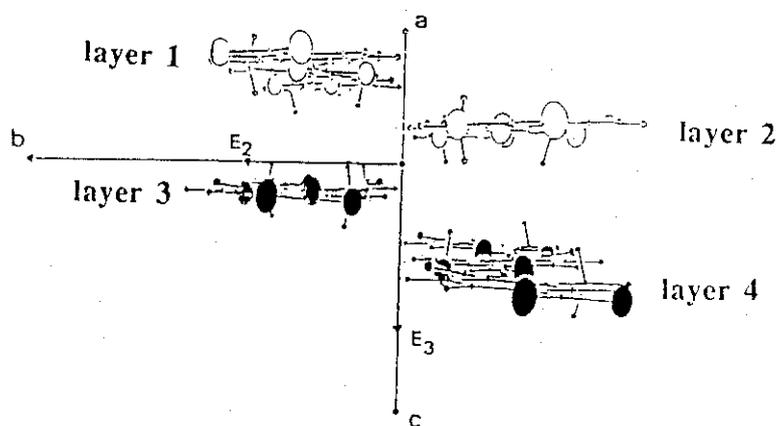
Figure II.4 : La structure polaire de MNA



a- View along E_2



b- View along E_3



c- View along E_1

les cristaux de MNA se clivent très facilement suivant le plan (E_1, E_2) : les couches voisines interagissent faiblement. On peut donc considérer chaque couche comme assez indépendante des autres. Nous avons d'ailleurs observé, pendant la coupe des cristaux, des long "fils" de MNA orientés suivant l'axe polaire E_1 . Cette structure en couches indépendantes pourra être utile par la suite, comme première modélisation de la structure de MNA.

Dans chaque couche, les centres de masse des molécules voisines sont séparés par 8.802(2) Å et s'alignent exactement suivant l'axe polaire E_1 . L'axe principal des molécules, parallèle à leur moment dipolaire, "zigzague" autour de cette direction E_1 (figure II.4.b), faisant un angle de $\pm 19.5(2)^\circ$: à toute molécule pointant vers "le haut" ($+19.5^\circ$) correspond sa symétrique suivant le plan de glissement, pointant vers "le bas" (-19.5°). Du fait de la symétrie miroir, il n'y a aucune contribution au moment dipolaire total suivant E_2 (soit l'axe b). De plus, le moment dipolaire individuel des molécules n'a aucune composante notable suivant l'axe perpendiculaire au plan moléculaire, soit E_3 . En conséquence, E_1 est l'unique axe polaire, le moment dipolaire par maille étant d'environ 30 Debye (soit 0.04 Debye/Å³).

En plus des interactions de Van der Waals et dipôle-dipôle entre molécules voisines, les liaisons hydrogènes jouent aussi un rôle important dans la cohésion des chaînes individuelles (Panunto *et al.*, 1987), la plus courte étant 2.02(5), entre O_1 et H_2 .

IV – PROPRIETES DIELECTRIQUES

Un grand nombre de résultats théoriques et expérimentaux sur les propriétés physiques du MNA sont disponibles. Ils portent essentiellement sur ses propriétés optiques, linéaires et non linéaires, en phase liquide et cristalline.

La molécule et le cristal de MNA étant fortement anisotropes, toutes ces propriétés sont décrites par des tenseurs. Ces tenseurs sont en général symétriques par rapport à la permutation de certains des indices de leurs éléments. D'autre part, un tenseur qui décrit une propriété *cristalline* donnée, doit satisfaire la symétrie ponctuelle du cristal, ce qui a pour effet de réduire grandement le nombre d'éléments du tenseur. Enfin, d'autres restrictions de symétrie, approximatives, peuvent apparaître. Ainsi, le tenseur de rang 3 décrivant la susceptibilité optique non linéaire $\chi^{(2)}$, est sujet aux relations de Kleinman (Kleinman, 1969), à condition que le milieu cristallin soit non dispersif aux fréquences optiques.

Une liste pratiquement exhaustive de toutes les propriétés physiques permises dans un cristal de groupe ponctuel m , du type MNA, peut être trouvée dans (Nye, 1957, page 296). Dans la suite, nous nous intéressons surtout aux propriétés connues de MNA.

IV – 1. Propriétés linéaires (tableau II.2)

IV – 1.1. Les axes diélectriques

Dans le groupe ponctuel m , le tenseur \mathbf{n} des indices possède la forme suivante :

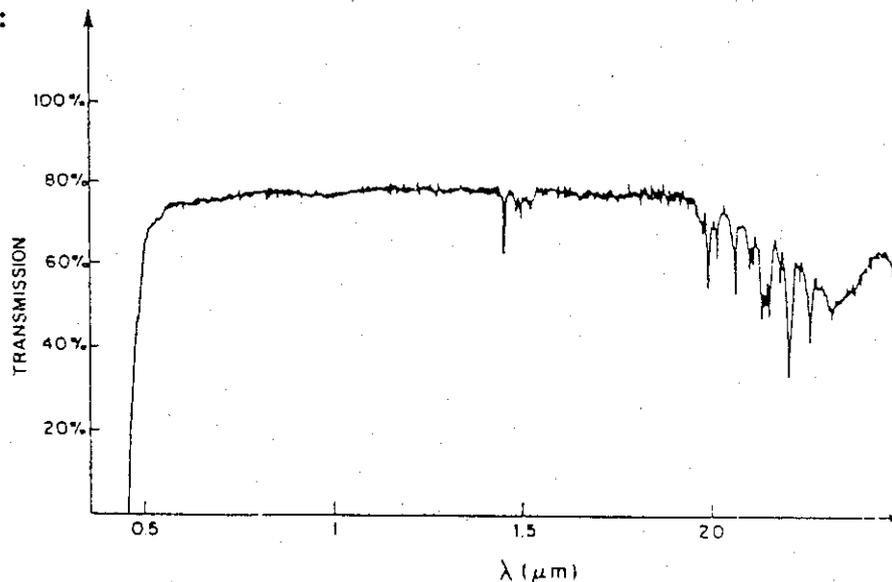
$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_{11} & 0 & n_{13} \\ 0 & n_{22} & 0 \\ n_{31} & 0 & n_{33} \end{bmatrix}$$

Un seulement des axes principaux du tenseur \mathbf{n} (axes *diélectriques*¹) est fixé par la symétrie cristalline l'axe Y perpendiculaire au plan miroir (parallèle à \mathbf{b} , où \mathbf{E}_2). Les deux autres sont seulement contraints à se situer dans le plan miroir. Lipscomb les a déterminés sous microscope polarisant (Lipscomb *et al.*, 1981) : l'axe X est pratiquement parallèle à l'axe polaire $\mathbf{E}_1 // 2\mathbf{a}+\mathbf{c}$,

¹ Les axes diélectriques sont souvent abusivement appelés "axes optiques". Or un axe optique possède une définition bien particulière: il correspond à une direction de propagation de la lumière dans le cristal pour laquelle le phénomène de biréfringence n'apparaît pas. Dans un cristal uniaxial, l'axe optique coïncide avec un des axes diélectriques, lui-même axe de symétrie principal du cristal. En revanche, dans un cristal biaxial, les deux axes optiques ne coïncident avec aucun des axes diélectriques.

Tableau II.2 : Les propriétés diélectriques LINEAIRES de MNA

. Spectre de transmission:



. Indices de réfraction :

λ (μm)	0.532	0.6328	1.064
n_X	2.2	2.0(1)	1.8
n_Z		1.6(1)	

. Polarisabilité moléculaire linéaire α :

$$\alpha_{\text{statique}} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} = 16.9 \text{ \AA}^3 = 113 \text{ a.u.} & \approx 0 & \alpha_{xz} = 16.1 \text{ \AA}^3 = 108 \text{ a.u.} \\ \approx 0 & \alpha_{yy} = 9.0 \text{ \AA}^3 = 61 \text{ a.u.} & \approx 0 \\ \approx 0 & \approx 0 & \alpha_{zz} = 22.3 \text{ \AA}^3 = 150 \text{ a.u.} \end{bmatrix}$$

. Moment dipolaire μ :

	Expérimental	Théorique
μ (Debye)	6.4(5)	8.2, 8.65
μ		$\mu_x = 0.14$ Debye $\mu_y = -0.38$ Debye $\mu_z = 8.64$ Debye

faisant un angle de $8(1)^\circ$ avec celui-ci. L'axe Z est quant à lui, pratiquement parallèle à E_3 . Dans le système des axes diélectrique, le tenseur n prend la forme diagonale :

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_X & 0 & 0 \\ 0 & n_Y & 0 \\ 0 & 0 & n_Z \end{bmatrix}$$

Les trois composantes n_i sont indépendantes l'une de l'autre et le cristal est biaxial. Les directions des axes optiques de MNA n'ont cependant jamais été mesurés.

IV – 1.2. Les indices de réfraction ; dispersion et absorption

Les indices de réfractons n_X et n_Z pour une longueur d'onde $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ont été déterminés par Lévine¹ (Lévine *et al.*, 1979), indirectement à partir de la mesure de la transmission optique d'une fine plaquette de MNA et sont donnés dans le tableau (II.2). La mauvaise précision sur ces indices serait due aux imperfections de la surface du cristal. Aucune mesure de n_Y n'a été reportée jusqu'à ce jour.

La spectrophotométrie de transmission UV et IR de MNA (Levine *et al.*, 1981) montre une absorption maximum aux alentours de $0.35 \mu\text{m}$ et une transparence de $0.5 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ (tableau II.2). La dispersion de n_X dans cette plage de transparence (voir tableau II.2) est suffisamment forte pour interdire l'utilisation de la biréfringence comme moyen d'accord de phase dans une expérience de génération de deuxième harmonique (voir § VI). Tokura (1985) en mesurant la réflectivité de MNA (en phase solide), a étudié la dispersion de la partie réelle ϵ_r et de la partie imaginaire ϵ_i de la constante diélectrique ϵ_X dans une plage de longueur d'onde allant de 0.31 à $0.62 \mu\text{m}$: au dessus de $\lambda \approx 0.52 \mu\text{m}$, ϵ_i est nulle (pas d'absorption), alors que $\epsilon_r \approx 4$ ($\approx n_X^2$), résultats tout à fait compatible avec les mesures de transmission et d'indices de Lévine.

IV – 1.3. Polarisabilité moléculaire linéaire et moment dipolaire

Si un champ électrique pas trop fort, E (de composantes $\{E_i\}$), est appliqué sur une molécule, une polarisation μ de la molécule est induite, qui est en première approximation proportionnelle au champ $\mu = \alpha E$, où α est le tenseur de polarisabilité linéaire de la molécule, de rang 2. La composante μ_i de μ est alors :

¹ Il est à noter que les axes diélectriques de Lévine sont un peu différents de ceux de Lipscomb, correspondant en fait à "nos" axes E_i : $X // E_1$, $Y // E_2$ et $Z // E_3$.

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$$

Daniel et Dupuis (1989) ont calculé, α_{statique} , le tenseur de polarisabilité linéaire de MNA, pour un champ électrique appliqué *statique*. Ils ont utilisé la méthode *ab initio*, "coupled-perturbed Hartree-Fock"¹ (programme HONDO, Dupuis *et al.* 1976) avec une base étendue et des fonctions atomiques très diffuses afin de décrire la densité électronique loin du noyau (délocalisation des électrons π de MNA). Leurs résultats sont résumés dans le tableau II.2. La réponse de MNA est comme on s'y attend plus importante dans le plan de la molécule que perpendiculairement à ce plan, étant maximale et dans la direction z (N-N) pour un champ appliqué suivant cette même direction. Mais d'une manière générale, le tenseur α possède un caractère "uniaxial", étant pratiquement isotrope dans le plan de la molécule ($\alpha_{xx} \approx \alpha_{zz} = \alpha_{//}$), l' "axe optique" étant perpendiculaire au plan de la molécule ($\alpha_{yy} = \alpha_{\perp} < \alpha_{//}$). Il semble que cela soit une caractéristique de ce type de molécules (Zyss & Oudar, 1982).

Pour fixer l'ordre de grandeur de la polarisation linéaire induite dans MNA, appliquons un champ électrique de $3 \cdot 10^6 \text{ V/m} = 5.8341 \cdot 10^{-6} \text{ a.u.}$, suivant l'axe z de la molécule. La polarisation induite est alors suivant z :

$$p_z = \alpha_{zz} E_z = 8.7793 \cdot 10^{-4} \text{ au} = 4.6458 \cdot 10^{-4} \text{ e\AA} = 2.23 \cdot 10^{-3} \text{ Debye}$$

Le moment dipolaire induit est de l'ordre de 10^{-3} Debye, soit un transfert de charge équivalent entre le groupe amino et le groupe nitro de l'ordre de 10^{-4} électron !

Le moment dipolaire μ de MNA (dans son état fondamental) a été mesuré par Deshpande (1981) en phase liquide avec différent solvants, par la méthode de Guggenheim (comparaison de la mesure de la constante diélectrique de la solution avec celle de son indice de réfraction). Ils ont trouvé, $\mu = 6.4(5)$ Debye. Daniel et Dupuis ont calculé par la même méthode *ab initio* citée précédemment, $\mu = 8.2$ Debye. Nous avons nous-mêmes calculé (utilisant aussi le programme HONDO mais avec une base moins étendue, 6-31 G) un moment de 8.65 Debye, orienté essentiellement suivant l'axe N-N (tableau II.2). Il est évident que l'environnement de la molécule affecte la valeur du dipôle. Il est fort probable que μ dans le cristal soit compris entre les deux valeurs précédentes.

¹ Voir l'Annexe A sur l'optique non linéaire pour les détails du calcul quantique des polarisabilités linéaires (et non linéaires) moléculaires.

IV - 2. Propriétés optiques non linéaires (tableau II.3)

Le succès de MNA provient de ses formidables propriétés optiques non linéaires, avec essentiellement la génération de deuxième harmonique (ou "SHG" pour "Second Harmonic Generation") et l'effet linéaire électro-optique ("LEO"). La "trousse de travail" nécessaire au novice pour comprendre l'optique non linéaire est présentée dans l'annexe A.

IV - 2.1. L'origine microscopique des effets non linéaires

Les cristaux organiques sont constitués de molécules reliées entre elles par des forces du type van der Waals (≈ 1 kcal/mole) ou de faibles liaisons H (≈ 5 kcal/mol), bien plus faibles que les forces de liaison internes des molécules (> 50 kcal/mole). Chaque molécule est donc pratiquement une source indépendante de la réponse non linéaire. Pour obtenir les susceptibilités non linéaires, il suffit (!) donc de calculer les hyper-polarisabilités d'une molécule, puis de sommer ces contributions individuelles en tenant compte de la structure cristalline et des effets de champs locaux.

Cette procédure s'applique à MNA. Nous ne rentrerons pas dans le détail des calculs quantiques des hyper-polarisabilités. Un aperçu est donné dans l'annexe A. Nous nous limiterons d'autre part, à l'hyper-polarisabilité de premier ordre, β , responsable des deux effets macroscopiques qui nous intéressent : la génération de deuxième harmonique et l'effet électro-optique.

La meilleure description quantique de la molécule MNA est celle obtenue par Garito *et al.* au moyen d'un calcul "SCF-LCAO-CI" (Garito *et al.*, 1984). Ils montrent que la susceptibilité moléculaire β est dominée par un seul état excité, singlet, caractérisé par un changement important du moment dipolaire (de 3.5 Debye¹). La réorganisation de la densité électronique excitée se fait essentiellement le long de l'axe N-N, confirmant la nature unidimensionnelle de cette molécule.

Dans un très joli "papier", Teng et Garito (1983) prouvent expérimentalement la validité du modèle "à un état électronique excité à forte corrélation de charge" : mesurant la dispersion de β_z^2

¹ Ayachit *et al.* (1986) ont mesuré le moment dipolaire μ_e de MNA dans son premier état excité: $\mu_e = 11.82$ Debye. Le moment dipolaire μ_g de MNA dans son état fondamental étant d'environ 8 Debye, on retrouve bien une différence de l'ordre de 4 Debye.

² partie "vectorielle" de β_{ijk} le long de l'axe moléculaire N-N: $\beta_z = \beta_{zzz} + 1/3 (\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{xzx} + \beta_{yzy} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})$

Tableau II.3 : Les propriétés diélectriques NON LINEAIRES de MNA

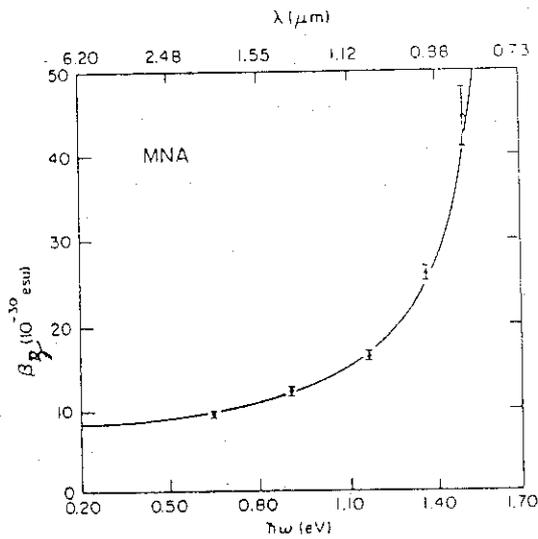
. Hyper-polarisabilités β :

$$\beta_{\text{statique}} = \begin{pmatrix} \beta_{zzz} = 11.77 & \beta_{xxz} = -1.67 & \beta_{xyy} = 0.95 \\ \beta_{yyz} = -0.36 & \beta_{xxx} = 0.11 & \beta_{xzz} = 0.02 \end{pmatrix} 10^{-30} \text{ esu}$$

Les autres composantes sont négligeables.

Composante vectorielle suivant z : $\beta_z = 11.1 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$

Dispersion :



. Tenseur SHG (unité = 10^{-12} m/V) :

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} d_{11} = 250(62) & d_{12} = ? & d_{13} = 38(9) & 0 & d_{15} = ? & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} = ? & 0 & d_{26} = d_{12} = ? \\ d_{31} = d_{15} & d_{32} = d_{24} = ? & d_{33} = ? & 0 & d_{35} = d_{13} = ? & 0 \end{bmatrix}$$

. Tenseur électro-optique linéaire (unité = 10^{-12} m/V) :

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_{11} = 67(25); 20-30 & 0 & r_{13} \approx \frac{1}{100} r_{11} \\ r_{21} = ? & 0 & r_{23} = ? \\ r_{31} \approx \frac{1}{10} r_{11} & 0 & r_{33} \approx \frac{1}{100} r_{11} \\ 0 & r_{42} = ? & 0 \\ r_{51} \approx 0 & 0 & r_{53} \approx 0 \\ 0 & r_{62} = ? & 0 \end{bmatrix}$$

entre 6.20 μm et 0.73 μm (voir tableau II.3), à l'aide de la méthode DCSHG (voir annexe A), il trouve un accord pratiquement parfait avec la théorie.

Daniel & Dupuis (1989) ont calculé les β_{ijk} de MNA par la méthode des champs finis, pour un champ électrique statique. Leurs résultats sont résumés dans le tableau III.3. Le tenseur β est dominé par la composante β_{zzz} , d'un ordre de grandeur supérieur à toutes les autres. Leur valeur de β_z statique (= 11.1 10^{-30} esu) est très proche de la valeur expérimentale de Teng et Garito mesurée avec leur plus longue longueur d'onde ($\approx 9 \cdot 10^{-30}$ esu, à 6.20 μm , voir tableau II.3).

IV - 2.2. La génération de deuxième harmonique (effet "SHG")

Une description détaillée de l'effet "SHG" peut être trouvée dans l'annexe A. L'effet SHG correspond à la génération d'une polarisation macroscopique non linéaire $P^{(2)}$ du milieu cristallin, possédant une composante harmonique du double de celle du champ électrique, E , qui l'a générée :

$$P_i = \sum_j \sum_k d_{ijk} E_j E_k$$

Les d_{ijk} sont les éléments du tenseur d de l'hyper-susceptibilité SHG. Dans le cas particulier de MNA, les éléments d_{ijk} permis par la symétrie ponctuelle m et les relations de Kleinman, peuvent être condensés par la matrice (notation contractée des d_{ijk}) :

$$d = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} = d_{12} \\ d_{31} = d_{15} & d_{32} = d_{24} & d_{33} & 0 & d_{35} = d_{13} & 0 \end{bmatrix}$$

Lévine *et al.* (1979) ont mesuré par la méthode des "franges de Maker" (voir Annexe A), les d_{11} et d_{13}^1 de MNA (voir tableau II.3). La composante d_{11} , c'est à dire d_{XXX} où X est parallèle à l'axe polaire de MNA, domine largement. Ce résultat n'est pas si étonnant, puisque β_{zzz} (ou z fait un angle de 8° avec l'axe polaire X) est elle aussi la composante dominante du tenseur d'hyper-polarisabilité β . Il est à noter que l'erreur sur les d_{ij} est relativement importante, due semble-t-il, à la mauvaise qualité des cristaux. Les résultats de Lévine n'ont d'autre part, jamais pu être reproduit. Encore une fois, la qualité des échantillons semble être le facteur essentiel.

Ce coefficient $d_{11} = 250(62) \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ est le plus grand jamais observé dans un cristal (inorganique ou organique). Il est malheureusement difficilement exploitable, la dispersion des

¹ Ils ont en fait mesuré d_{12} mais le système cartésien qu'ils ont utilisé suit la définition périmée où l'axe cristallographique c , plutôt que b , est choisi comme axe de symétrie du système monoclinique. d_{12} correspond donc à d_{13} dans le système standard.

indices de réfraction empêchant l'utilisation de la biréfringence comme technique d'accord de phase (voir chapitre III). Des essais concluants d'accord de phase sur des films minces dans des structures en guide d'onde (Itoh *et al.*, 1986), semble néanmoins, réserver un avenir technologique intéressant à MNA.

IV - 2.3. L'effet électro-optique linéaire (effet "LEO")

L'effet LEO est détaillé dans l'annexe A. En bref, il correspond à une biréfringence induite par un champ électrique basse-fréquence. Plus précisément, le changement de l'indice n_{ij} est relié aux composantes E_k du champ basse-fréquence, par les éléments r_{ijk} du tenseur électro-optique linéaire r :

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = \sum_k r_{ijk} E_k$$

On peut montrer que $r_{ijk} = r_{jik}$. Tenant compte en plus, de la symétrie ponctuelle m , le tenseur LEO de MNA, s'écrit alors sous la forme matricielle (notation contractée r_{IJ}) :

$$r = \begin{bmatrix} r_{11} & 0 & r_{13} \\ r_{21} & 0 & r_{23} \\ r_{31} & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & r_{53} \\ 0 & r_{62} & 0 \end{bmatrix}$$

Le changement d'indice s'écrit donc, en notation contractée :

$$\Delta\left(\frac{1}{n_I^2}\right) = \sum_{J=1}^3 r_{IJ} E_J$$

où, I varie de 1 à 6.

Utilisant la méthode classique de "retard de phase biréfringent" (voir annexe A), Lipscomb *et al.* (1981) ont mesuré¹ un tenseur r encore une fois dominé par le coefficient "polaire", $r_{11} = 67(25)$

¹ Il est important de signaler les nombreuses hypothèses plus ou moins justifiées derrière cette valeur r_{11} . Tout d'abord, du fait de la morphologie des cristaux de MNA, il leur était impossible de mesurer les r_{11} directement. Seule la "figure de mérite" $1/2 (n_1^3 r_{11} - n_3^3 r_{31}) = 270(50) \cdot 10^{-12}$ mV, était accessible expérimentalement. Et encore ! En toute rigueur, il faudrait tenir compte de l'effet sur les indices de la rotation des axes diélectriques induite par le coefficient r_{51} (voir annexe A). Ne connaissant pas le signe relatif de r_{31} par rapport à r_{11} et supposant que $r_{31} \ll r_{11}$ (de la même façon que $d_{13} \ll d_{33}$ dans l'effet SHG), ils se permettent de négliger r_{31} . L'hypothèse est peut-être plausible, mais le résultat obtenu pour r_{11} est à notre avis beaucoup plus imprécis que ce qu'ils prétendent. Seulement

10^{-12} m/V. Tokura *et al.* (1985) ont déduit de leurs mesures d'électro-réflexivité sur MNA, un r_{11} plus faible, $\approx 20-30 \cdot 10^{-12}$ m/V. Ils ont aussi trouvé que

$$r_{11} \approx 10 r_{31} \approx 10^2 r_{13} \approx 10^2 r_{33}$$

Dans les deux cas, des différences d'un ordre de grandeur dans les r_{ij} sont observées selon la qualité des échantillons. Des déformations internes importantes sont parfois visibles.

La contribution électronique (voir annexe A) aux coefficients électro-optiques de MNA a été estimée par Lipscomb *et al.* à partir des mesures des coefficients SHG faites par Lévine *et al.* (voir § précédent). La susceptibilité électro-optique de MNA, $\chi_{111}(-\omega; \omega, 0) \approx 540(100) \cdot 10^{-12}$ m/V est très voisine de la susceptibilité SHG, $\chi_{111}(-2\omega; \omega, \omega) \approx 500(125) \cdot 10^{-12}$ m/V, d'origine purement électronique. Ils concluent alors que l'effet LEO est dominé par la contribution électronique moléculaire de MNA, les interactions phonon-électron étant négligeables (voir annexe A). Nous reviendrons plus tard, sur cette interprétation.

IV – 3. Réponse de la densité électronique au champ électrique appliqué (Gillet *et al.*, 1990)

La densité électronique du p-NA a été calculée en présence d'un champ fini appliqué suivant l'axe principal de la molécule. On peut écrire :

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \rho_0(\mathbf{r}) + E \rho_1(\mathbf{r}) + E^2 \rho_2(\mathbf{r}) + \dots$$

ρ_0 étant la densité de la molécule isolée (figure II.2), ρ_1 et ρ_2 les réponses linéaires et quadratique au champ. Les tenseurs de polarisabilités linéaire et quadratique, α et β , sont calculables comme moment d'ordre 1 et 2 de ρ_1 et respectivement ρ_2 . Par exemple,

$$\alpha_{zz} = \int z \rho_1(z) dv$$

ρ_1 et ρ_2 sont déterminés par les expressions suivantes :

des conclusions *qualitatives* peuvent être tirées de leurs mesures. Il nous semble essentiel que ces mesures soient refaites de manière plus minutieuse.

$$\rho_1 = \frac{\rho(\mathbf{r}, E) - \rho(\mathbf{r}, -E)}{2 E}$$

$$\rho_2 = \frac{\rho(\mathbf{r}, E) + \rho(\mathbf{r}, -E) - 2 \rho_0(\mathbf{r})}{2 E^2}$$

ρ_1 et ρ_2 sont représenté dans le plan moléculaire et dans le plan passant par l'axe principal et perpendiculaire à la molécule (figures II.5.a et .b). Ces cartes ainsi que la figure II.2, correspondent à un calcul SCF utilisant le programme GAMESS (dérivé de HONDO) avec une base STO 4.31 G.

Les réponses linéaire et quadratique manifestent nettement la "séparation" de la molécule en deux parties entre lesquelles intervient un transfert de charge. Les effets sont les plus prononcés perpendiculairement au plan moléculaire (symétrie π) et montrent le rôle primordial joué par les carbones terminaux du cycle aromatique, auxquels sont reliés respectivement NO_2 et NH_2 . Une analyse plus détaillée montre que la réponse ne peut être interprétée aussi simplement que le suggèrent Garito *et al.* (1984) ; il y a lieu de faire intervenir plus que les seules orbitales frontières. Ces calculs quantiques donneront lieu à une publication soumise à Journal of Chemical Physics.

Figure II.5.a : La réponse linéaire (ρ_1) de p-NA à un champ électrique

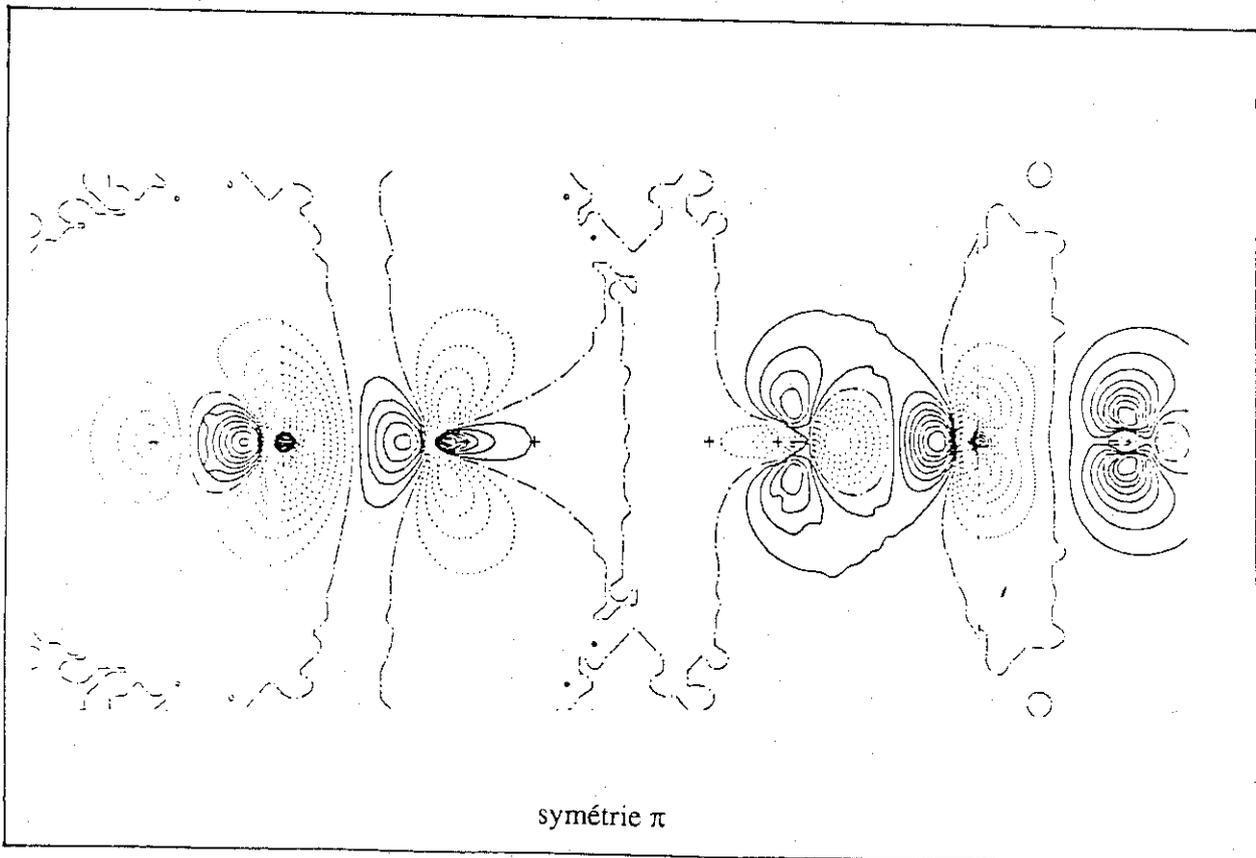
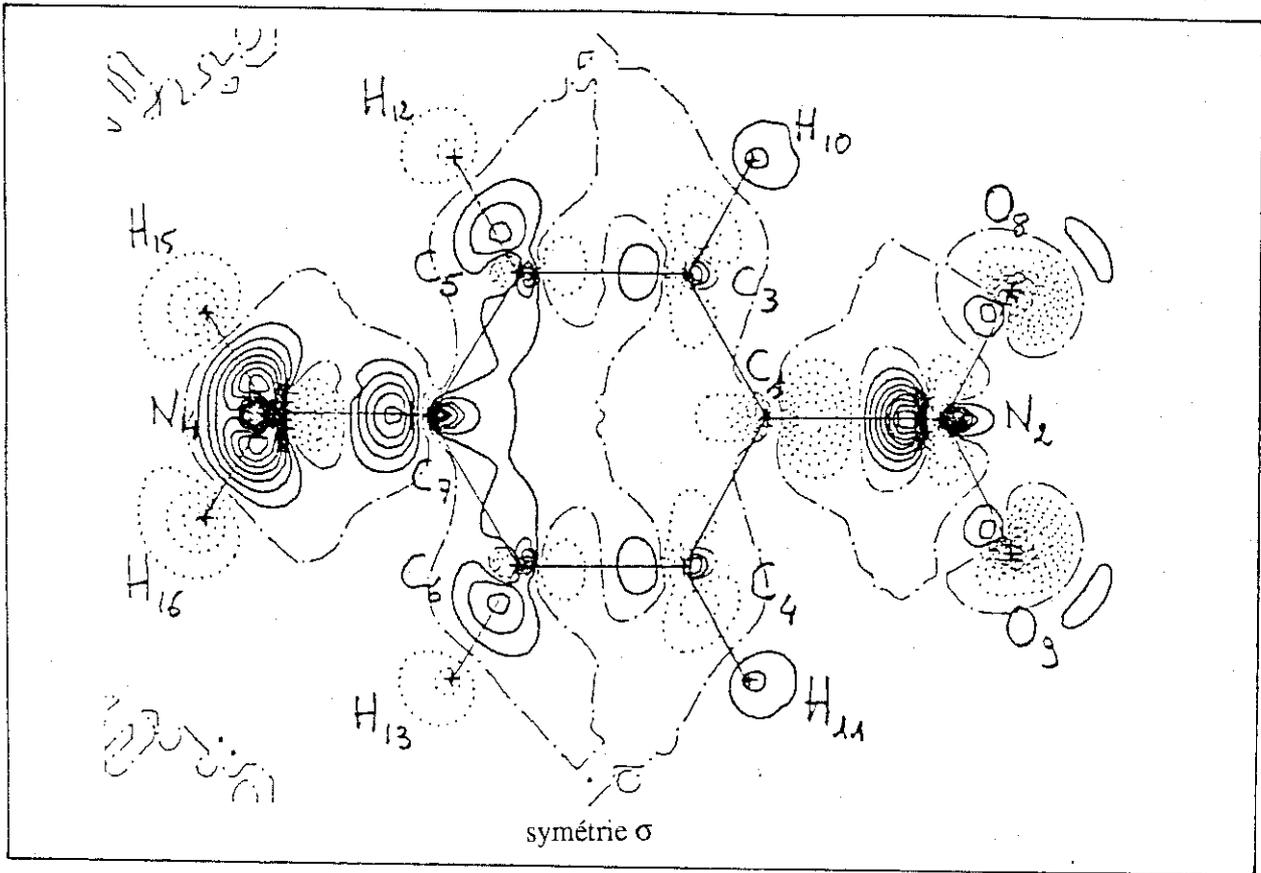
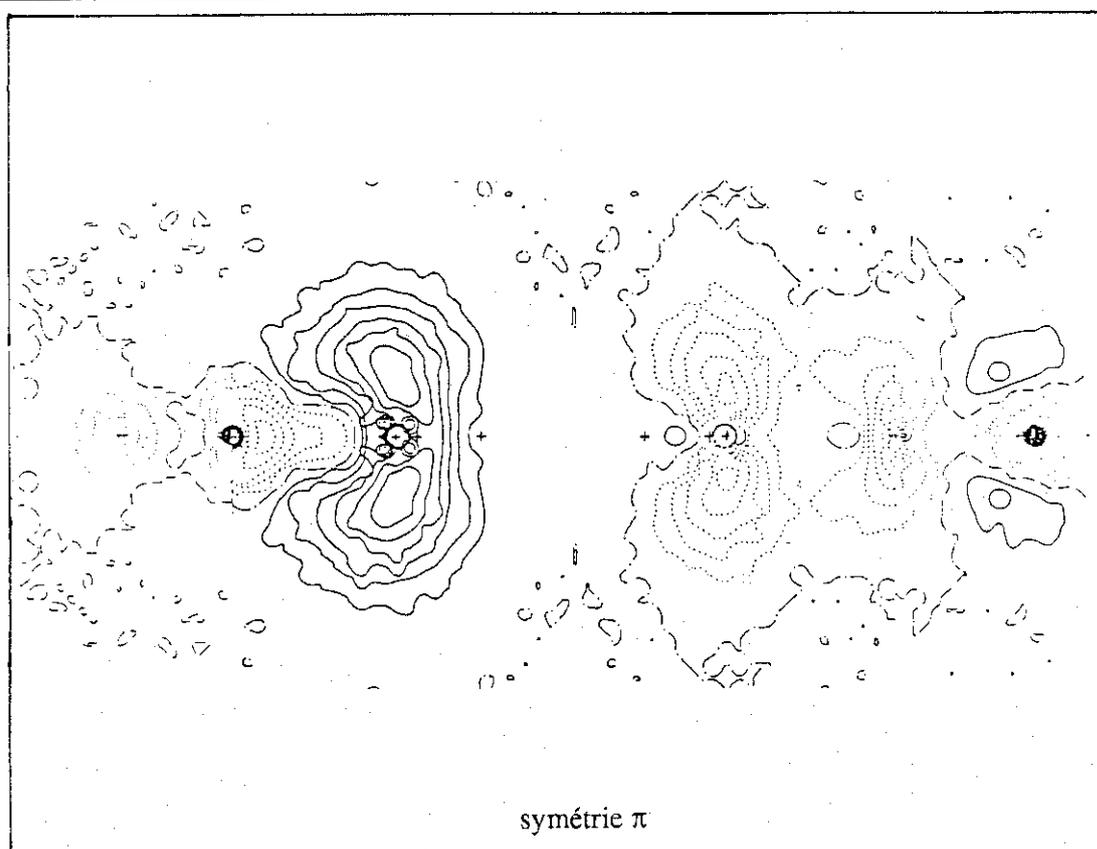
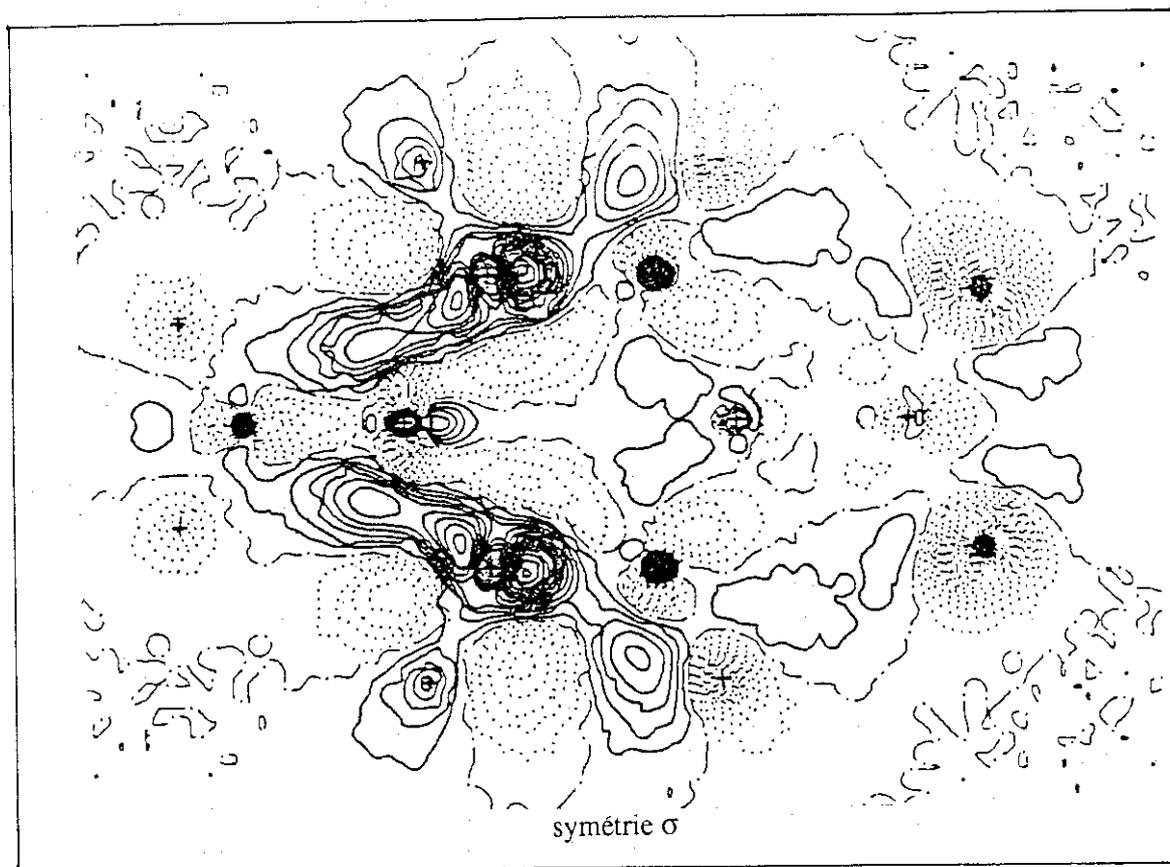


Figure II.5.b : La réponse quadratique (ρ_2) de p-NA à un champ électrique



V - LA CROISSANCE DES CRISTAUX

Notre but étant d'appliquer un champ électrique sur MNA, il nous fallait obtenir des monocristaux de bonne qualité, si possible de la dimension du mm dans toutes les directions (afin d'une part d'obtenir une puissance diffractée suffisante et surtout de pouvoir monter les électrodes dans différentes directions).

V - 1. Brève revue de la littérature sur le sujet

De bons cristaux de MNA, de plusieurs mm dans toutes les directions, ont été obtenus par évaporation d'une solution concentrée de MNA (Lipscomb *et al.*, 1981) et par sublimation (Levine *et al.*, 1979).

Le MNA fondu se décompose rapidement, empêchant toute cristallisation en phase liquide (Levine *et al.*, 1979).

La fragilité des cristaux obtenus rend leur traitement délicat (coupage, polissage, etc) (Levine *et al.*, 1979).

Il faut aussi mentionner que les efforts de cristallogénèse de MNA se sont plutôt concentrés sur les films minces que sur les cristaux "volumiques" (Stegeman & Liao, 1983 ; Sasaki *et al.*, 1984 ; Itoh *et al.*, 1986).

V - 2. Purification

MNA est disponible commercialement sous la forme d'une poudre jaunâtre. Sa purification se fait très facilement par sublimation (méthode du "cold finger"), et donne naissance à une poudre d'une couleur jaune très pur, presque fluorescent. Une ultra-purification, à partir de MNA déjà purifié, est toujours possible mais n'apporte pas d'amélioration notable.

V - 3. La phase liquide

La température de fusion de MNA est de 132 °C. Le MNA fondu devient assez rapidement noirâtre, signe de sa décomposition chimique. Il semble néanmoins que la stabilité de la phase liquide dépende de façon critique de la pureté du MNA initial (1 heure pour du MNA non purifié, jusqu'à 12 heures pour du MNA purifié). Nous avons d'autre part noté une surfusion importante : la phase reste liquide jusqu'à 110°C, à la vitesse de refroidissement du bain d'huile (2°/mn). Cette instabilité de

MNA en phase liquide rend difficile l'application des méthodes du type Czochralski ou Bridgman-Stockbarger.

V – 4. La méthode de sublimation

Nous avons utilisé une version modifiée de la méthode du gradient thermique recommandée par Lévine (1979) :

0.2 g environ de MNA purifié est inséré dans un tube Pyrex (20 cm de long, 1 cm de diamètre). Le tube est ensuite scellé sous vide, puis inséré dans un four vertical possédant un gradient thermique stable de 2°/cm, la base du tube étant à environ 120°C .

Les cristaux croissent en 2-3 jours, en petits amas, sur les parois du haut du tube avec une concentration maximum à son sommet. Leur extraction des parois est assez délicate. Ils ont la forme de plaques minces obliques de dimensions 1/0.5/0.2 mm³, sans symétries externes particulières sauf un miroir dans le plan de la plaquette (monoclinique, classe m ?). Ils sont très transparents, et présentent des extinctions très fines sous le microscope en lumière polarisée. Ils se clivent très facilement dans une direction qui sera identifiée plus tard comme celle de l'axe polaire [2,0,1]. Ils ont une structure filandreuse dans le plan perpendiculaire à celui de la plaquette. Les faces perpendiculaires à l'axe polaire sont attirées ou repoussées, de manière électrostatique semble t-il, par toute baguette métallique, signe évident de la présence de charges électriques. Toutes ces observations attestent du caractère polaire des cristaux de MNA (voir § III.2).

Il est à noter que la propreté du tube, sa forme, la quantité initiale de poudre de MNA, le gradient de température, la vitesse de remontée du tube, les vibrations mécaniques (comme celle d'une pompe à vide, par exemple ...), tous ces paramètres influencent grandement la qualité du résultat.

V – 5. La cristallisation par évaporation d'une solution

Suivant les conseils de Lipscomb (1981) et notre propre expérience, nous avons dissout MNA dans un mélange de 50% de méthanol et 50% de xylène, pour lequel la solubilité de MNA est de l'ordre de 55 g/l, à 23 °C. La solution était alors placée dans des béciers de différentes tailles et formes, recouverts d'un film de plastique. La vitesse d'évaporation était contrôlée qualitativement par le nombre de trous percés dans le film de plastique. Les cristaux obtenus grandissaient en environ une semaine. Ils étaient plus gros que ceux obtenus par sublimation (10/0.5/0.5 mm³) mais de moindre qualité (moins transparents, extinctions plus diffuses).

V – 6. Conclusion

Des cristaux de très haute qualité sont obtenus par sublimation mais leur épaisseur reste limitée à 0.3 mm au maximum. Tandis que des cristaux d'épaisseur suffisante mais de moindre qualité peuvent pousser par évaporation d'une solution. Nothing is perfect ! Nous nous confrontons simplement à un problème connu depuis bien longtemps, à savoir que la cristallogénèse reste un art, réservé à des spécialistes à plein temps. Il n'empêche qu'un gros effort reste à fournir dans le domaine particulier de la croissance des cristaux organiques aux propriétés optiques non linéaires. On s'est en effet aperçu que l'effet électro-optique et celui du doublage de fréquence pouvaient être affectés par un facteur 10 suivant la qualité des échantillons (Chemla & Zyss, 1987, volume 1, page 459)...

CHAPITRE III

L'effet piézo-électrique dans MNA

Il est étonnant de constater que les propriétés linéaires de MNA sont moins bien connues que ses propriétés non linéaires... Ainsi, sa pyro-électricité potentielle (groupe polaire) et sa piézo-électricité n'ont jamais été mesurées. Nous comblons dans ce chapitre une de ces lacunes, à savoir, la détermination expérimentale du tenseur piézo-électrique de MNA. Nous rappellerons tout d'abord, les notions de tenseurs piézo-électrique et de déformation. Elles nous permettront ensuite de dériver la loi "de Barsch", qui relie les décalages des raies de Bragg aux éléments du tenseur piézo-électrique du cristal étudié. Enfin, nous donnerons les résultats expérimentaux propres à MNA.

I - L' EFFET PIEZO-ELECTRIQUE INVERSE

I - 1. Effet direct versus effet inverse

Quand une contrainte mécanique est appliquée sur certains cristaux, ils se polarisent électriquement. Cet effet, découvert en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie (1880) sur le quartz, la tourmaline et le topaze, est connu sous le nom d'effet piézo-électrique *direct*.

La contrainte mécanique la plus générale est représentée par un tenseur dit "des contraintes" σ , de rang 2, symétrique, dont les éléments "diagonaux" $\{\sigma_{ii}\}$ sont les forces (par unité de surface) de pression ou dilatation tandis que les éléments "non diagonaux" $\{\sigma_{ij}\}$ sont les forces de cisaillement. La polarisation électrique la plus générale est, quant à elle, représentée par un vecteur (tenseur de rang 1) \mathbf{p} (de composantes $\{P_i\}$). En première approximation, \mathbf{p} est relié de manière linéaire à σ , par un tenseur de rang 3, \mathbf{d}^d , dit tenseur "piézo-électrique direct", qui décrit complètement la réponse piézo-électrique d'un cristal donné.

La composante i de \mathbf{p} se déduit donc suivant :

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk}^d \sigma_{jk} \quad (\text{III.1})$$

Inversement, quand un champ électrique est appliqué sur un cristal piézo-électrique, la forme du cristal se modifie légèrement : c'est l'effet piézo-électrique *inverse*. C'est effet, prédit par Lippmann en 1881 (Lippmann, 1881) fut confirmé par "les Curie".

Cette déformation du cristal est complètement décrite par le tenseur "de déformation" ϵ , de rang 2 (détaillé dans le § II suivant). Le champ électrique étant un vecteur \mathbf{E} (composantes E_i), la réponse du cristal est encore gouvernée par un tenseur de rang 3, \mathbf{d}^i , dit tenseur "piézo-électrique inverse". La déformation ϵ_{ij} se déduit alors par :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 d_{kij}^i E_k \quad (\text{III.2})$$

Il est possible de montrer, à l'aide d'arguments thermodynamiques (Lippmann, 1881) que les deux tenseurs \mathbf{d}^d et \mathbf{d}^i sont en fait rigoureusement les mêmes. Ce résultat remarquable offre la perspective, très peu utilisée jusqu'à nos jours, de déduire le tenseur \mathbf{d} ($= \mathbf{d}^d = \mathbf{d}^i$) de la mesure de l'effet piézo-électrique inverse. C'est cette méthode que nous avons utilisée ici.

I-2. Un tenseur symétrique en jk

Le tenseur piézo-électrique étant de rang 3 possède d'une manière générale 27 éléments indépendants $\{d_{ijk}\}$. En fait, ce tenseur est symétrique en jk ($d_{ijk} = d_{ikj}$) et donc le nombre d'éléments indépendants est réduit à 18. Cette symétrie découle directement de la symétrie du tenseur des déformations ϵ ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$) (cf. § II) et de la relation (III.2).

Cette symétrie permet de représenter le tenseur piézo-électrique par une matrice à 3 lignes et 6 colonnes $[d]$, dont les éléments $\{d_{IJ}\}$ se déduisent des $\{d_{ijk}\}$ par :

$$[d] = \begin{bmatrix} d_{11}=d_{111} & d_{12}=d_{122} & d_{13}=d_{133} & d_{14}=2d_{123} & d_{15}=2d_{113} & d_{16}=2d_{112} \\ d_{21}=d_{211} & d_{22}=d_{222} & d_{23}=d_{233} & d_{24}=2d_{223} & d_{25}=2d_{213} & d_{26}=2d_{212} \\ d_{31}=d_{311} & d_{32}=d_{322} & d_{33}=d_{333} & d_{34}=2d_{323} & d_{35}=2d_{313} & d_{36}=2d_{312} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

L'interprétation des différents éléments du tenseur sera évidente une fois que le tenseur des déformations aura été étudié (cf §II) : les trois premières colonnes "engendrent" des déformations de type compression/dilatation tandis que les trois dernières créent des cisaillements.

I-3. Le choix du système cartésien

Le tenseur piézo-électrique est en général exprimé dans un système cartésien lié au cristal. Il existe une infinité de choix possibles. Afin de faciliter la publication des résultats, une normalisation internationale a été proposée (*Standards on Piezoelectric crystals*, 1949). Elle est fondée sur les différents éléments de symétrie présents dans un cristal donné. Par exemple, pour le cas de MNA, monoclinique, de groupe ponctuel m , l'axe Y est suivant la perpendiculaire au plan miroir (soit l'axe cristallographique b), Z est parallèle à c , et X complète le trièdre direct. Cette standardisation suivant les symétries du cristal permet d'autre part une analyse plus "intuitive" des différents éléments du tenseur piézo-électrique.

I-4. La puissance du principe de Neumann

Toute propriété physique intrinsèque d'un cristal donné satisfait le principe de Neumann, à savoir qu'elle possède au moins la symétrie du groupe ponctuel du cristal, c'est à dire sa symétrie *apparente*, macroscopique.

Ce principe s'applique à la piézo-électricité. En pratique, cela signifie que le tenseur \mathbf{d} est invariant par toutes les opérations de symétrie ponctuelles du cristal.

L'effet de la symétrie cristalline est alors de réduire grandement le nombre d'éléments indépendants $\{d_{ijk}\}$ nécessaires pour décrire le tenseur piézo-électrique. Dans le cas extrême où le cristal possède un centre de symétrie, tous les éléments s'annulent : *il n'y a pas d'effet piézo-électrique possible dans un cristal centro-symétrique.*

Examinons à titre d'exemple l'effet d'un miroir perpendiculaire à l'axe Y (cas de MNA). Cette opération est représentée par la matrice

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

dont les éléments $\{m_{ij}\}$ peuvent être écrits : $m_{ij} = (-\delta_{ij})^{i+1}$.

Transformons les axes de référence $\{\mathbf{A}\}$ du tenseur piézo-électrique \mathbf{d} par l'opération de symétrie \mathbf{M} , donnant le nouveau système $\{\mathbf{A}'\}$. Le tenseur \mathbf{d} , étant de rang 3, se transforme suivant la loi :

$$d_{\mathbf{A}',ijk} = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 m_{il} m_{jm} m_{kn} d_{\mathbf{A},lmn}$$

donnant dans notre cas particulier :

$$d_{\mathbf{A}',ijk} = (-1)^{(i+j+k)+1} d_{\mathbf{A},ijk}$$

En vertu du principe de Neumann, nous devons avoir $d_{\mathbf{A}',ijk} = d_{\mathbf{A},ijk}$. On s'aperçoit alors que chaque fois que la somme $i+j+k$ est paire, $d_{\mathbf{A},ijk} = -d_{\mathbf{A},ijk}$ et donc $d_{\mathbf{A},ijk} = 0$. Les 13 éléments $\{d_{ijk}\}$ suivants (correspondant à 8 éléments $\{d_{IJ}\}$) sont donc nuls :

$$\begin{aligned} d_{123} &= d_{14}, & d_{112,121} &= d_{16} / 2, \\ d_{211} &= d_{21}, & d_{222} &= d_{22}, & d_{233} &= d_{23}, & d_{231,213} &= d_{24} / 2, \\ d_{323} &= d_{34}, & d_{312,321} &= d_{36} / 2 \end{aligned}$$

Le tenseur piézo-électrique de MNA possède donc 10 éléments indépendants :

$$[d_{MNA}] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{bmatrix}$$

(III.4)

I – 5. Quelques ordres de grandeurs

Dans l'expression (III.1) de l'effet piézo-électrique direct, σ a la dimension d'une force par unité de surface ($[\sigma] = [\text{force}] L^{-2}$), tandis que \mathbf{P} est la polarisation induite par unité de volume ($[\mathbf{P}] = [\text{charge}] L^{-2}$). Le tenseur piézo-électrique \mathbf{d} a donc pour dimension $[\mathbf{d}] = [\text{charge}]/[\text{force}]$ et s'exprime donc en Coulomb/Newton, l'ordre de grandeur typique étant 10^{-12} C/N (pC/N).

Le cristal le plus utilisé pour sa piézo-électricité est sûrement le quartz (SiO_2 , de classe trigonale 32) pour lequel l'élément maximum du tenseur est $d_{26} = 4.6 \text{ pC/N}$ (Nye, 1957, page 126). Le KDP (KH_2PO_4 , tétragonal, -42m) possède quant à lui un d_{36} de 21 pC/N . Le niobate de lithium (LiNbO_3 , trigonal, 3m) a un $d_{15} = 74.0(3) \text{ pC/N}$ (Landolt-Bornstein, 1969).

Pour atteindre des valeurs plus élevées, il est nécessaire d'utiliser des céramiques, matériaux polycristallins, de type électrets (rendu fortement polaires par application d'un champ électrique lors de leur fabrication). Le titanate de baryum (BaTiO_3 , tétragonal) va jusqu'à $d_{15} = 392 \text{ pC/N}$. Le PZT-4 ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, tétragonal ou orthorombique) bat tous les records avec un $d_{15} = 496 \text{ pC/N}$ (Landolt-Bornstein, 1969).

Il existe aussi depuis peu, des films polymères piézo-électriques, dont le représentant standard est le PVF₂ (fluorure de polyvinylidène) ayant $d_{33} = -31 \text{ pC/N}$ (Legrand *et al.*, 1986).

II - LE TENSEUR DE DEFORMATION

Nous rappelons ici brièvement les résultats de la théorie macroscopique (ou "classique") de l'élasticité, où le milieu matériel est supposé *continu*. Nous nous contentons ici d'un de ses cas particuliers, la limite des déformations infinitésimales homogènes. Puis, nous voyons comment un cristal de structure microscopique *discrète* peut rentrer dans le cadre de cette théorie, à condition d'introduire les notions de déformations *externes* et *internes*. Enfin, nous relierons ces effets microscopiques à la déformation de la maille cristalline directe et à celle de la maille *réiproque*.

II - 1. Le tenseur des déformations élastiques, pures, infinitésimales, homogènes

Dans la théorie macroscopique de l'élasticité d'un solide, les détails microscopiques sont négligés et le corps matériel est considéré, d'une manière générale, comme un milieu homogène anisotrope avec des propriétés physiques continues en tout point.

Sous l'action d'une contrainte extérieure, ce milieu solide se déforme. Si cette contrainte n'est pas trop forte, la déformation est *élastique* : dès que la contrainte cesse, le solide revient à sa forme initiale.

La déformation la plus générale consiste en une déformation réelle du solide accompagnée d'un mouvement de rotation et translation du solide "en bloc" ("rigid body"). Nous ne considérerons ici que la déformation *pure*, intrinsèque, du solide.

Nous nous limiterons d'autre part, au cas des déformations *infinitésimales*, c'est à dire très petites devant les dimensions de l'échantillon.

Enfin, nous supposerons la déformation *homogène* : c'est à dire que les contraintes appliquées sont les mêmes partout dans le solide. Cela revient à dire que la réponse du cristal (son tenseur de déformation) est indépendante de la position du point matériel dans le solide.

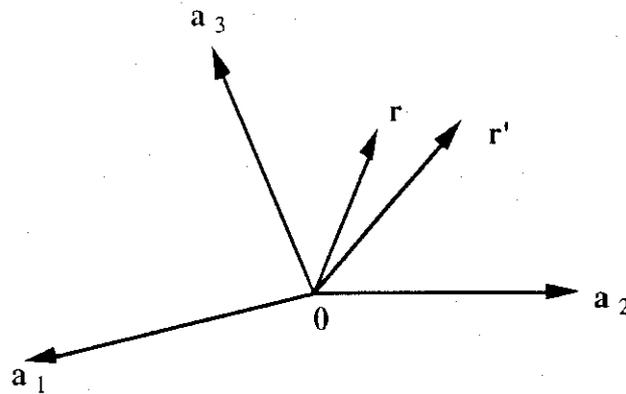
Toutes ces hypothèses seront justifiées *a posteriori* pour le cas particulier de notre cristal et des conditions expérimentales utilisées.

Soit donc un point (matériel) du solide, repéré par un vecteur \mathbf{r} , de coordonnées (contravariantes) $\{x^i\}$ dans la base quelconque $\{\mathbf{a}_i\}$:

$$\mathbf{r} = x^i \mathbf{a}_i$$

Après la déformation, ce point se trouve en r' , de coordonnées x'^j , dans la même base $\{a_i\}$ ¹ :

$$r' = x'^j a_j$$



Dans le cas d'une déformation pure (c'est à dire que la rotation possible du solide sous l'effet de la contrainte extérieure, est négligée), homogène, on peut montrer (voir par exemple, Landau & Lifshitz, 1959, ou Flugge, 1958) que les coordonnées "déformées" $\{x'^i\}$ se déduisent des coordonnées "non déformées" par une transformation linéaire :

$$x'^j = (\delta_i^j + \epsilon_i^j) x^i$$

(III.5)

avec δ_i^j : symbole de Kronecker

ϵ est le tenseur de déformation homogène, pure, et infinitésimale. Notons que c'est sa forme *mixte* qui intervient dans (III.5), forme qui n'est *a priori* pas symétrique. Insistons sur le fait qu'en général, ϵ se décompose en une partie correspondant à une déformation pure ou *intrinsèque* du cristal et une partie correspondant à la rotation du solide en bloc. Exprimé dans un repère orthonormé, la partie "déformation *intrinsèque*" est représentée par un tenseur symétrique, tandis que la partie "pure rotation" se met sous la forme d'un tenseur anti-symétrique². Le fait que nous

¹Nous choisissons volontairement le point de vue dit "de Lagrange", ou "matériel": la déformation est décrite par le mouvement d'un point *matériel*, par rapport à un repère *fixe* au cours de la déformation. L'autre point de vue, celui "d'Euler" ou "spatial", consiste à dire que le repère se déforme, chacun des points du milieu continu (de nature *spatiale* et non plus *matérielle* maintenant) restant *fixe* dans ce repère (en d'autres termes, les coordonnées fractionnaires restent constantes au cours de la déformation...). Pour une description plus détaillée de ces deux types d'approche, voir par exemple (Sédov, 1975).

²Ce problème de rotation du solide est à l'origine de beaucoup de malentendus dans l'utilisation des tenseurs de déformation (voir par exemple, ZOTOV, 1990).

négligeons la rotation dans ε impose une condition entre les $\{\varepsilon_{ij}\}$. Une manière possible de trouver cette relation consiste à transformer le tenseur ε , initialement exprimé dans le repère quelconque $\{a_i\}$, dans un repère orthonormé $\{A_i\}$, et de faire jouer alors la symétrie du tenseur. Soit donc T la matrice (d'éléments $\{t_i^j\}$) de passage entre $\{a_i\}$ et $\{A_i\}$:

$$A_i = t_i^j a_j$$

La métrique du repère $\{a_i\}$ est $g_{ij} = a_i \cdot a_j$, tandis que celle du repère cartésien $\{A_i\}$ est δ_{ij} . On montre facilement que la relation entre ces deux métriques est :

$$\delta_{ij} = t_i^k t_j^l g_{kl}$$

Les éléments $\{\varepsilon_{ij}\}$ se transforment suivant la loi de transformation d'un tenseur mixte (voir par exemple, Lichnerowicz, 1960) :

$$[\varepsilon_A]_i^j = t_i^k (t^{-1})_k^j [\varepsilon_a]_k^l$$

où nous avons ajouté l'indice "A" et "a" afin de mettre en évidence le repère d'expression du tenseur. Les $\{(t^{-1})_i^j\}$ sont les éléments de la matrice inverse de T .

La symétrie de ε dans le repère $\{A_i\}$, $[\varepsilon_A]_i^j = [\varepsilon_A]_j^i$, entraîne alors (après quelques petites manipulations) la relation entre les éléments $\{[\varepsilon_a]_j^i\}$:

$$[\varepsilon_a]_j^i = g^{ik} [\varepsilon_a]_k^l g_{lj}$$

(III.6)

où g^{ik} est un élément de la métrique de la base $\{a^i\}$, *duale* de $\{a_i\}$:

$$g_{ik} g^{kj} = \delta_i^j$$

II - 2. La déformation d' un cristal

II - 2.1 Du macroscopique au microscopique...

Un cristal est à l'échelle de sa maille extrêmement discontinu. Peut-on néanmoins appliquer la théorie macroscopique de l'élasticité aux déplacements individuels des particules à l'intérieur de la maille ? La question est cruciale car de sa réponse dépend l'interprétation microscopique du tenseur de déformation du cristal.

La réponse passe par une analyse détaillée de l'énergie potentielle d'un cristal en fonction des coordonnées des particules qui le compose (voir par exemple, Nelson, 1979 ou Born & Huang, 1954). Nous détaillerons simplement les idées essentielles qui s'en sont dégagées.

II - 2.1.1 Conservation de la symétrie de translation ?

Tout d'abord, si la déformation est *homogène*, la symétrie de translation du cristal est conservée. Notons cependant qu' *a priori* l'application d'un champ électrique \mathbf{E} rompt la symétrie de translation.

En effet, si on applique un champ électrique \mathbf{E}_0 suivant l'axe z , la particule subit le potentiel

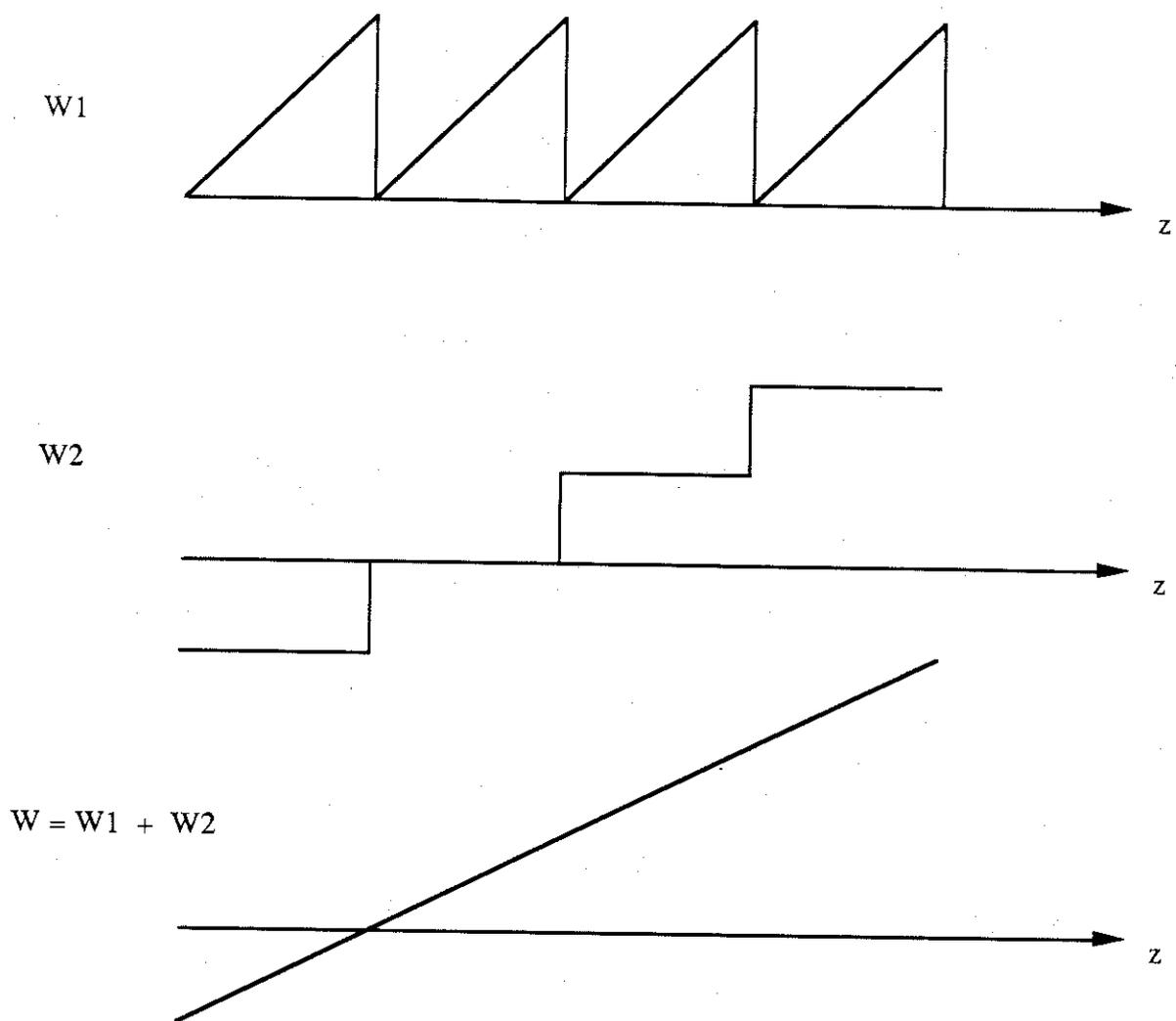
$$W = + e E_0 z$$

en plus du hamiltonien h .

L'hamiltonien $H = h + W$ du cristal perturbé ne vérifie alors plus

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = H(\mathbf{r})$$

Il y a donc rupture de la symétrie de translation. Il existe alors une probabilité non nulle pour qu'une particule se délocalise et traverse le cristal. Ce problème a été étudié en détail par Hart (1988) : on peut représenter W comme la somme de deux termes :



W_1 est un potentiel périodique. Par contre, W_2 décale de façon systématique la perturbation d'une maille à l'autre.

Dans l'hypothèse, pour un cristal moléculaire, où l'interaction entre molécules de mailles différentes est en première analyse négligeable, l'effet de W_1 sera "aisément" interprétable au niveau d'une molécule individuelle, W_2 n'ayant aucun rôle sur la réponse globale. Il est alors raisonnable de négliger l'influence de la rupture de la symétrie de translation.

Par contre, pour des systèmes non moléculaires, semi-conducteurs ou métalliques avec fort couplage entre mailles, c'est une toute autre affaire...

II - 2.1.2. Déformations externes versus déformations internes

Le sujet des déformations externes/internes a fait curieusement couler beaucoup d'encre (Born & Huang, 1954 ; Barron *et al.*, 1971 ; Nelson, 1979 ; Catti, 1989). Le problème vient du fait que les

"particules" à l'intérieur de la maille, ne sont pas *ponctuelles* en général. Elles sont comme dans le cas d'un molécule, composée d'un ensemble d'atomes, dont la cohésion *interne* est assurée par les forces de liaison intra-moléculaires. Or, supposer une déformation élastique homogène de la maille au niveau même des molécules (ou autres sortes de "particules") signifierait un déplacement des atomes inacceptable d'un point de vue énergétique. Malgré tout, la variation des forces inter-moléculaires liée à cette déformation externe, induit une légère relaxation de la géométrie moléculaire et un léger déplacement relatif des molécules à l'intérieur de la maille. Ces déplacements *internes* sont cependant très petits et n'affectent pas les dimensions macroscopiques du cristal.

II - 2.2 La déformation de la maille du réseau direct

II - 2.2.1 Les coordonnées fractionnaires restent constantes...

Supposons donc une particule de la maille, repérée par le vecteur \mathbf{r} de coordonnées (contravariantes) $\{x^i\}$:

$$\mathbf{r} = x^i \mathbf{a}_i$$

Après la déformation cette particule se trouve en \mathbf{r}' . Si l'on suppose que le repère $\{\mathbf{a}_i\}$ est purement un artifice géométrique (c'est à dire qu'il n'est pas lié *matériellement* au cristal), qu'il reste donc immobile au cours de la déformation, alors le point \mathbf{r}' a pour coordonnées $\{x'^j\}$ dans le même repère $\{\mathbf{a}_i\}$ (cf. III.5) :

$$\mathbf{r}' = x'^j \mathbf{a}_j = (\delta_i^j + \epsilon_i^j) x^i \mathbf{a}_j \quad (\text{III.7})$$

Nous considérons maintenant trois éléments de matière *exactement* parallèles aux vecteurs de base $\{\mathbf{a}_i\}$ et de mêmes longueurs. Ils sont donc décrits par les vecteurs $\{\mathbf{a}_i\}$! On montre alors facilement que, après la déformation, ces vecteurs *matériels* sont devenus $\{\mathbf{a}'_i\}$, tels que :

$$\mathbf{a}'_j = (\delta_j^i + \epsilon_j^i) \mathbf{a}_i \quad \text{ou} \quad d\mathbf{a}_j = \mathbf{a}'_j - \mathbf{a}_j = \epsilon_j^i \mathbf{a}_i \quad (\text{III.8})$$

(III.7) peut donc se réécrire :

$$\mathbf{r}' = x^j \mathbf{a}'_j \quad (\text{III.9})$$

avec a'_j donné par (III.8).

Les coordonnées de r' dans le nouveau "repère" $\{a'_i\}$ sont donc exactement les coordonnées *initiales* $\{x^i\}$ de la particule dans le repère non déformé $\{a_i\}$.

Ainsi, la déformation macroscopique du cristal peut être entièrement décrite en termes de la simple déformation *matérielle* de la maille élémentaire, sans se soucier de ce qui se passe à l'intérieur...

Notons que, puisque nous avons négligé dès le départ la rotation du solide dans l'expression du tenseur ϵ , la maille déformée $\{a'_i\}$, donnée par (III.8), correspond réellement à la déformation intrinsèque du cristal. Cela revient à dire que nous connaissons les directions relatives des $\{a'_i\}$ par rapport aux $\{a_i\}$, ce qui ne serait bien sûr pas le cas si le solide avait tourné en même temps que s'être déformé (Chanh *et al.*, 1988).

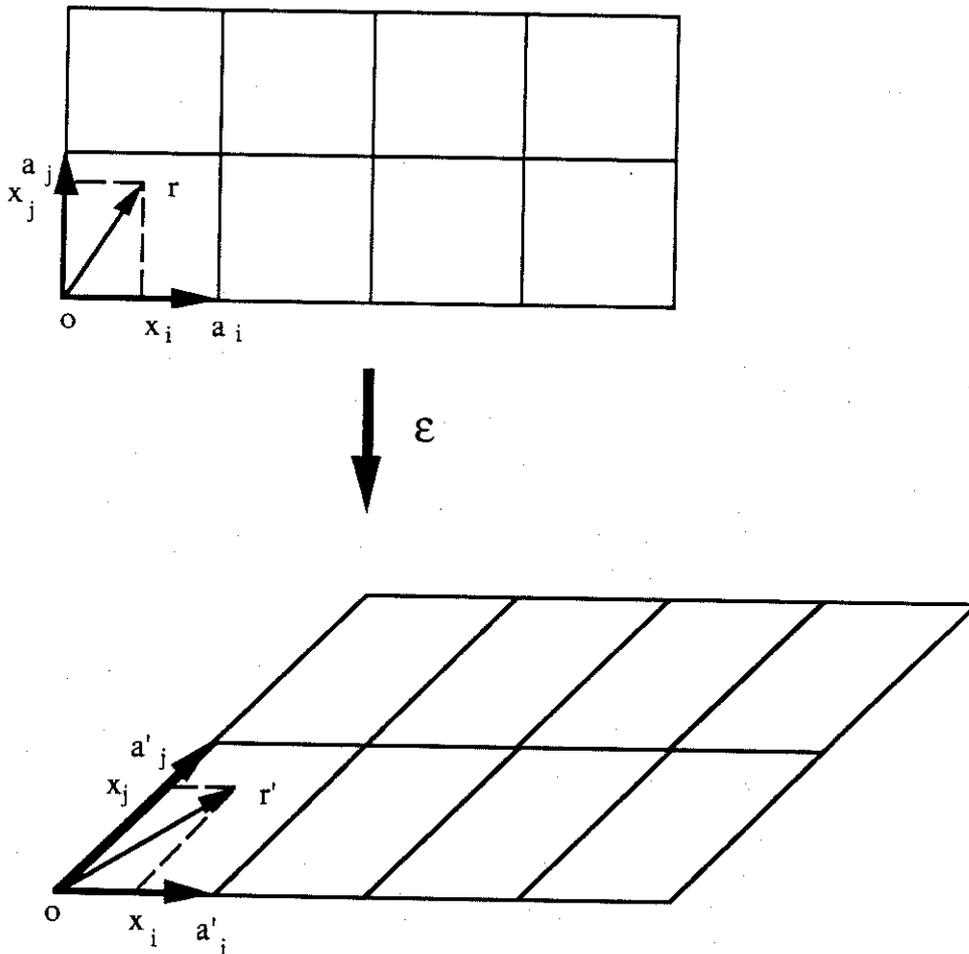


Figure III.2 : La déformation de la maille directe
(Les coordonnées fractionnaires restent constantes)

II - 2.2.2 Le tenseur des déformations intrinsèques u

Etudions la variation relative de la longueur x du vecteur \mathbf{x} , qui devient \mathbf{x}' , de longueur x' , après la déformation. Pour une petite variation, nous avons :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{x' - x}{x} \approx \frac{1}{2} \frac{x'^2 - x^2}{x^2} \quad (\text{III.10})$$

Or, les coordonnées fractionnaires de \mathbf{x} et de \mathbf{x}' restant les mêmes au cours de la déformation, nous avons :

$$\begin{aligned} x^2 &= x^i g_{ij} x^j \\ \text{et} \\ x'^2 &= x^i g'_{ij} x^j \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

avec

$$g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \quad \text{et} \quad g'_{ij} = \mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{a}'_j \quad (\text{III.12})$$

(III.10) peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{x^i u_{ij} x^j}{x^2} \quad (\text{III.13})$$

où,

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (g'_{ij} - g_{ij}) \quad (\text{III.14})$$

u est un tenseur (symétrique, de composantes doublement covariantes) qui exprime le changement de la métrique lors de la déformation. Sa symétrie vient de sa définition : il exprime la variation *relative* de la longueur du vecteur \mathbf{x} , qui reste la même quelque soit la rotation du solide. u est donc une mesure de la déformation *intrinsèque* du cristal.

Il est intéressant de connaître la relation entre u et ϵ . Utilisant (III.8), on montre facilement :

$$g'_{ij} = \mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{a}'_j = (\mathbf{a}_i + d\mathbf{a}_i) \cdot (\mathbf{a}_j + d\mathbf{a}_j) = (\delta_i^k + \epsilon_i^k) g_{kl} (\delta_j^l + \epsilon_j^l) \quad (\text{III.15})$$

Développant (III.15), (III.14) se réécrit alors :

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (g_{ik} \epsilon_j^k + \epsilon_i^k g_{kj} + \epsilon_i^k g_{kl} \epsilon_j^l)$$

Négligeant les termes du deuxième ordre, nous obtenons finalement :

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (g_{ik} \epsilon_j^k + \epsilon_i^k g_{kj}) = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{da}_j + \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{da}_i \quad (\text{III.16})$$

Comme nous négligeons toute rotation dans le tenseur ϵ , on montre facilement en utilisant (III.6) que u_{ij} s'exprime simplement :

$$\boxed{u_{ij} = g_{ik} \epsilon_j^k = \epsilon_{ij}} \quad (\text{III.17})$$

La forme doublement covariante de ϵ se confond donc avec la forme doublement covariante de \mathbf{u} , ce qui est normal après tout, puisque les rotations ont été éliminées dans ϵ .

Rappelons au passage, que bien que nous ayons toujours $u^{ij} = u^{ji}$ (ou $\epsilon^{ij} = \epsilon^{ji}$), par contre $\epsilon_j^i \neq \epsilon_i^j$.

II-2.3. La déformation de la maille réciproque

Lors d'une expérience de diffraction X, nous "voyons" le réseau *réciproque* du cristal, et non son réseau direct. Or, celui-ci se déforme aussi sous l'effet du champ électrique. Comment ? Quelle est la relation entre la déformation dans l'espace réciproque et celle dans l'espace direct ?

II-2.3.1. Le tenseur de déformation du réseau réciproque, ϵ^*

Tout d'abord, de la même façon que l'espace direct du cristal possède une réalité physique, l'espace réciproque, dual de l'espace direct, possède la même réalité matérielle. Il y a donc un sens à parler d'une déformation du réseau réciproque : ce sont les nœuds du réseau réciproque qui sont les "particules" du réseau direct, et qui en tant que tels se déplacent au cours de la déformation. Notons au passage, que le concept de déformation "interne" n'a plus de sens dans le cas de l'espace réciproque, puisque les "particules" sont vraiment ponctuelles et placées aux nœuds du réseau et non en position quelconque à l'intérieur de la maille, comme c'est le cas en général dans le réseau direct.

La seule déformation possible est donc la déformation externe, soit la déformation de la maille réciproque.

Nous pouvons donc introduire le concept de tenseur de déformation du réseau réciproque, soit ϵ^* .

II.- 2.3.2. Relation entre ϵ^* et ϵ

Un point du réseau réciproque est repéré par un vecteur \mathbf{h} , de coordonnées *entières* (covariantes) $\{h_i\}$ dans le repère $\{\mathbf{a}^i\}$:

$$\mathbf{h} = h_i \mathbf{a}^i \quad (\text{III.18})$$

Au cours de la déformation, \mathbf{h} devient \mathbf{h}' , de *même* coordonnées $\{h_i\}$, mais le réseau réciproque s'est déformé en $\{\mathbf{a}'^i\}$:

$$\mathbf{h}' = h_j \mathbf{a}'^j \quad (\text{III.19})$$

avec

$$\mathbf{a}'^j = (\delta_i^j + \epsilon^{*j}_i) \mathbf{a}^i \quad \text{ou} \quad d\mathbf{a}'^j = \mathbf{a}^j - \mathbf{a}^j = \epsilon^{*j}_i \mathbf{a}^i \quad (\text{III.20})$$

Maintenant, cette déformation ne doit pas être quelconque : la maille déformée réciproque doit rester *réciproque* de la maille déformée directe ! C'est à dire :

$$\mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{a}'^j = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}^j = \delta_i^j \quad (\text{III.21})$$

Or, d'après (III.8) :

$$\mathbf{a}'_i = (\delta_i^k + \epsilon_i^k) \mathbf{a}_k \quad (\text{III.22})$$

Insérant (III.22) et (III.20) dans (III.21), on montre alors facilement la relation reliant le tenseur ϵ au tenseur ϵ^* :

$$(\delta_i^k + \epsilon_i^k) (\delta_k^j + \epsilon^{*j}_k) = \delta_i^j$$

soit,

$$\epsilon_i^{*j} = -\epsilon_i^j - \sum_k \epsilon_i^k \epsilon_k^{*j}$$

Dans l'hypothèse des petites déformations ($\epsilon_i^j, \epsilon_k^{*j} \ll 1$) on peut négliger les termes du deuxième ordre. On trouve alors le résultat remarquable, mais somme toute, évident *a posteriori* :

$$\epsilon_i^{*j} = -\epsilon_i^j$$

(III.23)

La déformation (petite) du réseau réciproque est simplement *l'opposée* de celle du réseau direct. Ainsi, à une contraction de la maille réciproque correspond une expansion de la maille directe ; à un cisaillement positif du réseau réciproque correspond un cisaillement négatif du réseau direct.

II - 2.3.3. Le tenseur u^*

De la même façon que nous avons défini le tenseur de déformation *intrinsèque* u dans le réseau direct, nous pouvons définir le tenseur des déformation *intrinsèques* u^* dans le réseau réciproque. u^* exprime la variation relative de la longueur h du vecteur h (de coordonnées $\{h_i\}$) au cours de la déformation du réseau réciproque. Suivant exactement le même raisonnement que dans le § II-2.2.2, mais dans le réseau réciproque, on montre facilement que :

$$\frac{\delta h}{h} = \frac{1}{h^2} (h_i u^{*ij} h_j) \quad (III.24)$$

où,

$$u^{*ij} = \frac{1}{2} (g^{ij} - g^{ij}) = a^i \cdot da^j + a^j \cdot da^i = \frac{1}{2} (g^{ik} \epsilon_k^{*j} + \epsilon_k^{*i} g^{kj}) = g^{ik} \epsilon_k^{*j} = \epsilon^{*ij} \quad (III.25)$$

De plus, utilisant (III.23), et les formules classiques de contractions des tenseurs, on montre facilement les différentes égalités suivantes :

$$u^{*ij} = \epsilon^{*ij} = -u^{ij} = -\epsilon^{ij} = -g^{ik} \epsilon_k^j = -g^{ik} g^{jl} \epsilon_{kl} \quad (III.26)$$

où ce qui revient au même :

$$\mathbf{u}^* = -\mathbf{u} = \boldsymbol{\varepsilon}^* = -\boldsymbol{\varepsilon}$$

En particulier, la variation relative de la longueur de \mathbf{h} peut se réécrire en fonction de la forme *doublement covariante* du tenseur des déformations du réseau *direct* $\boldsymbol{\varepsilon}$:

$$\frac{\delta h}{h} = -\frac{1}{h^2} (h_i g^{ik} \varepsilon_{kl} g^{jl} h_j) = -\frac{1}{h^2} (h^k \varepsilon_{kl} h^l) \quad (\text{III.27})$$

où les $\{h^i\}$ sont les coordonnées du vecteur \mathbf{h} dans le repère *direct* $\{\mathbf{a}_i\}$:

$$h^i = g^{ij} h_j$$

III – LA LOI "DE BARSCH"

III – 1. Effet piézo-électrique et diffraction X

Nous avons vu que la déformation macroscopique (pure) d'un cristal, pouvait être complètement décrite par la déformation *matérielle* de la maille élémentaire, les barycentres des molécules (ou autres "particules") gardant leurs coordonnées fractionnaires constantes au cours de la déformation de la maille. Ces déplacements *externes* des molécules n'interdisent pas un réarrangement interne des atomes au sein des molécules ou à un petit déplacement relatif des molécules entre elles à l'intérieur de la maille. Mais ces déplacements *internes* ne contribuent pas à la déformation macroscopique du cristal.

Quant on applique un champ électrique statique sur un cristal, nous avons vu dans l'introduction de cette thèse que trois effets majeurs peuvent *a priori* se passer :

. *la maille élémentaire se déforme* : ce n'est rien d'autre que l'effet piézo-électrique, correspondant aux déplacements *externes* des molécules. Cet effet peut être observé en diffraction X, indirectement par le *décalage correspondant de l'angle de Bragg* des réflexions.

. *Les molécules se déforment* : c'est le déplacement *interne*. Les coordonnées fractionnaires des atomes constituant les molécules exprimées dans la maille *déformée*, ne sont plus les mêmes qu'initialement (dans la maille *non déformée*). On devrait donc observer une *variation des intensités* X diffractées.

. *Les molécules se polarisent* : le facteur de forme des atomes au sein de la molécules varient. Cet effet devrait donc aussi se voir sur les *intensités* diffractée.

Tous ces effets sont bien sûr couplés. L'effet piézo-électrique peut être néanmoins étudié séparément, puisqu'il est le seul à contribuer au décalage des raies de Bragg.

III – 2. La variation de l'angle de Bragg

Précisons le décalage angulaire d'une réflexion h_r donnée. L'angle de Bragg θ_r correspondant, dépend de la longueur h_r du vecteur de diffraction h_r :

$$\sin \theta_r = \frac{n \lambda}{2} h_r \quad (\text{III.28})$$

Sous l'effet d'une contrainte extérieure, la maille *réiproque* se déforme, \mathbf{h}_r devient \mathbf{h}'_r , sa longueur variant de δh_r . Il en résulte un décalage $\delta \theta_r$ de la raie, proportionnel à la variation relative de la longueur de \mathbf{h}_r , donné (différentiation de (III.28)) par :

$$\delta \theta_r = \frac{\delta h_r}{h_r} \tan \theta_r \quad (\text{III.29})$$

Utilisant (III.27), le décalage $\delta \theta_r$ peut s'écrire en fonction de la forme doublement covariante du tenseur des déformations de l'espace direct :

$$\delta \theta_r = - \left(\sum_{i,j} n_r^i \varepsilon_{ij} n_r^j \right) \tan \theta_r \quad (\text{III.30})$$

où les $\{n_r^i\}$ sont les coordonnées dans le repère *direct* du vecteur unitaire \mathbf{n}_r dans la direction du vecteur de diffraction \mathbf{h}_r :

$$\mathbf{h}_r = h_r \mathbf{n}_r = h_r \sum_j n_{r,j} \mathbf{a}^j = h_r \sum_i n_r^i \mathbf{a}_i = h_r \sum_i \left(\sum_j g^{ij} n_{r,j} \right) \mathbf{a}_i$$

(III.30) est une forme quadratique linéaire en ε_{ij} . Or, nous savons déduire des $\Delta I/I$ les décalages $\delta \theta_r$ très précisément (voir chapitre I) pour un grand nombre de réflexions. Nous pouvons alors déduire les $\{\varepsilon_{ij}\}$ par un affinement classique des moindres carrés.

En pratique, on préfère exprimer le tenseur ε dans un repère cartésien $\{\mathbf{A}_i\}$ associé au repère direct $\{\mathbf{a}_i\}$ par :

$$\mathbf{A}_i = \sum_j t_i^j \mathbf{a}_j \quad \text{ou} \quad \mathbf{a}_i = \sum_j (t^{-1})_i^j \mathbf{A}_j$$

(III.30) devient alors :

$$\delta \theta_r = - \left(\sum_{i,j} n_{r,A}^i \varepsilon_{A,ij} n_{r,A}^j \right) \tan \theta_r \quad (\text{III.31})$$

avec

$$n_{r, A}^i = \sum_j [t^{-1}]_j^i n_r^j$$

$$\varepsilon_{A, ij} = \sum_{k,l} t_i^k \varepsilon_{kl} t_j^l$$
(III.32)

III - 3. La loi de Barsch

Le tenseur des déformations qui intervient dans l'effet piézo-électrique (cf. III.2) est implicitement supposé exprimé dans un repère cartésien $\{A_i\}$:

$$\varepsilon_{A, ij} = \sum_k d_{A, kij} E_A^k = E \sum_k d_{A, kij} e_A^k$$

où e_A^k est la coordonnée k du vecteur unitaire e dans la direction du champ électrique : $E = E e$.

Introduisant cette relation dans (III.31), on trouve une relation linéaire entre le décalage des raies et les éléments $\{d_{kij}\}$ du tenseur piézo-électrique :

$$\delta\theta_r = - E \tan \theta f(e_A, n_{r, A}, d_A)$$

avec

$$f(e_A, n_{r, A}, d_A) = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_{A, k} n_{r, A}^i n_{r, A}^j d_{A, kij}$$

(III.33)

De la même manière que pour le tenseur des déformations, nous pouvons déduire les différents éléments $\{d_{kij}\}$ du tenseur piézo-électrique par affinement des moindres carré, à partir d'un grand nombre de $\{\delta\theta_r\}$ mesurés.

Nous appelons (III.33), *la loi de "Barsch"* en l'honneur de G. Barsch qui, le premier, la dériva (Barsch, 1976).

Nous voyons donc que le décalage de la raie d'une réflexion donnée, est proportionnel à l'intensité du champ appliqué, augmente en suivant une loi en $\tan \theta$, le tout modulé par une fonction

par une fonction f , qui dépend des directions du vecteur de diffraction et du champ électrique et bien sûr des caractéristiques piézo-électriques du cristal étudié.

III - 4. L'ajustement du tenseur piézo-électrique

Notre problème est d'ajuster par la méthode des moindres carrés, N observations (les N décalages de raie $\{\delta\theta_r\}$), représentée par la matrice (1 colonne, N lignes) $[Y_{obs}]$, au modèle de "Barsch", qui possède au maximum 18 paramètres inconnus $[PARA]_r$ (les éléments $\{d_{IJ}\}$ du tenseur piézo-électrique exprimé en notation condensée, $N > 18$). La solution bien connue de ce problème est :

$$[PARA] = [NORMAL]^{-1} [GRADIENT]$$

où,

1) $[PARA]$ est la matrice des paramètres à affiner, de dimensions (1,18) :

$$[PARA] = \begin{pmatrix} d_{11} \\ d_{12} \\ d_{13} \\ d_{14} \\ d_{15} \\ d_{16} \\ d_{21} \\ d_{22} \\ d_{23} \\ d_{24} \\ d_{25} \\ d_{26} \\ d_{31} \\ d_{32} \\ d_{33} \\ d_{34} \\ d_{35} \\ d_{36} \end{pmatrix}$$

2) $[NORMAL]$ est la matrice "normale" de dimensions (18,18) telle que

$$[NORMAL] = [DESIGN]^t [WEIGHT] [DESIGN]$$

où,

[DESIGN] est la matrice de "design", à N lignes et 18 colonnes, dont la r^{ème} ligne est :

$$[\text{DESIGN}]_{r,j=1,18} = \begin{pmatrix} e_1 n_{1,r} & e_1 n_{2,r} & e_1 n_{3,r} & e_1 n_{2,r} n_{3,r} & e_1 n_{1,r} n_{3,r} & e_1 n_{1,r} n_{2,r} \\ e_2 n_{1,r} & e_2 n_{2,r} & e_2 n_{3,r} & e_2 n_{2,r} n_{3,r} & e_2 n_{1,r} n_{3,r} & e_2 n_{1,r} n_{2,r} \\ e_3 n_{1,r} & e_3 n_{2,r} & e_3 n_{3,r} & e_3 n_{2,r} n_{3,r} & e_3 n_{1,r} n_{3,r} & e_3 n_{1,r} n_{2,r} \end{pmatrix} \tan \theta$$

où pour rappel, e de coordonnées $\{e_i\}$ est le vecteur unitaire dans la direction du champ électrique et n_r , de coordonnées $\{n_{i,r}\}$ est le vecteur unitaire dans la direction du vecteur de diffraction de la r^{ème} réflexion, h_r .

[WEIGHT] est la matrice des "poids" des observations (l'inverse de la matrices des variances-covariances), de dimensions (N,N).

3) [GRADIENT] est la matrice de dimensions (1,18) du vecteur "gradient", définie par

$$[\text{GRADIENT}] = [\text{DESIGN}]^t [\text{WEIGHT}] [Y_{\text{obs}}]$$

III - 5. La détermination complète du tenseur

Il y a au maximum 18 coefficients piézo-électriques à affiner : les 18 $\{d_{IJ}\}$. Le nombre de $\delta\theta_r$ doit être nettement supérieur au nombre de $\{d_{IJ}\}$ à déterminer. En pratique, la direction n_r du vecteur de diffraction doit aussi être prise en considération dans le choix des réflexions. Ainsi, si $n_{1,r}$ est nul pour toutes les réflexions, les coefficients d_{11} , d_{21} , d_{31} , d_{15} , d_{25} , d_{35} , d_{16} , d_{26} , et d_{36} ne contribuent pas au décalage de la raie.

La direction e du champ électrique limite aussi le nombre de $\{d_{IJ}\}$ accessibles par la mesure des $\{\delta\theta_r\}$. Ainsi, si e_1 est nul, aucun des $\{d_{1J}\}$ (c'est à dire toute la première ligne de $[d]$) ne contribuent à $\delta\theta_r$. Il vaut donc mieux que la direction du champ appliqué soit la plus générale possible. En pratique cependant, un cristal croît ou se coupe plus facilement suivant des directions particulières, reliées à sa symétrie. Il est alors nécessaire pour obtenir le tenseur complet, de faire des mesures avec différentes orientations du champ électrique. Par exemple, trois jeux de $\{\delta\theta_r\}$ mesurés avec un champ respectivement parallèle à E_1 , E_2 et E_3 permettront d'affiner les éléments $\{d_{1J}\}$, $\{d_{2J}\}$ et $\{d_{3J}\}$ séparément.

III - 6. Le problème de la configuration absolue du cristal

Quand nous disons que le champ est appliqué suivant une direction e , nous ne savons pas *a priori* s'il ne serait pas plutôt dans la direction opposée $-e$. Le seul moyen de le savoir serait de connaître la configuration absolue du cristal, c'est à dire la direction par rapport à sa morphologie externe, des axes *positifs* cartésiens qui le représentent. Le sens du champ électrique serait alors parfaitement déterminé. Ce problème n'est pas trivial et n'a été résolu que sur quelques cristaux, en utilisant la diffusion anormale (Liminga & Abrahams, 1976).

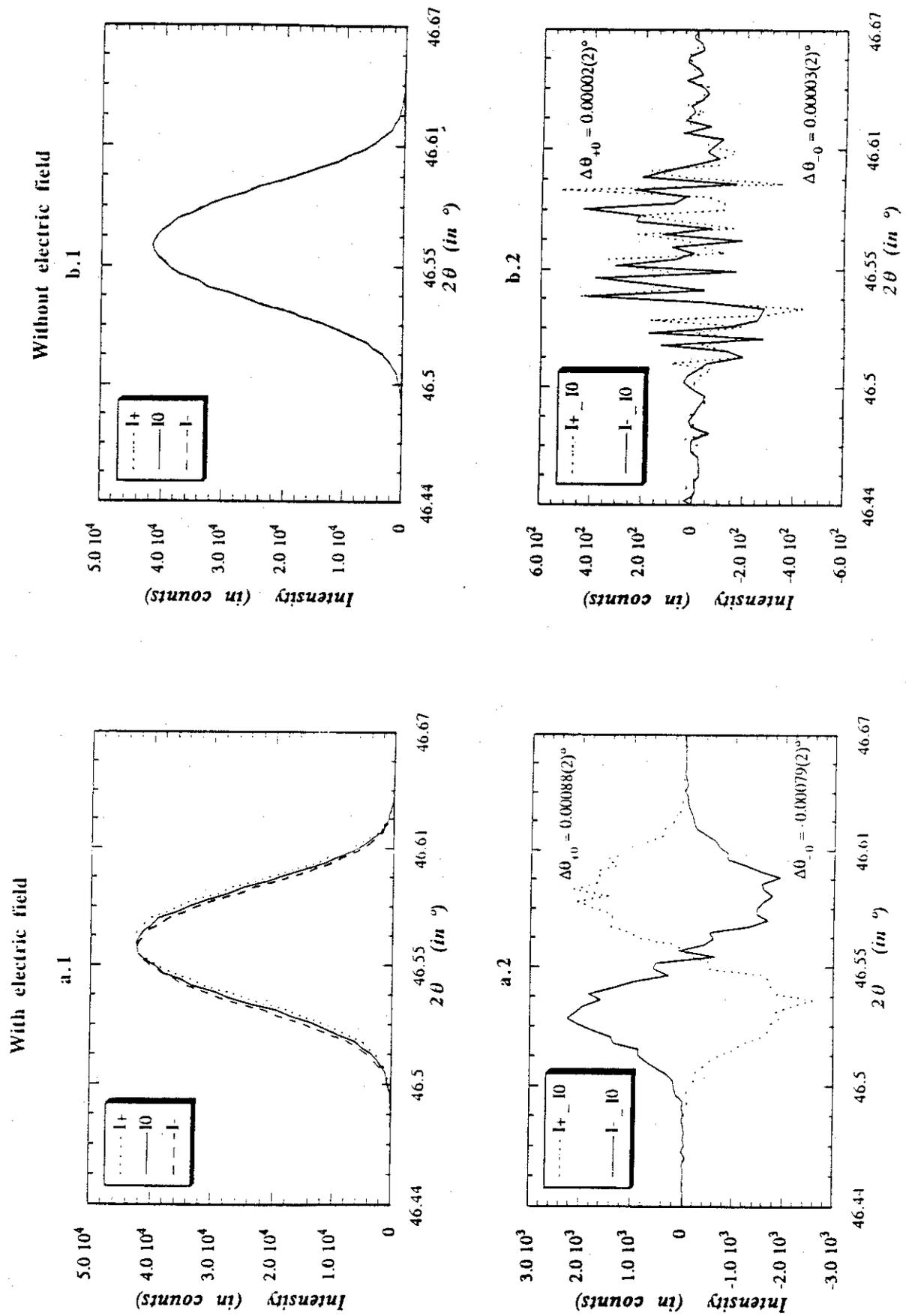
Le problème devient encore plus crucial quand le tenseur a été déduit de plusieurs orientations du champ. Cette fois-ci le signe *relatif* entre les $\{d_{ij}\}$ mesurés séparément devient lui-même inconnu. Nous détaillerons ces problèmes lorsque nous discuterons nos propres résultats (§ IV).

III - 7. L'électrostriction

L'électro-striction est un effet piézo-électrique *non linéaire*, quadratique en E . Il est d'ailleurs facile de l'éliminer complètement en faisant une mesure avec le champ dans un sens que l'on soustrait à la mesure faite en champ opposé. L'électro-striction étant quadratique, ne dépend pas du sens du champ, et donc s'élimine.

Figure III.1: L'évidence de l'effet piézo-électrique

La figure a.1 montre les trois profils mesurés I_+ , I_0 et I_- de la réflexion 6 0 2, avec un champ électrique de 2.5 kV/mm, parallèle à l'axe polaire. Dessous (a.2) sont dessinées les différences $I_+ - I_0$ et $I_- - I_0$. Les figures b.1 et b.2 montrent la même réflexion, mais sans champ électrique.



IV – L'EFFET PIEZO-ELECTRIQUE DANS MNA

IV – 1. La mesure des $\Delta\theta$

IV – 1.1. L'évidence expérimentale de l'effet piézo-électrique

La nuit de 29 septembre 1989 restera, pour moi en tous cas, un moment historique : pour la première fois, nous observions, sans aucune ambiguïté possible, le décalage systématique de la raie 6 0 2 de MNA. Cela se passait sur la ligne de lumière X3, de la National Synchrotron Light Source, à Brookhaven National Laboratory. Après beaucoup d'efforts, de réglages et d'essais manqués, nous étions enfin prêts à commencer les mesures avec un champ électrique de 2.5 kV/mm, appliqué suivant l'axe polaire de MNA. Nous nous placions sur la raie 6 0 2, correspondant à une direction du vecteur de diffraction presque parallèle au champ appliqué, raie que nous espérions la plus sensible au champ. La raie, normalement faible sur un générateur X classique, n'était pas loin ici de saturer le détecteur ! Nous commençâmes alors le balayage en 2θ , de 130 pas, d'une largeur d'environ 0.4° , à la vitesse de $0.05^\circ/\text{mn}$. Après une dizaine de minutes, s'affichèrent alors les trois profils de la figure III.1.(a). Le décalage des raies était manifeste, proche de 10^{-3}° en θ (soit $2 \cdot 10^{-3}^\circ$ en 2θ !) et symétrique comme prévu. Nous recommençâmes le même balayage afin de s'assurer de la reproductibilité de l'effet. Puis, afin de balayer les derniers soupçons, nous fîmes encore exactement le même balayage mais cette fois-ci *sans champ électrique* (tension nulle). Nous observâmes alors la figure III.1 (b): les trois raies se superposaient; la courbe des différences ne représentait plus que du bruit de fond (observez la différence d'échelle entre les figures III.1 (a.2) et (b.2)); la valeur de $\Delta\theta$ calculée par le programme était virtuellement nulle; enfin, ce résultat était lui aussi reproductible. Il était temps de sortir le champagne (que dis-je, l'horrible mousseux américain) du frigo..!

IV – 1.2. Trois jeux de données

Afin d'obtenir tous les éléments $\{d_{ij}\}$ du tenseur piézo-électrique de MNA, nous avons appliqué le champ électrique dans trois directions perpendiculaires $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3$.

Trois cristaux ont été utilisés. Les détails expérimentaux pour chacun des cas sont résumés dans le tableau III.1. Toutes les données ont été mesurées en suivant la procédure expérimentale détaillée au chapitre I.

Les tableaux III.2 (a,b,c) donnent les décalages de raies $\{\Delta\theta_{+0}\}, \{\Delta\theta_{-0}\}, \{\Delta\theta_{+-}\}$ mesurés pour chacune des trois directions du champ électrique appliqué. L'ordre de grandeur des $\{\Delta\theta\}$ est 10^{-3} - 10^{-4}° avec un maximum de $\Delta\theta_{+-} = 4 \cdot 10^{-3}$ (réflexion -10 0 -4, jeu n° 1). Les décalages pour le jeu n°1 (champ le long de l'axe polaire) sont, pour les mêmes réflexions, beaucoup plus importants

que dans les deux autres cas, bien que le champ électrique soit inférieur. Pour le jeu n°1, les $\{\Delta\theta\}$ sont tous du même signe. Par contre dans les deux autres cas, le signe peut changer d'une réflexion à l'autre.

Tableau III.1 : Données expérimentales des mesures de l'effet piézo-électrique sur MNA

	JEU n° 1	JEU n° 2	JEU n° 3
CRISTAL			
- Echantillon	MNA 15	MNA 5	MNA 3
- Dimensions (mm ³)	0.95/0.38/0.40	1.10/0.90/0.60	0.80/1.20/0.80
- Croissance	évaporation xylène-méthanol (50-50)	évaporation xylène-méthanol (50-50)	évaporation xylène-méthanol (50-50)
- Qualité	moyenne (3-5 ° en ω)	moyenne (1-3 ° en ω)	bonne (1° en ω)
COLLECTION			
- Date	Sept. 89	Nov. 89	Nov. 89
- Source X	Synchrotron (NSLS)	Anode tournante	Anode tournante
- λ (en Å)	1.00	0.71	0.71
- Température (en °C)	≈ 20-25	≈ 20-25	≈ 20-25
- Humidité	moyenne	basse	basse
- Distance détecteur-cristal	860 mm	656 mm	656 mm
- Ouverture détecteur (mm)			
. horizontale	1	1	1
. verticale	maximum	6	6
- Type du scan	2 θ	2 θ	2 θ
- Nombre de réflexions	56	9	13
CHAMP ELECTRIQUE			
- Haute tension (kV)	2.5	3.0	2.5
- Fréquence (Hz)	55-56	55-56	55-56
- Distance entre électrodes (en mm)	1.0	1.1	0.8
- Champ électrique			
. intensité (10 ⁶ V/m)	2.50	2.73	3.12
. direction	E ₁ //2a+c (axe polaire)	E ₂ // b	E ₃ // -a*+2c*
- Diamètre électrodes (mm)	0.75	1.25	1.25
- Atmosphère d'azote ?	oui	non	non
- Délai avant comptage (ms)	0.9	0.8-0.9	0.8-0.9
- Erreur systématique:			
- η_{12}	-0.0001323(81)	-0.0001410(71)	-0.0001410(71)
- η_{32}	-0.0004791(81)	-0.0005378(71)	-0.0005378(71)
- η_{13}	0.0003468(81)	0.0003967(71)	0.0003967(71)

Tableau III.2.a : Les $\Delta\theta$ mesurés

Jeu de données n° 1: E // 2a+c (axe polaire)

h	k	l	$\sin \theta / \lambda$	θ (en °)	$\Delta \theta + 0$ (10^{-3}°)	$\Delta \theta - 0$ (10^{-3}°)	$\Delta \theta + -$ (10^{-3}°)
0	-2	0	0.0861	4.937	0.034(4)	-0.030(4)	0.067(4)
-2	0	0	0.1219	7.004	0.152(6)	-0.169(6)	0.330(6)
0	0	-2	0.1321	7.593	0.104(6)	-0.090(6)	0.196(7)
-1	-3	0	0.1428	8.208	0.091(6)	-0.079(6)	0.170(6)
-1	-1	-2	0.1556	8.950	0.252(8)	-0.227(8)	0.493(10)
-1	1	-2	0.1556	8.950	0.228(9)	-0.195(9)	0.433(10)
0	4	0	0.1721	9.911	0.060(7)	-0.063(7)	0.124(7)
-2	0	-2	0.1862	10.731	0.345(8)	-0.335(8)	0.687(10)
-2	-3	-1	0.1925	11.100	0.0251(9)	-0.258(9)	0.506(10)
-1	-4	-1	0.1957	11.285	0.142(9)	-0.133(9)	0.275(9)
-1	-5	0	0.2236	12.922	0.135(9)	-0.086(9)	0.221(10)
-3	-3	0	0.2239	12.936	0.273(6)	-0.270(6)	0.545(7)
-4	0	0	0.2439	14.115	0.415(17)	-0.344(17)	0.771(19)
-2	-1	-3	0.2440	14.121	0.472(12)	-0.400(10)	0.884(14)
-2	-4	-2	0.2536	14.689	0.326(8)	-0.282(8)	0.615(10)
0	-6	0	0.2582	14.962	0.109(18)	-0.086(18)	0.194(18)
0	6	0	0.2582	14.962	0.116(25)	-0.104(25)	0.219(25)
-3	-4	-1	0.2631	15.252	0.342(9)	-0.304(9)	0.660(10)
0	0	-4	0.2643	15.324	0.240(11)	-0.213(11)	0.454(12)
-3	-3	-2	0.2666	15.464	0.451(9)	-0.410(9)	0.883(12)
-2	-3	-3	0.2726	15.821	0.404(11)	-0.377(11)	0.789(14)
2	0	-4	0.2829	16.432	0.055(5)	-0.061(5)	0.116(5)
-2	0	4	0.2829	16.432	0.065(5)	-0.060(5)	0.125(5)
-4	-4	0	0.2985	17.367	0.327(9)	-0.298(9)	0.625(9)
0	-8	0	0.3442	20.135	0.129(18)	-0.156(18)	0.288(19)
-5	-2	-3	0.3852	22.658	0.847(21)	-0.816(20)	1.693(24)
0	0	-6	0.3964	23.354	0.308(29)	-0.409(29)	0.713(30)
6	0	2	0.3979	23.445	0.838(20)	-0.771(19)	1.597(23)
-6	0	-2	0.3979	23.445	0.870(20)	-0.786(19)	1.675(23)
-6	-2	-2	0.4071	24.021	0.878(20)	-0.826(20)	1.734(24)
-5	-1	-4	0.4199	24.829	1.019(22)	-0.976(21)	1.999(25)

-7	-1	0	0.4289	25.400	0.740(19)	-0.630(19)	1.387(21)
0	-10	0	0.4303	25.486	0.211(29)	-0.131(28)	0.344(29)
-6	-1	-3	0.4307	25.511	0.992(25)	-0.914(25)	1.947(30)
-7	-2	-1	0.4450	26.422	0.882(19)	-0.766(18)	1.665(22)
-4	0	6	0.4501	26.747	0.090(20)	-0.085(20)	0.176(20)
-8	-2	0	0.4953	29.687	0.838(59)	-0.770(58)	1.620(60)
0	-10	4	0.5050	30.329	0.265(35)	-0.266(35)	0.531(35)
-8	-4	0	0.5172	31.145	0.854(24)	-0.798(23)	1.654(24)
-4	-3	-7	0.5536	33.611	1.196(49)	-1.015(48)	2.235(52)
-4	0	-8	0.5658	34.455	0.156(17)	-0.120(17)	0.276(17)
-3	-1	-8	0.5733	34.984	1.046(81)	-1.023(81)	2.069(84)
-9	-2	3	0.5761	35.180	0.668(53)	-0.609(53)	1.290(55)
-1	-7	-8	0.6152	37.968	0.676(68)	-0.743(68)	1.420(69)
-9	-1	-4	0.6276	38.871	1.1827(42)	-1.582(40)	3.447(48)
-10	0	-2	0.6331	39.282	1.578(49)	-1.450(48)	3.145(63)
-10	-2	-2	0.6390	39.714	1.52(13)	-1.52(13)	3.05(13)
-3	-2	-9	0.6405	39.829	1.202(71)	-1.057(71)	2.259(73)
-6	-9	-5	0.6407	39.843	1.265(93)	-1.163(93)	2.424(98)
-8	-5	-5	0.6455	40.207	1.58(11)	-1.66(11)	3.24(12)
-7	-9	-4	0.6468	40.300	1.394(56)	-1.278(55)	2.675(59)
-9	-6	-3	0.6503	40.561	1.52(12)	-1.52(12)	3.03(13)
-8	0	-6	0.6505	40.579	1.895(59)	-1.875(57)	3.800(64)
-10	-5	-1	0.6544	40.872	1.53(10)	-1.23(10)	2.84(11)
-3	-4	-9	0.6576	41.118	1.10(15)	-1.09(15)	2.17(15)
-10	0	-4	0.6819	42.991	2.23(11)	-1.79(11)	4.04(12)

Tableau III.2.b : Les $\Delta\theta$ mesurés

Jeu de données n° 2: E // b

h	k	l	$\sin \theta / \lambda$	θ (en °)	$\Delta \theta + 0$ (10^{-3}°)	$\Delta \theta - 0$ (10^{-3}°)	$\Delta \theta + -$ (10^{-3}°)
2	-2	-4	0.2957	12.119	0.088(12)	-0.082(12)	1.70(12)
5	-7	0	0.4285	17.714	-0.064(19)	0.019(19)	-0.083(19)
7	-2	1	0.4450	18.417	-0.036(14)	0.022(14)	-0.058(14)
4	-8	2	0.4473	18.519	-0.154(22)	0.142(22)	-0.295(22)
6	-6	0	0.4477	18.535	-0.027(48)	0.01(48)	-0.029(48)
3	-7	4	0.4484	18.563	-0.201(29)	0.269(29)	-0.470(29)
5	-2	5	0.4734	19.640	-0.054(25)	0.130(25)	-0.182(25)
0	10	-4	0.5050	21.010	-0.289(32)	0.289(32)	-0.585(32)
0	10	4	0.5050	21.010	0.141(45)	-0.441(45)	0.584(45)

Tableau III.2.c : Les $\Delta\theta$ mesurés

Jeu de données n° 3: E // a*-2c*

h	k	l	$\sin\theta/\lambda$	θ (en °)	$\Delta\theta + 0$ (10^{-3} °)	$\Delta\theta - 0$ (10^{-3} °)	$\Delta\theta + -$ (10^{-3} °)
-1	-1	-2	0.1556	6.341	-0.003(8)	-0.001(8)	-0.001(8)
0	4	0	0.1721	7.019	-0.016(12)	0.033(12)	-0.050(12)
4	0	0	0.2439	9.971	0.080(13)	-0.033(13)	0.111(13)
2	0	-4	0.2829	11.586	0.093(8)	-0.089(8)	0.182(8)
2	-2	-4	0.2957	12.119	0.072(16)	-0.087(16)	0.159(16)
-5	-2	-3	0.3852	15.873	0.036(14)	-0.013(14)	0.050(14)
-6	0	-2	0.3979	16.409	0.062(8)	-0.034(8)	0.097(8)
-6	-2	-2	0.4071	16.799	0.065(17)	-0.040(17)	0.105(17)
1	-9	-2	0.4151	17.142	-0.057(10)	0.022(10)	-0.080(10)
3	-1	-6	0.4265	17.627	0.116(12)	-0.143(12)	0.259(12)
4	0	-8	0.5658	23.684	0.165(26)	-0.194(26)	0.360(26)
9	-1	-4	0.5930	24.901	0.262(35)	-0.226(35)	0.488(35)
-9	-1	-4	0.6276	26.460	0.033(37)	-0.061(37)	0.094(37)

IV - 2. Analyse des résultats

IV- 2.1. Vérification de la loi de Barsch

Toutes les prédictions de la loi de Barsch (cf. (III.33)) ont été vérifiées expérimentalement avec une très grande précision :

La figure III.2 montre la variation de $\Delta\theta_{+0}$ et $\Delta\theta_{-0}$ en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué (réflexion -10^{-4} , champ le long de l'axe polaire). L'effet est clairement linéaire comme on peut l'attendre de (III.33). On remarque aussi qu'aucun phénomène d'électrostriction n'apparaît en dessous de 2.9 kV/mm.

La figure III.3 montre les $\{\Delta\theta_{+0}\}$ et $\{\Delta\theta_{-0}\}$ en fonction de θ pour toutes les réflexions du jeu de données n°1. En plus de la symétrie de l'effet déjà observée dans la figure III.2, la tendance générale est une augmentation des $\{\Delta\theta\}$ avec θ (courbes en pointillé) comme la loi en "tan θ " le prédit. A ce comportement général, s'ajoute une modulation, dépendant de l'orientation relative du vecteur de diffraction de la réflexion avec le champ électrique et des propriétés piézo-électriques du cristal.

Le comportement "en tan θ " est encore évident à partir de la figure III.4, qui montre la relation $\Delta\theta_{+-} = f(\theta)$ pour les réflexions $0 \text{ k } 0$, le champ électrique de magnitude $E = 5.0 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ étant appliqué le long de E_1 . Dans ce cas particulier, la loi de Barsch, se réduit à

$$|\Delta\theta| = E |d_{12}| \tan \theta$$

En "fittant" l'équation $\Delta\theta = a \tan \theta$ sur les données, on trouve $a = 1.30 \cdot 10^{-3}$, à partir duquel on déduit $|d_{12}| = a / E = 2.6 \text{ pC/N}$. Cette valeur de d_{12} est exactement la même que celle obtenue en utilisant tout le jeu de données n°1 (voir tableau III.3).

Nous avons aussi vérifié sur plusieurs réflexions, que $\Delta\theta$ était indépendant des paires de Friedel, de la fréquence du champ appliqué (de 5 Hz à 250 Hz), de la mosaïque du cristal (en variant la position ω du cristal), de la longueur d'onde (de 0.7 à 1.2 Å) et de la source X (anode tournante ou synchrotron) ! Les résultats étaient reproductibles et indépendants du cristal utilisé. De plus, à partir du tenseur piézo-électrique affiné (voir tableau III.3), les $\{\Delta\theta\}$ calculés étaient très proches (à 10 % près) de ceux mesurés. Nous avons donc atteint un très grand degré de confiance dans notre technique.

Figure III.2 : La loi de Barsch: effet linéaire et symétrique en champ

Evolution de $\Delta\theta_{+0}$ et $\Delta\theta_{-0}$ en fonction de l'angle de Bragg, pour un champ électrique 2.5 kV/mm, parallèle à l'axe polaire). Les courbes en pointillées sont les courbes "fittées" sur les données, d'équations $\Delta\theta_{\pm 0} (\text{°}) = a_{\pm 0} + b_{\pm 0} E$ (kV/mm), avec $a_{+0} = 6.71 \cdot 10^{-5}$, $b_{+0} = 0.748 \cdot 10^{-3}$, et $a_{-0} = 1.29 \cdot 10^{-5}$, $b_{-0} = -0.810 \cdot 10^{-3}$.

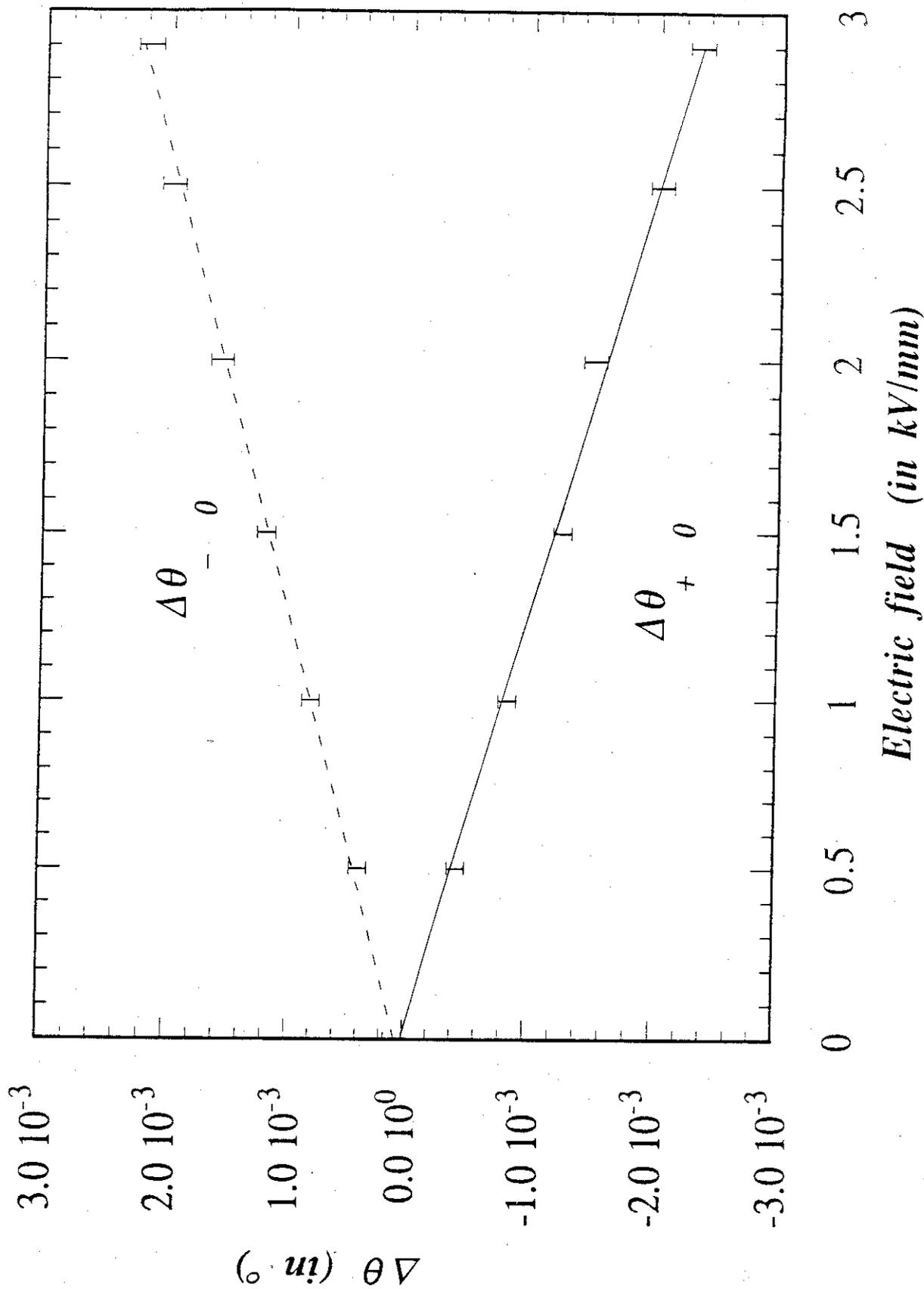


Figure III.3 : La loi de Barsch: la variation avec θ

Evolution de $\Delta\theta_{+0}$ et $\Delta\theta_{-0}$ en fonction de θ , pour un champ électrique 2.5 kV/mm, parallèle à E_1 (axe polaire). Les courbes en pointillées sont les courbes "fittées" sur les données, d'équations $\Delta\theta_{\pm 0}(\theta) = a_{\pm 0} \tan \theta$, avec $a_{+0} = 1.54 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ$ ($R = 12.41 \%$) et $a_{-0} = -1.43 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ$ ($R = 11.97 \%$)

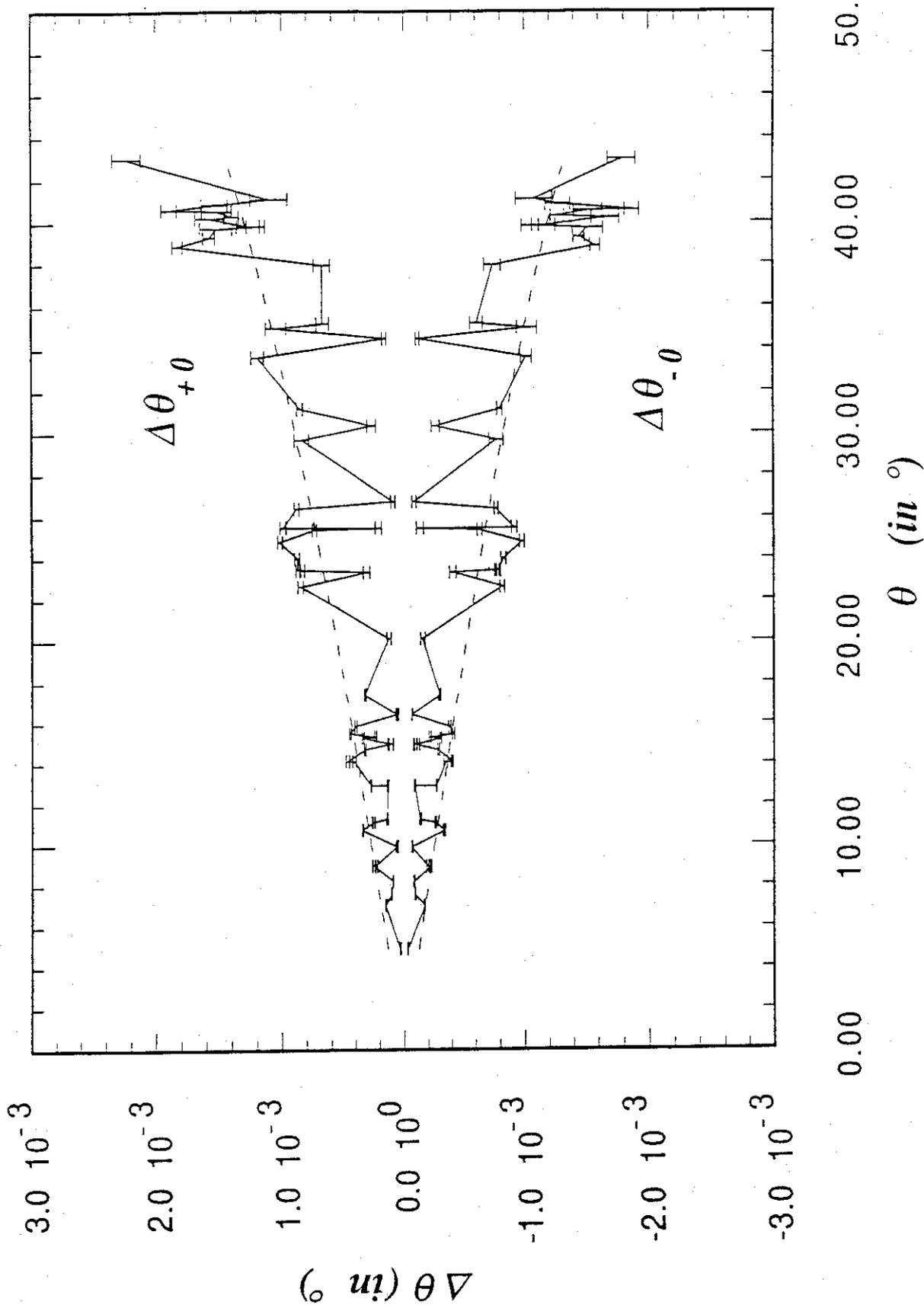
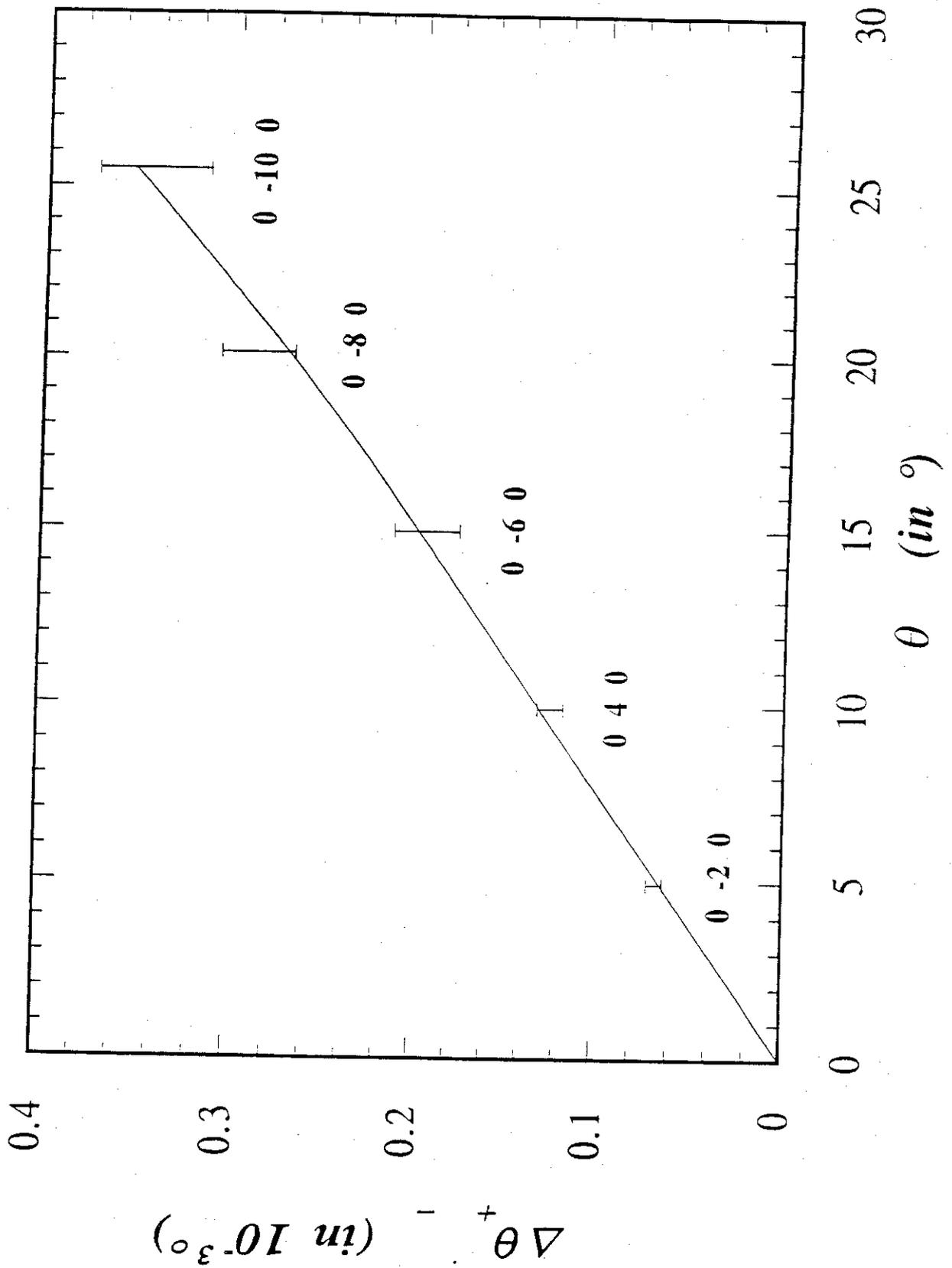


Figure III.4 : La loi de Barsch: la variation en $\tan \theta$

Evolution de $\Delta\theta_{+}$ en fonction de θ , pour les réflexions 0 k 0. Le champ électrique appliqué est de 5 kV/mm, parallèle à l'axe polaire. La courbe d'équation $\Delta\theta_{+} (\text{°}) = 0.74434 \cdot 10^{-3} \tan \theta$ ($R=0.19 \%$) a été "fittée" sur les données.



IV - 2.2. Le tenseur piézo-électrique de MNA

IV - 2.2.1. Détails des repères utilisés

Le tenseur piézo-électrique \mathbf{d} est conventionnellement exprimé dans un repère cartésien. Le choix de ce système est en général dicté par des considérations de symétrie (voir § I.3). Dans le cas de MNA, l'axe \mathbf{b} perpendiculaire au plan miroir est une direction cartésienne toute désignée. Le choix des deux autres est assez arbitraire, l'unique contrainte étant qu'elles doivent se situer dans le plan miroir (\mathbf{a} , \mathbf{c}). Cependant, MNA possède une direction "naturelle" privilégiée, son axe polaire. Nous définissons donc le repère cartésien $\{\mathbf{E}_i\}$ suivant :

\mathbf{E}_1 est parallèle à l'axe polaire ($2\mathbf{a}+\mathbf{c}$)

\mathbf{E}_2 est parallèle à l'axe \mathbf{b} (perpendiculaire au plan miroir)

\mathbf{E}_3 est perpendiculaire à \mathbf{E}_1 et \mathbf{E}_2 (parallèle à $-\mathbf{a}^*+2\mathbf{c}^*$)

Ce repère possède aussi l'avantage de correspondre aux trois différentes directions du champ électrique que nous avons appliqué.

Le tenseur piézo-électrique exprimé dans ce repère sera noté $[d_E]$.

IV - 2.2.2. L'affinement des $\{d_{IJ}\}$

Comme nous l'avons déjà précisé au § I, le tenseur piézo-électrique de MNA (sous sa forme contractée) possède 10 éléments indépendants non nuls:

$$[d_{IJ}] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{bmatrix}$$

Utilisant la loi de Barsch (III.33), nous pouvons affiner les éléments $\{d_{IJ}\}$ du tenseur piézo-électrique de MNA, à partir des décalages $\{\Delta\theta\}$ de raies mesurés.

A cause des directions particulières des champs électriques appliqués et de la dépendance des $\{d_{IJ}\}$ avec la définition du système cartésien, la procédure d'affinement suivante a été employée. Dans le système "naturel" $\{\mathbf{E}_i\}$, chacun des trois jeux de données permet d'affiner *séparément* une ligne du tenseur ($n^{\circ}1 \Rightarrow \{d_{1J}\}$, $n^{\circ}2 \Rightarrow \{d_{2J}\}$, $n^{\circ}3 \Rightarrow \{d_{3J}\}$), puisque \mathbf{E}_1 , \mathbf{E}_2 et \mathbf{E}_3 sont exactement parallèles aux directions du champ électrique appliqué. En d'autres termes, il n'y a aucune corrélation entre les éléments des différentes lignes de $[d]$.

Tableau III.3 : Le(s) tenseur(s) piézo-électrique(s) de MNA

($\delta_i = \pm$; les $[d_{IJ}]$ sont exprimés en pC/N)

$$[d_{+0}] = \begin{bmatrix} \delta_1 14.2(1) & \delta_1 2.7(2) & \delta_1 1.4(1) & 0 & \delta_1 5.3(3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_2 7.8(9) & 0 & \delta_2 5.1(6) \\ \delta_3 1.1(2) & -\delta_3 1.1(3) & \delta_3 2.2(2) & 0 & -\delta_3 3.2(9) & 0 \end{bmatrix}$$

Affinement des $[d_{IJ}]$	Nombre de paramètres	Nombre d' observations	R($\Delta\theta^2$) facteur (%)	R _w ($\Delta\theta^2$) facteur (%)
$[d_{1J}]$	4	56	7.5	6.5
$[d_{2J}]$	2	9	28.9	20.9
$[d_{3J}]$	4	13	14.3	11.0

$$[d_{.0}] = \begin{bmatrix} \delta_1 13.1(1) & \delta_1 2.3(2) & \delta_1 1.4(1) & 0 & \delta_1 4.8(3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_2 11(1) & 0 & \delta_2 5.0(7) \\ \delta_3 0.6(2) & -\delta_3 0.6(3) & \delta_3 2.5(2) & 0 & \delta_3 2.0(9) & 0 \end{bmatrix}$$

Affinement des $[d_{IJ}]$	Nombre de paramètres	Nombre d' observations	R($\Delta\theta^2$) facteur (%)	R _w ($\Delta\theta^2$) facteur (%)
$[d_{1J}]$	4	56	7.2	6.6
$[d_{2J}]$	2	9	21.7	19.3
$[d_{3J}]$	4	13	9.6	11.0

$$[d_{+}] = \begin{bmatrix} \delta_1 13.8(1) & \delta_1 2.5(1) & \delta_1 1.4(1) & 0 & \delta_1 5.3(3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_2 9.3(2) & 0 & \delta_2 5.1(2) \\ \delta_3 0.8(1) & -\delta_3 0.9(3) & \delta_3 2.4(2) & 0 & -\delta_3 2.5(7) & 0 \end{bmatrix}$$

Affinement des $[d_{IJ}]$	Nombre de paramètres	Nombre d' observations	R($\Delta\theta^2$) facteur (%)	R _w ($\Delta\theta^2$) facteur (%)
$[d_{1J}]$	4	56	5.8	5.6
$[d_{2J}]$	2	9	5.2	4.8
$[d_{3J}]$	4	13	5.3	5.3

Nous avons d'autre part vérifié la nullité des éléments d_{14} , d_{16} , d_{34} , d_{36} , d_{21} , d_{22} , d_{23} , d_{25} prévue par la symétrie miroir de MNA. Afin de limiter le nombre de paramètres, nous avons affiné seulement les éléments non nuls du tenseur.

Pour chaque jeu de données, nous avons mesurés $\Delta\theta_{+0}$, $\Delta\theta_{-0}$ et $\Delta\theta_{+-}$. Nous pouvons donc affiner un tenseur $[d]$ à partir de chaque jeu de $\{\Delta\theta\}$. Bien sûr, le tenseur piézo-électrique devrait être le même dans les trois cas, à la précision des mesures près. Afin de le vérifier et de tester la cohérence de nos mesures, nous donnons dans le tableau III.3, les tenseurs $[d_{+0}]$, $[d_{-0}]$, $[d_{+-}]$ correspondants.

Il reste maintenant le problème des signes des $\{d_{IJ}\}$. Puisque nous ne connaissons pas la configuration absolue du cristal dans le champ, il est vain d'espérer connaître le signe absolu des $\{d_{IJ}\}$. Pour les éléments de chaque ligne de $[d]$, nous connaissons néanmoins leurs signes relatifs, puisque les $\{d_{IJ}\}$ ont été affinés à partir du même jeu de données (même champ électrique). Il y a donc a priori 8 tenseurs piézo-électriques possibles, qui se déduisent simplement les uns des autres en changeant *tous* les signes des éléments d'une même ligne à la fois. Nous pouvons condenser les 8 tenseurs en un seul (voir tableau III.3):

Entre les tenseurs $[d_{+0}]$, $[d_{-0}]$, $[d_{+-}]$, celui qui possède le meilleur facteur "R" est $[d_{+-}]$, c'est à dire celui obtenu à partir des $\{\Delta\theta_{+-}\}$, les décalages les plus grands et donc les plus précis. Nous choisissons celui-ci comme LE tenseur piézo-électrique de MNA :

$$[d_E] = \begin{bmatrix} \delta_1 13.8(1) & \delta_1 2.5(1) & \delta_1 1.4(1) & 0 & \delta_1 5.3(3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_2 9.3(2) & 0 & \delta_2 5.1(2) \\ \delta_3 0.8(1) & -\delta_3 0.9(3) & \delta_3 2.4(2) & 0 & -\delta_3 2.5(7) & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.34})$$

avec $\delta_i = \pm$.

IV- 2.3. Le tenseur de déformation et la déformation de la maille

La déformation du cristal est dépendante du champ électrique appliqué (à l'inverse du tenseur piézo-électrique qui est une propriété physique intrinsèque du cristal étudié). Pour chacune de nos trois expériences, nous obtenons donc un tenseur de déformation $[\epsilon_E]$, exprimé dans le repère $\{E_i\}$. Les $\{\epsilon_{ij}\}$ peuvent, soit être directement affinés à partir de (I.31), soit déduits de l'équation piézo-électrique (III.2) et de notre connaissance du tenseur piézo-électrique (III.34)

Bien qu'il y ait une ambiguïté sur les signes relatifs des $\{d_{IJ}\}$, nous pouvons néanmoins déduire le tenseur de déformation de manière presque unique (au signe près !), puisque les vecteurs de base du système cartésien $\{E_i\}$ sont exactement parallèles aux trois champs électriques appliqués. Ainsi, si nous nous intéressons à la déformation créée par un champ dans la direction E_2 , seuls les

éléments $\{d_{2j}\}$ interviennent dans les calculs. On peut donc totalement oublier les autres éléments du tenseur. La même argumentation prévaut pour un champ parallèle à \mathbf{E}_1 ou \mathbf{E}_3 . Par contre, nous ne pouvons pas prédire l'effet d'un champ électrique ayant une direction plus générale. Le seul moyen de le faire serait d'effectuer une quatrième mesure avec un champ ayant trois composantes non nulles suivant les trois axes $\{\mathbf{E}_i\}$. Nous avons essayé mais avons échoué à cause de la difficulté de la coupe des cristaux (petits cristaux; clivage trop facile). Il nous reste aussi une ambiguïté sur le signe *absolu* des $\{\varepsilon_{ij}\}$, c'est à dire qu'il nous est impossible de dire, par exemple, si la déformation de tension est une contraction ou une extension.

En d'autres termes, nous pouvons ne considérer qu'un seul tenseur piézo-électrique parmi les 8 possibles, sachant qu'il a une valeur de prédiction (au signe près) seulement pour des champs appliqués dans l'une des directions $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$ ou \mathbf{E}_3 .

Dans la suite, nous appellerons $[\varepsilon_{\mathbf{E}}]$ le tenseur des déformations exprimé dans le système *cartésien* $\{\mathbf{E}_i\}$. $[\varepsilon_{\mathbf{E}}]$ étant un tenseur symétrique, possède trois directions principales $\{\mathbf{p}_i\}$ perpendiculaires entre elles, dont la particularité est de rester inchangées au cours de la déformation. Le tenseur ε exprimé dans le système $\{\mathbf{p}_i\}$, que nous noterons $[\varepsilon_{\mathbf{p}}]$, est alors diagonal.

Une fois que le tenseur des déformations est connu, les vecteurs de base $\{\mathbf{a}'_i\}$ de la maille déformée par le champ électrique, peuvent être calculés à l'aide de la relation (III.8) :

$$\mathbf{a}'_i = (\delta_i^k + [\varepsilon_{\mathbf{a}}]_i^k) \mathbf{a}_k$$

où, $\varepsilon_{\mathbf{a}}$ est le tenseur des déformations exprimé dans le repère cristallin *direct*, *non déformé*, $\{\mathbf{a}_i\}$.

$\varepsilon_{\mathbf{a}}$ se déduit facilement de $\varepsilon_{\mathbf{E}}$ à l'aide de la loi de transformation d'un tenseur mixte :

$$[\varepsilon_{\mathbf{a}}]_i^j = t_i^k (t^{-1})_k^j [\varepsilon_{\mathbf{E}}]_k^l$$

où les $\{t_i^j\}$ sont les éléments de la matrice de passage entre le repère cartésien et le repère direct :

$$\mathbf{a}_i = t_i^k \mathbf{E}_k$$

Le tableau III.4 donne les trois tenseurs $[\varepsilon_{\mathbf{E}}]$, $[\varepsilon_{\mathbf{a}}]$, $[\varepsilon_{\mathbf{p}}]$, pour les trois champs appliqués, avec les déformations correspondantes de la maille.

Tableau III.4 : Les déformations de MNA

($\epsilon_E, \epsilon_a, \epsilon_p$ sont le même tenseur exprimé dans le système cartésien $\{E_i\}$, le système direct $\{a_i\}$ et le système des axes principaux $\{p_i\}$ respectivement. Dans tout ce qui suit, $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \pm$)

. Champs électriques:

$E_1 // 2a+c$

$E_1 = 2.50 \cdot 10^6 \text{ V/m}$

$E_2 // b$

$E_2 = 2.73 \cdot 10^6 \text{ V/m}$

$E_3 // -a^*+2c^*$

$E_3 = 3.12 \cdot 10^6 \text{ V/m}$

. Tenseurs des déformations (en 10^{-5}):

$$\epsilon_E = \begin{pmatrix} \delta_1 3.45(3) & 0 & \delta_1 0.60(4) \\ 0 & \delta_1 0.63(4) & 0 \\ \delta_1 0.60(4) & 0 & \delta_1 0.35(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \delta_2 0.69(2) & 0 \\ \delta_2 0.69(2) & 0 & \delta_2 1.26(3) \\ 0 & \delta_2 1.26(3) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.25(2) & 0 & -\delta_3 0.39(3) \\ 0 & -\delta_3 0.28(3) & 0 \\ -\delta_3 0.39(3) & 0 & \delta_3 0.74(2) \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_a = \begin{pmatrix} \delta_1 2.53(4) & 0 & \delta_1 1.38(3) \\ 0 & \delta_1 0.63(4) & 0 \\ \delta_1 1.72(3) & 0 & \delta_1 1.27(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \delta_2 0.26(3) & 0 \\ \delta_2 0.06(4) & 0 & \delta_2 0.93(2) \\ 0 & \delta_2 2.19(4) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.61(3) & 0 & -\delta_3 0.42(3) \\ 0 & -\delta_3 0.28(3) & 0 \\ -\delta_3 0.47(3) & 0 & \delta_3 0.38(3) \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_p = \begin{pmatrix} \delta_1 3.56 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_1 0.63 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_1 0.24 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_2 1.43 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_2 0.00 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_2 1.43 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.96 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_3 0.04 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_3 0.28 \end{pmatrix}$$

. Axes principaux:

$p_1 //$	$0.98E_1 + 0.18E_3$	$0.34E_1 + 0.71E_2 + 0.62E_3$	$-0.48E_1 + 0.88E_3$
$p_2 //$	E_2	$-0.88E_1 + 0.48E_3$	$0.88E_1 + 0.48E_3$
$p_3 //$	$-0.18E_1 + 0.98E_3$	$0.34E_1 - 0.71E_2 + 0.62E_3$	E_2

Tableau III.4 (suite): Les déformations de MNA

. Variations des paramètres de maille:

$\Delta a (10^{-4} \text{ \AA}) = \delta_1 1.98(3)$	0	$\delta_3 0.53(2)$
$\Delta b (10^{-4} \text{ \AA}) = \delta_1 0.73(5)$	0	$-\delta_3 0.32(3)$
$\Delta c (10^{-4} \text{ \AA}) = \delta_1 0.88(3)$	0	$\delta_3 0.32(2)$
$\Delta \alpha (10^{-3^\circ}) = 0$	$-\delta_2 0.63(4)$	0
$\Delta \beta (10^{-3^\circ}) = -\delta_1 1.76(4)$	0	$\delta_3 0.51(3)$
$\Delta \gamma (10^{-3^\circ}) = 0$	$-\delta_2 0.09(3)$	0
$\Delta a/a (10^{-5}) = \delta_1 2.41(4)$	0	$\delta_3 0.64(3)$
$\Delta b/b (10^{-5}) = \delta_1 0.63(4)$	0	$-\delta_3 0.28(3)$
$\Delta c/c (10^{-5}) = \delta_1 1.16(3)$	0	$\delta_3 0.42(3)$
$\Delta \alpha/\alpha (10^{-5}) = 0$	$-\delta_2 1.81(4)$	0
$\Delta \beta/\beta (10^{-5}) = -\delta_1 1.87(4)$	0	$\delta_3 0.54(3)$
$\Delta \gamma/\gamma (10^{-5}) = 0$	$-\delta_2 0.10(3)$	0

IV – 3. Discussion

IV – 3.1. Ordres de grandeur

Les coefficients piézo-électriques de MNA sont de l'ordre de 10 pC/N, valeur comparable à celle de la plupart des cristaux inorganiques (Landolt-Bornstein, 1969). Le coefficient $d_{11} = \pm 13.8(1)$ pC/N est supérieur à tous ceux du quartz α ($d_{11} = 2.3$, $d_{14} = 0.67$) et du même ordre de grandeur que le plus fort coefficient du KDP ($d_{36} = 23.2$). A notre connaissance, c'est le plus fort comportement piézo-électrique jamais observé dans un cristal organique, le record étant jusqu'à maintenant tenu par le benzil $d_{11} = 10.7$ pC/N (Haussuhl, 1967).

Il est cependant un peu artificiel de comparer les amplitudes des coefficients piézo-électrique dans divers composés puisque ces amplitudes dépendent fortement du système cartésien choisi. En particulier, nous avons remarqué, que si les axes principaux $\{p_i\}$ de ϵ_E obtenu avec le champ le long de l'axe polaire (tableau III.4), sont utilisés, les $\{d_{IJ}\}$ sont un peu plus grands. Il se trouve alors que les axes $\{p_i\}$ sont pratiquement les axes *diélectriques* de MNA (Lipscomb *et al.*, 1981) : l'axe $p_1 = 0.98E_1 + 0.18E_3$, fait un angle de 10.6° avec l'axe polaire (figure III.5), Lipscomb trouvant quant à lui, $8(1)^\circ$ pour l'axe diélectrique X.

Les déformations induites par un le tenseur piézo-électrique de MNA sont de l'ordre de 10^{-5} pour des champs électriques de 10^6 V/m et correspondent à des variations des paramètres de maille de 10^{-4} Å pour les longueurs, et de 10^{-3° pour les angles. De si petites modifications peuvent être néanmoins mesurées avec une grande précision.

IV – 3.2. Des déformations dominées par la direction polaire

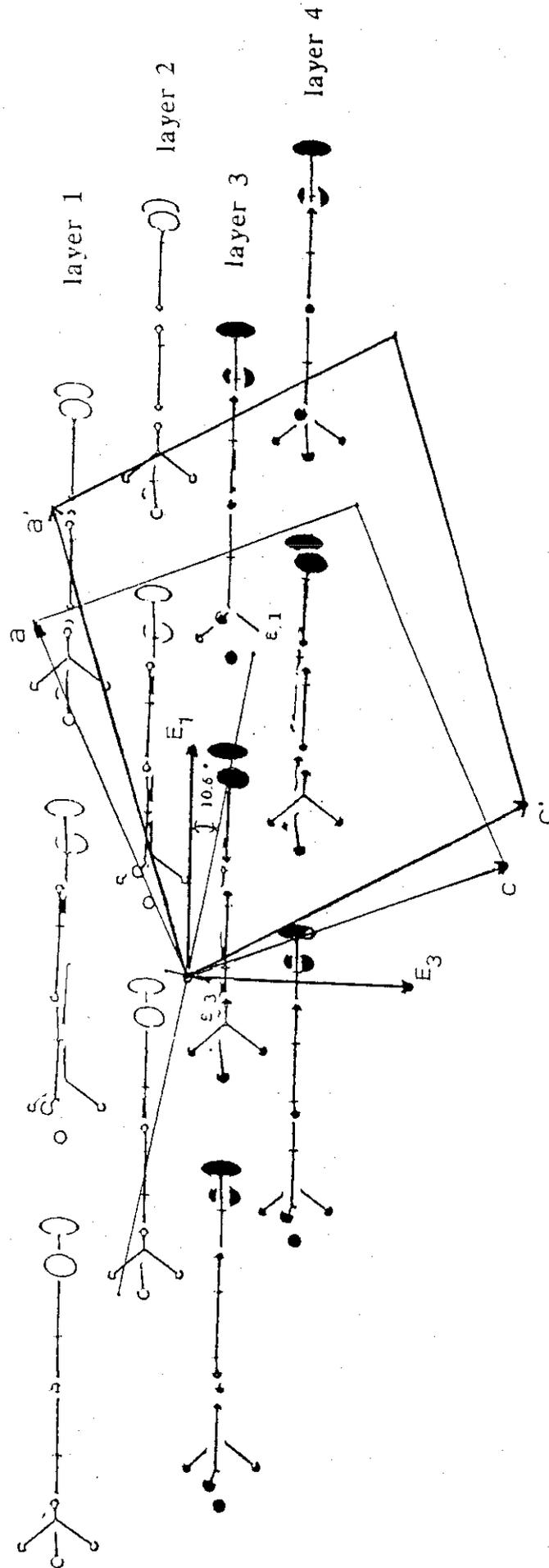
Afin de mettre en évidence les déformations les plus significatives, retenons dans $[d_E]$, uniquement les coefficients piézo-électriques les plus importants¹:

$$[d_E] \approx \begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

¹ Nous ne considérons que les $\{d_{IJ}\}$ effectifs supérieur à environ 5 pC/N. Par *effectifs* nous voulons dire que pour le calcul du tenseur des déformations, seuls les éléments tensoriels *non contractés*, $\{d_{ijk}\}$ doivent être utilisés. Or ceux-ci sont deux fois plus petits que les $\{d_{IJ}\}$, en ce qui concerne les éléments piézo-électriques "de cisaillements", c'est à dire ceux pour lesquels $J = 4, 5$ ou 6 .

Figure III.5 : La déformation de la maille

Déformation (amplifiée par un facteur 10^4) de la maille dans le plan (a, c), induite par un champ électrique de 2.5 kV/mm, appliqué le long de l'axe polaire E_1 . ϵ_1 et ϵ_3 sont les déformations principales (échelle arbitraire), montrant l'importance et la direction de la composante ϵ_1 .



Le tenseur des déformations $[\epsilon_E]$, induit par un champ électrique le plus général, c'est à dire ayant trois composantes non nulles E_1 , E_2 et E_3 devient approximativement :

$$[\epsilon_E](E_1, E_2, E_3) \approx \begin{bmatrix} \epsilon_{11} = d_{11} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{23} = \frac{d_{24}}{2} E_2 \\ 0 & \epsilon_{23} = \frac{d_{24}}{2} E_2 & 0 \end{bmatrix}$$

Utilisant ce tenseur approximatif, nous retrouvons bien les principaux résultats du tableau III.4, à savoir :

- La déformation principale de tension, ϵ_{11} , est une contraction (ou expansion) le long de l'axe polaire, qui ne peut être induite que par un champ électrique appliqué le long de l'axe polaire, lui aussi.

- La déformation principale de cisaillement, ϵ_{23} , est perpendiculaire à l'axe polaire et ne peut être générée que par un champ parallèle à l'axe **b**.

- Tout champ appliqué le long de l'axe E_3 , c'est à dire perpendiculairement au plan des molécules, n'aura qu'un effet minime.

IV - 3.3. L'effet piézo-électrique et l'effet électro-optique

Nous avons vu au § III-2.3 du chapitre II, l'importance de l'effet électro-optique dans MNA, et comment l'effet piézo-électrique pouvait y contribuer, dans ce qui s'appelle l'effet électro-optique *secondaire*. Or, il est "prouvé" que cette contribution est négligeable par rapport à la contribution électronique. Nous discutons cette "preuve" dans la note n°1 du § III.2.3. Vu nos propres résultats, il nous semble que l'effet piézo-électrique n'est peut-être pas aussi bénin qu'on le pense, surtout si le champ électrique est appliqué le long de l'axe polaire. Il a d'ailleurs été montré, d'une manière bien plus rigoureuse que dans MNA, que le 2-méthyle 4-nitro-méthylaniline (MNMA), très semblable à MNA, avait des coefficients électro-optiques dominés par les déformations piézo-électriques (Suter *et al.*, 1988).

V - VERS UNE TENTATIVE D'INTERPRETATION MICROSCOPIQUE

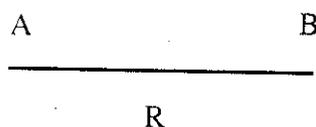
Nous essayons ici de comprendre l'effet du champ électrique sur le cristal de MNA. En première approximation, on considère une molécule biatomique, les deux atomes représentant les extrémités polaires d'une molécule plus réaliste. Le cristal de MNA peut être lui-même décrit comme un ensemble de feuillets indépendants les uns des autres, au sein desquels les molécules s'arrangent en longues chaînes polaires (cf. chapitre II). Ce modèle simple, voire naïf, possède cependant le mérite de mettre en évidence la corrélation entre les trois effets majeurs du champ électrique : la polarisation électronique, la polarisation atomique et la déformation de la maille.

V - 1. Cas d'une molécule polaire isolée

On représente la situation par une molécule diatomique $A^{(-)} B^{(+)}$. Soit R_0 la distance d'équilibre et μ_0 le moment dipolaire correspondant :

$$\mu_0 = q R_0$$

où q est la charge effective portée par B.



Si on perturbe la molécule, la liaison devient $R = R_0 + \delta R$. Le moment dipolaire s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + \beta \delta R$$

(β est proche de q mais en réalité q varie avec la distance). β croît avec l'ionicté de la liaison.

On soumet maintenant la molécule à un champ électrique F suivant AB. Il apparaît un changement de géométrie et par ailleurs une polarisation électronique. En se limitant aux termes du premier ordre :

$$\mu = \mu_0 + \beta \delta R + \alpha F$$

α étant la polarisabilité électronique.

L'énergie d'interaction de la molécule avec le champ s'écrit :

$$W = - \left[\mu_0 F + \beta \delta R F + \frac{1}{2} \alpha F^2 \right]$$

Par ailleurs, la distortion géométrique introduit une énergie élastique $\frac{1}{2} K \delta R^2$ si K est la constante de force. L'énergie s'écrit donc :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} K \delta R^2 - \mu_0 F - \beta \delta R F - \frac{1}{2} \alpha F^2$$

Pour un champ donné, cette énergie est minimale si :

$$\delta R = \frac{\beta^2}{K} F$$

ce qui conduit à :

$$\mu = \mu_0 + \left[\alpha + \frac{\beta^2}{K} \right] F$$

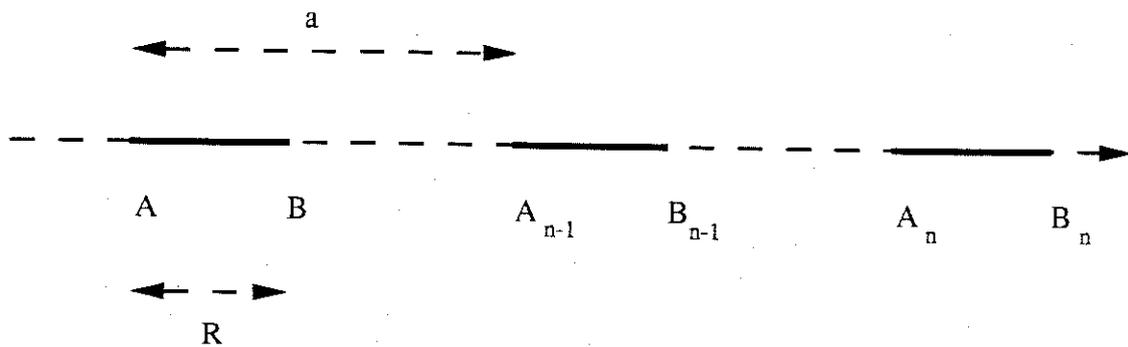
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mu_0 F - \frac{1}{2} \left[\alpha + \frac{\beta^2}{K} \right] F^2$$

Le terme $\frac{\beta^2}{K}$ est la "polarisabilité atomique" et son influence croit avec l'ionicté de la liaison.

Pour une situation à fort caractère covalent, il est possible, en première analyse, de négliger la polarisation atomique, ce qui revient à négliger la relaxation géométrique de la molécule.

Dans des molécules type MNA, la distance entre NH_2 et NO_2 est de l'ordre de 5 Å. Le moment dipolaire de 8 Debye conduit à une charge effective aux deux extrémités de l'ordre de 1/3. Le caractère covalent est très prononcé et on peut donc raisonnablement s'intéresser par la suite aux mouvements d'ensemble des molécules dans un champ, en négligeant l'arrangement interne. Les analyses d'intensité de pics de Bragg semblent actuellement favoriser une telle hypothèse (Graafsma, 1990).

V - 2. Cas d'une chaîne "idéale"



Cette chaîne est constituée de molécules polaires AB (longueur de liaison R), le paramètre de la maille étant a.

Les forces élastiques sont décrites à l'aide de deux constantes de force : K pour les changements de liaison (couplage entre A_n et B_n), k pour les interactions entre molécules (couplage entre B_n et A_{n+1}). On supposera évidemment $k \ll K$.

Si μ est le moment dipolaire d'une molécule, et dans l'hypothèse où l'approximation dipolaire est suffisante, le champ électrique créé par les molécules autres que A_n B_n sur A_n B_n (appelé champ dipolaire) est donné par :

$$F_d = \frac{4 \mu}{4 \pi \epsilon_0 a^3} \zeta$$

où

$$\zeta = \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^3} \sim 1,20$$

Ce champ dipolaire, pour des dipôles $\sim 8D$ et une séparation de 9 \AA entre molécules, est de l'ordre de $3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Dans un cristal tridimensionnel, il est en général nettement plus faible.

Il est à noter que ce champ dépend explicitement de la distance intermoléculaire. Un changement de a de l'ordre de 10^{-3} \AA entraîne une variation de F_d de l'ordre de 10^6 V/m , comparable aux champs extérieurs qu'on est susceptible d'appliquer à un cristal moléculaire. Il est donc prévisible que par application de champs de l'ordre de 10^6 V/m , la structure relaxe par variation de a de l'ordre de 10^{-3} \AA , ce qui constituera l'effet piezoélectrique inverse. Il faut alors expliquer le mécanisme de cet effet.

On part de la structure d'équilibre, en l'absence de champ extérieur : a_0, R_0 (R_0 étant différent éventuellement de la situation d'une molécule isolée).

On applique alors un champ F suivant AB . Le champ local sera fF (f sera calculé plus loin). Si une distortion du réseau intervient, le champ effectif sur une molécule varie de $\delta F_d + fF$, avec :

$$\delta F_d = - \frac{12 \mu \zeta}{4 \pi \epsilon_0 a^4_0} \delta a$$

En toute généralité :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + \alpha \left(fF - \frac{12 \mu \zeta}{4 \pi \epsilon_0 a^4_0} \delta a \right) + \beta \delta R \\ &= \mu_0 + \alpha fF + \beta \delta R - \gamma \delta a \end{aligned}$$

On notera que :

$$\frac{\gamma}{\beta} = \frac{12 \zeta f \mu \alpha}{4 \pi \epsilon_0 a^4_0 \beta}$$

est en général petit devant 1. En effet on peut écrire $\alpha = 4 \pi \epsilon_0 d^3$ où d est une longueur caractéristique de l'ordre ou inférieure à R . Remplaçant μ par βR , il devient :

$$\frac{\gamma}{\beta} \sim 12 \zeta f \left(\frac{d}{a} \right)^3 \frac{R}{a}$$

L'énergie du cristal s'écrit :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} K \delta R^2 + \frac{1}{2} k [\delta a - \delta R]^2 - \frac{1}{2} \alpha f F^2 - \mu_0 fF - \beta f \delta R F + \gamma fF$$

La minimisation conduit à :

$$\begin{aligned} K \delta R + k [\delta R - \delta a] &= \beta f F \\ k [\delta a - \delta R] &= - \gamma f F \end{aligned}$$

Soit finalement :

$$\delta R = \frac{(\beta - \gamma) f F}{K}$$

$$\delta a = \left[\frac{\beta}{K} - \gamma \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{K} \right) \right] f F$$

$$\sim \left[\frac{\beta}{K} - \frac{\gamma}{k} \right] f F$$

Cette dernière expression correspond à la déformation de la maille et donc à l'effet piezoélectrique. On voit que δa et en particulier son signe dépendent de la compétition entre $\frac{\beta}{K}$ et $\frac{\gamma}{k}$. β/K est un terme "intramoléculaire", γ/k un terme intermoléculaire puisque γ traduit l'influence de l'environnement sur le moment dipolaire et k est la constante de force intermoléculaire. Finalement, dans ce cas très simplifié, l'effet piezo-électrique est un compromis entre la réponse électronique d'une molécule au potentiel créé par l'environnement, les vibrations optiques (intramoléculaires) et les vibrations acoustiques (intermoléculaires).

* A noter la valeur de f . Le champ local F_e est défini par :

$$F_e = F + \frac{4 \zeta}{4 \pi \epsilon_0 a^3} \alpha F_e$$

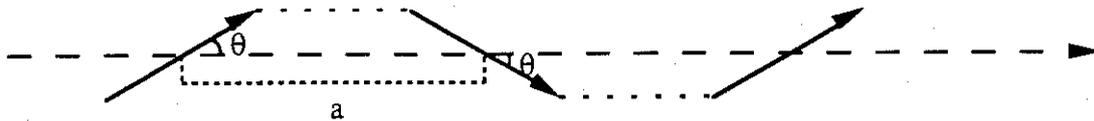
d'où

$$f = \frac{1}{1 - 4 \zeta \frac{\alpha}{4 \pi \epsilon_0 a^3}} \geq 1$$

mais assez proche de 1.

V - 3. Cas d'un " feuillet " de MNA

Nous avons vu (chapitre II) que la structure de MNA peut être décrite comme un ensemble de feuillets, constitués par des chaînes de molécules faisant alternativement un angle θ et $-\theta$ avec l'axe polaire, avec $\theta \sim 20^\circ$.



On néglige ici les interactions entre les chaînes et on schématisera les molécules par un dipôle. Pour simplifier ici, on négligera les effets de polarisation atomique, supposant une géométrie invariante de chaque molécule. Les deux degrés de liberté sont alors a et θ , si on limite le mouvement des molécules à rester plan. Une généralisation est possible, bien que plus complexe. On peut écrire l'énergie élastique sous la forme :

$$\frac{1}{2} k \delta a^2 + \frac{1}{2} k' \delta \theta^2 + k'' \delta a \delta \theta$$

(on suppose que les mouvements préservent la symétrie $\rightarrow +\delta\theta, -\delta\theta, +\delta\theta, \dots$).

La condition d'évolution à partir d'un équilibre stable s'écrit :

$$k''^2 < k k'$$

Si on applique un champ dans la direction de l'axe polaire, la différence avec le cas discuté au § V-2 est que l'énergie $[-\mu_0 F \cos \theta]$ d'interaction entre le dipôle permanent et le champ n'est plus extrême.

Par exemple, négligeons tout phénomène de polarisabilité. Seule la rotation du dipôle d'un angle $\delta\theta$ est donc considérée. Autour de la situation initiale, l'énergie dipolaire varie de $\mu_0 F \sin \theta \delta\theta$.

L'énergie est donc :

$$\frac{1}{2} k \delta a^2 + \frac{1}{2} k' \delta \theta^2 + k'' \delta a \delta \theta + \mu_0 F \sin \theta \delta \theta$$

Le minimum correspond à :

$$\delta a = \mu_0 F \sin \theta \frac{k''}{k k' - k''^2} > 0$$

$$\delta\theta = \mu_0 F \sin \theta \frac{k}{k k' - k''^2} < 0$$

(En négligeant la polarisation atomique, rappelons que dans le § V.2, on trouvait $\delta a \sim -\frac{\gamma}{k} F < 0$.)

Il apparait donc une compétition ici entre deux effets.

L'angle θ étant petit, on peut estimer que l'effet global est la somme des deux effets qui viennent d'être discutés.

CONCLUSION

Depuis le jour où "doctor" Coppens vînt me trouver - un flacon d'une poudre jaunâtre en mains - pour me demander de faire "pousser" des cristaux de MNA, et aujourd'hui, où je m'apprête à achever le "roman de ma vie" de thésard, trois années se sont écoulées. Je me permets, en toute modestie, d'en tirer les conclusions et perspectives suivantes.

Tout d'abord, nous voudrions prêcher le "renouveau" de la méthode de modulation. Longtemps laissée aux oubliettes, faute de photons, la démocratisation du rayonnement synchrotron lui a rendu ses lettres de noblesse, lui réservant maintenant des jours fastes à venir. Sa relative simplicité et sa précision inégalée en font un outil puissant aux mains de chercheurs en mal de perturbation... Déjà, plusieurs laboratoires l'utilisent quotidiennement sur leurs lignes synchrotrons, et une version "neutron" est envisagée à l'Institut Laue Langevin de Grenoble.

Les mesures *simultanées* du décalage $\Delta\theta$ et de la variation relative d'intensité $\Delta I/I$ des raies de Bragg, aussi petits soient-ils, offrent enfin la possibilité d'obtenir une image expérimentale complète de la réponse d'un cristal à un champ extérieur. Dans le cas d'un champ électrique quasi-statique, la déformation de la maille (effet piézo-électrique) peut être déduite de la mesure des $\Delta\theta$. Toute information sur le réarrangement des molécules au sein même de la maille, leur déformation interne, leur polarisation, etc, est contenue dans les $\Delta I/I$. Il ne dépend maintenant que de la dextérité du chercheur et de la qualité de son modèle, pour la déchiffrer.

Dans le cas du cristal moléculaire MNA nous connaissons déjà la moitié de l'histoire, à savoir son tenseur piézo-électrique. Nous savons que ce tenseur est dominé par la composante $d_{11} \approx 14$ pC/N, la plus grande jamais mesurée dans un cristal organique. Ce résultat confirme d'autre part, le caractère polaire de la réponse diélectrique de ce cristal, déjà observé dans sa réponse optique non linéaire (génération de deuxième harmonique : d_{11} ; effet électro-optique : r_{11}). L'autre partie de l'histoire est en bonne voie : Graafsma vient tout récemment de mesurer sur MNA, les $\Delta I/I$ d'une trentaine de réflexions, à partir desquelles un premier modèle pourra être élaboré (Graafsma, 1990).

L'interprétation de si petites variations reste cependant délicate. A cette fin, un programme de recherche international financé par l'OTAN et composé des équipes des professeurs Becker (France), Coppens (USA) et Feil (Pays-bas) vient de débiter. L'influence (linéaire ou non linéaire) du champ électrique sur la géométrie et la densité électronique moléculaires peut être analysée au moyen de calculs quantiques *ab initio*. Nous avons déjà présenté quelques uns de ces résultats au chapitre II. Il est dorénavant possible, de dépasser le niveau de la molécule individuelle afin de tenir compte de l'environnement cristallin (liaisons hydrogènes, effets de champs locaux). Dans cette optique, Gillet (France) effectue un calcul de champ fini sur *deux* molécules voisines de p-NA (structure proche de MNA) dans leur configuration cristalline, afin d'étudier leur rotation et déplacement couplés sous

l'effet d'un champ électrique. Dans le cadre du même programme OTAN, la méthode de modulation a été, et sera, appliquée sur d'autres composés, des mesures à basse-température étant aussi envisagées.

Une autre approche possible consiste à essayer d'amplifier la réponse du cristal, en jouant sur l'amplitude et la fréquence du champ extérieur. On pourrait régler la fréquence du champ électrique sur celle d'une vibration du réseau ou d'une vibration intra-moléculaire, et ainsi envisager une diffusion "X-Brillouin" ou "X-Raman". Si le champ électrique est celui d'un laser, accordé au voisinage d'une transition électronique optique des molécules du cristal, la diffraction X offre alors la possibilité unique d'accéder expérimentalement à la densité électronique moléculaire *de transition* (Becker *et al.*, 1990). Il deviendrait alors possible d'étudier les phénomènes optiques non linéaires au niveau microscopique même. Par exemple, le transfert de charge important qui semble gouverner la réponse optique quadratique de MNA et ses dérivés, pourrait être confirmé ou infirmé par de telles mesures. Combinant un champ électrique statique et un laser, les différentes contributions à l'effet électro-optique (électronique, couplage électron-phonon) pourraient être étudiées expérimentalement. Jusqu'à maintenant nous avons supposé les rayons X comme une simple sonde passive. Mais, la puissance, la faible divergence et la longueur d'onde accordable du rayonnement synchrotron permettraient de renouveler un domaine de recherche passionnant, "les effets non-linéaires X", timidement étudié en 1971 par la mesure d'un faible effet de conversion paramétrique X dans le béryllium (Eisenberger & Mc Call, 1971).

L'étude des perturbations structurales à l'aide du rayonnement synchrotron ne se limite pas, bien entendu, à l'effet d'un champ électrique. J'ai ainsi participé à la mesure et à l'interprétation des "sattelites" de TTF-TCNQ, qui a permis de décrire sans ambiguïté les caractéristiques de la modulation structurale associée à la transition de Peierls (Coppens *et al.*, 1987). Le champ d'applications est vaste (voir par exemple, Prewitt *et al.*, 1987) et la prolifération actuelle des sources synchrotrons n'est qu'à la mesure de ses promesses...

Grenoble, le 19 septembre 1990

BIBLIOGRAPHIE

AYACHIT, N.H., DESHPANDE, D.K., SHASHIDHAR, M.A. & RAO, K.S. (1986), *Spectrochim. Acta*, **49A**, 585-587

BAILEY, R.T., CRUICKSHANK, R.R., GUTHRIE, S.M.G., McARDLE, MORRISON, H., PUGH, D., SHEPHERD, E.A., SHERWOOD, J.N. & YOON, C.S. (1988), *Optics communications*, **65**, 229-232

BARRON, T.H.K., GIBBONS, T.G. & MUNN, R.W. (1971), *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4**, 2805-2821

BARSCHE, G.R. (1976), *Acta Cryst.* **A32**, 575-586

BASTIE, P., TROUSSAUT, F. & VALLADE, M. (1987), *J. Appl. Cryst.*, **20**, 475-478

BECKER, P.J. & COPPENS, P. (1974), *Acta Cryst.*, **A30**, 129-153

BECKER, P.J. & COPPENS, P. (1991), *Analysis of charge and spin densities*, International Tables, volume C

BECKER, P., GILLET, J.M. & FEIL, D. (1990), Abstract n° PS-02.02.14 du XVth Congrès International de l'Union de Cristallographie, tenu à Bordeaux (France), 19/28 juillet 1990. *Sera publié comme supplément à Acta Crystallographica*, Vol. **A46**

Berichte d.D. chem.Gesellschaft (1925), n°3131, page 199

BEVINGTON, P.R. (1969), *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Book Company

BLESSING, R.H. (1987), *Cryst. Rev.*, **1**, 3-58

BORN, M. & HUANG, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, New York

BOUILLOT, J., BARUCHEL, J., REMOISSENET, M., JOFFRIN, J. & LAJZEROWICZ, J. (1982), *J. Physique*, **43**, 1259-1266

BRUNEL, M., PATRAT, G. & DE BERGEVIN, F. (1983), *Acta Cryst.*, **A39**, 84-88

- BUNGET, I. & POPESCU, M. (1984), *Physics of solid dielectrics*, Materials science monographs, 19, Editeur Elsevier
- CATTI, M. (1989), *Acta Cryst.*, **A45**, 20-25
- CHANH, N.B., CLASTRE, J., GAULTIER, J., HAGET, Y., MERESSE, A., LAJZEROWICZ, J., FILHOL, A. & THOMAS, M. (1988), *J. Appl. Cryst.*, **21**, 10-14
- CHEMLA, D.S. & ZYSS, J. (1987), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1 and 2. New York Academic Press
- * COPPENS, P., PETRICEK, V., LEVENDIS, D., LARSEN, F.K., PATURLE, A., YAN, G. & LEGRAND, A.D. (1987), *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1695-1697
- CURIE, J et P. (1880), *Bull. Soc. min. de France*, **3**, 90-93
- DANIEL, C. & DUPUIS, M. (1989), *communication personnelle*
- DE BERGEVIN, F. & BRUNEL, M. (1978), *Acta Cryst.*, **A37**, 314-324
- DESHPANDE, D.K., SHASHIDBAR, M.A. & SURYANARAYANA RAO, K. (1981), *Z. phys. Chemie, Leipzig*, **262**, S.588-592
- DUNMUR, D.A. (1972), *Molecular Physics*, **23**, 109-115
- DUPUIS, M., RYS, J. & KING, H.F. (1976), *J. Chem. Phys.*, **65**, 111
- EDDY, M.M., STUCKY, G.D., BIERLEIN, J.D. & KVICK, Å (1987), *Natl Synchrotron Light Source Annual Report*, page. 3-44
- EISENBERGER, P. & Mc CALL, S.L. (1971), *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 684-688
- FLUGGE, S. (1958), *Encyclopedia of Physics*, volume VI (Elasticity and plasticity), Edition Springer-Verlag, Berlin-Gottingen-Heidelberg
- FREUND, I. & LEVINE, B.F. (1969), *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 854-857

- FUJIMOTO, I. (1982), *Acta Cryst.*, **A38**, 337-345
- GARITO, A.F., TENG, C.C., WONG, K.Y. & ZAMMANI'KHAMIRI, O. (1984), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 219-258
- * GILLET, J.M., PATURLE, A. & BECKER, P. (1990), Abstract n° PS-02.02.14 du XVth Congrès International de l'Union de Cristallographie, tenu à Bordeaux (France), 19/28 juillet 1990. *Sera publié comme supplément à Acta Crystallographica, Vol. A46*
- GODEFROY, L. (1963), *Photométrie différentielle des rayons X*, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de Paris, série A, n° 4037, n° d'ordre 4888
- GRAAFSMA, H. (1990), *Communication privée, à paraître*
- HAMILTON, W.C. (1969), *Acta Cryst.*, **A25**, 194-206
- HART, C.F. (1988), *Phys. Rev. B*, **38**, 2158
- HAUSSUHL, S. (1967), *Acta Cryst.*, **23**, 666-667
- HOPPE, W. (1969), *Acta Cryst.*, **A25**, 67-76
- HURST, G.J.B., DUPUIS, M. & CLEMENTI, E. (1988), *J. Chem. Phys.*, **89**, 385-395
- ITOH, H., HOTTA, K., TAKARA, H. & SASAKI, K. (1986), *Applied Optics*, **25**, 1491-1494
- KAMINOW, I.P. (1974), *An introduction to electrooptic devices*, Academic Press edition
- KAPLAN, H. (1963), *Approaches to piezoelectricity and elasticity in mixed ionic covalent compounds*, Proceeding of the International Conference on Lattice Dynamics held in Copenhagen, Denmark, Edited by WALLIS, R.F
- KLEINMAN, D.A. (1962), *Phys. Rev.*, **126**, 1977-1979
- KUBOTA, Y. & YOSHIMURA, T. (1988), *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2579-2581

KVICK, Å, CHEN, E., STÅHL, K. & ABRAHAMS, S.C. (1986), *Natl Synchrotron Light Source Annual Report*, page. 341

LALAMA, S.J. & GARITO, A.F. (1979), *Phys. Rev. A*, **20**, 1179-1191

LANDAU, L. & LIFSHITZ, E. (1959), *Theory of elasticity*, Pergamon Press

LANDAU, L. & LIFSHITZ, E. (1960), *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *New Serie. Group III: Crystal and Solid State Physics*, (1969), vol. 2, Springer-Verlag Berlin.Heidelberg.New York

LEGRAND, J.F., DELZENNE, P. & LAJZEROWICZ, J. (1986), *IEEE*, 551-553

LEHMANN, M.S. & LARSEN, F.K. (1974), *Acta Cryst.*, **A30**, 580-584

LEVINE, B.F., BETHEA, C.G., THURMOND, C.D., LYNCH, R.T. & BERNSTEIN, J.L. (1979), *J. Appl. Phys.* **50**, 2523-2527

LICHNEROWICZ, A. (1960), *Algèbre et Analyse Linéaires*, Masson & Cie, Editeurs

LIMINGA, A. & ABRAHAMS, S.C. (1976), *J. Appl. Cryst.*, **9**, 42-47

LIPPMANN, G. (1881), *Ann. Chim. Phys.*, Ser. 5, **24**, 145-178

LIPSCOMB, G.F., GARITO, A.F. & NARANG, R.S. (1981), *J. Chem. Phys.* **75**(3), 1509-1516

LISSALDE, F. & PEUZIN, J.C. (1976), *Ferroelectrics*, **14**, 579-582

McLELLAN, A.G. (1984), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 2999-3007

NELSON, D.F. (1979), *Electric, optic, and acoustic interactions in dielectrics*, Wiley-Interscience Publication

NYE, J.F. (1957), *Physical Properties of Crystals*, 2nd edition (1987), Oxford Science Publications.

LOUDAR, J.L. & CHEMLA, D.S. (1977), *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664-2668

- PANDEY, P.K.K. & SANTRY, D.P. (1980), *J. Chem. Phys.*, **73**, 2899-2901
- PANUNTO, T.W., URBANCZYK-LIPKOWSKA, Z., JOHNSON, R. & ETTER, M.C. (1987), *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786-7797
- * PATURLE, A., GRAAFSMA, H., BOVIATSI, J., LEGRAND, A., RESTORI, R., COPPENS, P., KVICK, Å. & WING, R. (1989). *Acta Cryst.* **A45**, FC25-FC28
- PAVLOV, P. & KHOKHLOV, A. (1989), *Physique du solide*, Editions Mir-Moscou (traduction française de l'édition russe de 1985)
- PREWITT, C.T., COPPENS, J.C., PHILLIPS, J.C. & FINGER, L.W. (1987), *Science*, **238**, 312-319
- PUGET, R. & GODEFROY, L. (1975), *J. Appl. Cryst.*, **8**, 297-303
- REES, B. (1977), *Israel Journal of Chemistry*, **16**, 154-158
- SASAKI, K., KINOSHITA, T. & KARASAWA, N. (1984), *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 333-334
- SEDOV, L. (1973), *Mécanique des milieux continus*, Editions Mir-Moscou (traduction française de l'édition russe de 1973)
- SIGELLE, M. & HIERLE, R. (1981), *J. Appl. Phys.*, **52**, 4199-4204
- STÅHL, K., KVICK, Å. & ABRAHAMS, S.C. (1990), *Acta Cryst.*, **A46**, 478-485
- Standards on piezoelectric crystals* (1949), Proc. Institute of Radio Engineers, **37**, 1378-1395.
- STEGEMAN, G.I. & LIAO, C. (1983), *Applied Optics*, **22**, 2518-2519
- SUTTER, K., BOSSHARD, C., EHRENSPERGER, M., GUNTER, P. & TWIEG, R.J. (1988), *IEEE Journal of quantum electronics*, **24**, 2362-2366
- TENG, C.C. & GARITO, A.F. (1983), *Phys. Rev. B*, **28**, 6766-6773
- TOKURA, Y., KURITA, A. & KODA, T. (1985), *Phys. Rev. B*, **31**, 2588-2590

VELDERS, G.J.M. & FEIL, D. (1990), Abstract n° PS-08.11.15 du XVth Congrès International de l'Union de Cristallographie, tenu à Bordeaux (France), 19/28 juillet 1990. *Sera publié comme supplément à Acta Crystallographica, Vol. A46*

YAMASHITA, S. & KATO, N. (1975), *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, 623

ZANGWILL, A. & LEVINE, Z.H. (1985), *Am. J. Phys.*, **53**, 1177-1182

ZOTOV, N. (1990), *Acta Cryst.*, **A46**, 627-628

ZYSS, J. (1984), *Matériaux organiques pour optique non linéaire*, Le Courrier du CNRS, Images de la Chimie 1983-1984

ZYSS, J. & BERTHIER, G. (1982), *J. Chem. Phys.*, **77**, 3635-3653

ZYSS, J. & OUDAR, J.L. (1982), *Phys. Rev. A*, **26**, 2028-2048

ANNEXE A

L'optique non linéaire

MNA et toute la famille des composés organiques auxquels il a donné naissance, possèdent des propriétés optiques non linéaires très intéressantes, voire exceptionnelles. La compréhension de ces propriétés a demandé l'élaboration de méthodes expérimentales et théoriques particulières, qu'il nous a semblé important de résumer dans cette annexe. Le lecteur soucieux des détails est vivement conseillé de lire l'exposé concis, précis et très physique, du livre "rouge" de Chemla & Zyss (1987, chapitre II). Nous insisterons surtout sur les deux effets optique non linéaires prédominants dans MNA, à savoir la génération de deuxième harmonique et l'effet électro-optique linéaire.

I - DEFINITION

Quand un champ électrique \mathbf{E} suffisamment fort est appliqué à un milieu matériel anisotrope, la susceptibilité diélectrique du milieu, χ , devient dépendante du champ appliqué. La réponse du milieu, c'est à dire sa polarisation *macroscopique* \mathbf{P} s'écrit alors :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi(\mathbf{E}) : \mathbf{E} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} : \mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) : \mathbf{E} \quad (\text{A.1})$$

où ":" dénote le produit tensoriel contracté. $\chi^{(1)}$ est la traditionnelle susceptibilité linéaire, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ étant les *hyper-susceptibilités*.

La polarisation \mathbf{P} possède alors, en plus de sa composante linéaire \mathbf{P}_L , une composante non linéaire, \mathbf{P}_{NL} :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (\text{A.2})$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_L &= \epsilon_0 \chi^{(1)} : \mathbf{E} \\ \mathbf{P}_{NL} &= \epsilon_0 (\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) \end{aligned}$$

Le champ électrique \mathbf{E} , à l'instant t , doit être compris comme étant le champ *total*, composé d'une manière générale, d'une somme d'ondes planes monochromatiques de différentes pulsations ω_i :

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}(\omega_i) \cos(\omega_i t) \quad (\text{A.3})$$

II - CLASSIFICATION DES EFFETS NON LINEAIRES

Cette polarisation \mathbf{P} n'est formellement qu'un moment dipolaire macroscopique oscillant, induit par le champ électrique \mathbf{E} , tout aussi macroscopique. En tant que tel, cette polarisation est source de rayonnement électro-magnétique. La richesse et la variété des effets optiques non linéaires provient du mélange des différentes fréquences du champ \mathbf{E} entre elles, par l'intermédiaire des termes en $\mathbf{E}\mathbf{E}\dots\mathbf{E}$ dans (A.2). Regardons à titre d'exemple la polarisation du deuxième ordre $\mathbf{P}^{(2)}$ $= \epsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}$ (c'est à dire la polarisation non linéaire du premier ordre !), et intéressons-nous à sa composante P_i :

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (\text{A.4})$$

avec

$$E_j E_k = \sum_l \sum_m E_{lj} E_{mk} \cos \omega_l t \cos \omega_m t \quad (\text{A.5})$$

Limitons-nous aux cas, les plus courants et déjà riches d'enseignements, où le champ électrique appliqué est soit unique (de fréquence ω_1), soit la superposition de deux champs de fréquences ω_1 et ω_2 .

a) Cas d'un seul champ, de fréquence ω_1

Dans ce cas, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 \cos \omega_1 t$ et on montre facilement que (A.5) devient

$$E_j E_k \propto E_{1j} E_{1k} \quad (\text{A.6.a})$$

$$+ E_{1j} E_{1k} \cos 2\omega_1 t \quad (\text{A.6.b})$$

Le terme (A.6.a) est l'effet de *rectification optique* (OR) : la génération d'une polarisation électrique *statique* par un champ oscillant intense. Il s'appelle "rectification optique" par analogie avec la rectification d'un courant alternatif ou d'un champ électromagnétique radiofréquence, si important en radiotechnique.

Le terme (A.6.b) est la fameuse *génération de deuxième harmonique* ("SHG", ou "Second Harmonic Generation"), ou doublement de la fréquence du rayonnement incident, qui sera détaillée au § V.

Dans le cas particulier où le champ électrique est *statique* ($\omega_1=0$), alors l'effet SHG disparaît et l'on observe simplement une polarisation statique quadratique, responsable de phénomène de deuxième ordre du type *électro-striction* (déformation mécanique quadratique en E), *saturation diélectrique* ou *effet Kerr statique* (décroissance de la constante diélectrique statique au fur et à mesure que E augmente).

b) Cas de deux champs, de fréquence ω_1 et ω_2

Nous avons alors, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 \cos \omega_1 t + \mathbf{E}_2 \cos \omega_2 t$. D'où :

$$E_j E_k \propto E_{1j} E_{1k} + E_{2j} E_{2k} \quad (\text{A.7.a})$$

$$+ E_{1j} E_{1k} \cos 2\omega_1 t + E_{2j} E_{2k} \cos 2\omega_2 t \quad (\text{A.7.b})$$

$$+ (E_{1j} E_{2k} + E_{2j} E_{1k}) [\cos (\omega_1 + \omega_2)t + \cos (\omega_1 - \omega_2)t] \quad (\text{A.7.c})$$

Les termes (A.7.a) et (A.7.b) sont similaires à (A.6.a) et (A.6.b). En particulier si $\omega_1 = \omega_2$, nous sommes exactement dans le même cas. Il est donc ainsi possible d'obtenir un effet SHG soit avec un seul laser (cas (A.6.b)), soit avec deux lasers de même fréquence (cas (A.7.b)).

Le terme (A.7.c) correspond aux effets de génération de la *somme* ou *différence* de fréquences (ou "SFG" ou "DFG" pour "Sum (Difference)-Frequency Generation"). Ainsi les nouvelles fréquences générées par effets non linéaires ne sont pas limitées aux harmoniques mais aussi aux fréquences qui sont des combinaisons linéaires des fréquences incidentes. Cette propriété est à la base des lasers accordables.

Des effets nouveaux apparaissent si un des champs est statique. Si, par exemple $\omega_1 = 0$, alors :

$$E_j E_k \propto 2E_{1j} E_{1k} + E_{2j} E_{2k} \quad (\text{A.8.a})$$

$$+ E_{2j} E_{2k} \cos 2\omega_2 t \quad (\text{A.8.b})$$

$$+ (E_{1j} E_{2k} + E_{2j} E_{1k}) \cos \omega_2 t \quad (\text{A.8.c})$$

(A.8.a) et (A.8.b) sont les effets OR et SHG. (A.8.c), quant à lui, est un effet nouveau, l'effet *électro-optique linéaire* (LEO) ou *effet Pockel*, qui sera détaillé au § VI. C'est donc une polarisation du deuxième ordre de même fréquence que la fréquence incidente ω_2 . Formellement, il correspond à une constante diélectrique qui dépend de façon linéaire du champ appliqué statique \mathbf{E}_1 , et est possible quelque soit la fréquence ω_2 . Mais si ω_2 est dans le domaine optique, cet effet se traduit par un

changement de l'indice de réfraction, linéaire avec le champ appliqué. Si la constante diélectrique devient quadratique en champ, on parle alors d'effet électro-optique non linéaire ou d'*effet Kerr*.

III – LA DISPERSION DES HYPER-SUSCEPTIBILITES

Toute la physique des effets non linéaires est contenue dans les hyper-susceptibilités $\chi^{(n)}$. Elles sont caractéristiques du matériau considéré et dépendent bien sûr des différentes composantes harmoniques $E(\omega_i)$ du champ électrique appliqué E . Il est alors d'usage d'introduire la dépendance de χ avec les fréquences (c'est à dire la *dispersion* du milieu) en précisant les fréquences initiales ω_i et la fréquence générée ω : $\chi^{(n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$. Le signe attaché aux fréquences est négatif si un photon est émis et positif s'il est absorbé. De plus, le bilan énergétique du processus d'interaction des différents photons devant être nul, la fréquence du photon émis est telle que $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$. Ainsi, la polarisation d'ordre n , $P^{(n)}$ à la fréquence ω se réécrit :

$$P^{(n)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) : E(\omega_1) E(\omega_2) \dots E(\omega_n) \quad (A.9)$$

L'interprétation physique de l'expression (A.9) est la suivante : quand les charges électriques de la matière sont soumises à des champs électriques intenses, de fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, elles oscillent de manière *anharmonique*, si bien que des dipôles oscillants à des fréquences, *combinaisons linéaires* des ω_i , sont produits. Les mécanismes responsables de cette anharmonicité dépendent de la position des ω_i dans le spectre naturel des fréquences du milieu étudié.

Trois régions peuvent être distinguées dans le spectre des fréquences des *cristaux*, correspondant à trois processus physiques très différents. Il y a tout d'abord, le domaine haute-fréquence ou ultra-violet ($\approx 10^{14}$ - 10^{15} Hz), pour lequel seuls les *électrons* gouvernent la réponse diélectrique du solide. Vient ensuite le domaine moyenne fréquence ou infra-rouge ($\approx 10^8$ - 10^{12} Hz), où les déformations oscillantes internes des molécules (vibrations et rotations), c'est à dire les *phonons optiques*, interagissent avec la structure électronique de la molécule. Le moyen d'investigation de choix est alors la diffusion Raman. Finalement, il reste le domaine basse-fréquence ou acoustique (≈ 0 - 10^6 Hz), pour lequel les vibrations du réseau cristallin, c'est à dire les *phonons acoustiques*, peuvent modifier les propriétés électroniques du cristal. Cette interaction phonons acoustiques-électrons peut être étudiée par diffusion Brillouin. La réponse diélectrique du cristal est, en général, relativement constante dans chacune de ces plages de fréquences, sauf aux fréquences de résonances électroniques ou "phoniques", où elle est largement amplifiée. La description physique au voisinage d'une résonance, reste cependant difficile.

Bien que les domaines optiques et "phoniques" puissent être analysés indépendamment l'un de l'autre, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la description unifiée de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption des cristaux, c'est à dire leur réponse optique *linéaire*, est une tâche formidable qui n'a jamais été complètement achevée. Alors que dire des susceptibilités non linéaires ?!. Elles dépendent non seulement de plusieurs fréquences ω_i , mais aussi des combinaisons linéaires intermédiaires des ω_i qui peuvent apparaître pour former ω . Comme nous le verrons aux § V et VI, l'effet SHG et l'effet LEO, sont deux exemples typiques où la dispersion de la susceptibilité non linéaire joue un rôle fondamental.

IV – RELATION AVEC LES HYPER-POLARISABILITES

a) *Les hyper-polarisabilités*

Il est évident que l'origine des polarisations non linéaires macroscopiques observées dans un composé, doit être recherchée dans la polarisation non linéaire de ses constituants microscopiques (que nous considérerons, pour simplifier, comme étant des molécules). On définit alors, de la même façon que pour les susceptibilités, la polarisabilité linéaire α et les hyper-polarisabilités β , γ des molécules. Le moment dipolaire moléculaire μ , induit par le champ appliqué E , étant alors :

$$\mu = \alpha : e + \beta : ee + \gamma : eee + \dots \quad (\text{A.10})$$

où, e est le champ électrique *local* total, c'est à dire le champ appliqué E plus tous ceux générés par les charges (voire les courants) internes du composé.

Les polarisabilités linéaires et non linéaires sont des tenseurs et dépendent bien sûr, des différentes fréquences des champs électriques en jeu. De même que pour les susceptibilités, cette dispersion est introduite entre parenthèses dans leur symbole (ex, $\beta_{ijk}(-\omega, \omega_1, \omega_2)$). Il est à noter que les relations de symétrie ponctuelle cristalline ne s'appliquent évidemment plus. Par contre, la symétrie intrinsèque de la molécule permet de réduire le nombre de composantes tensorielles, et les relations de Kleinman s'appliquent toujours.

La susceptibilité non linéaire macroscopique se déduit alors de la somme¹ sur toutes les molécules, des composantes des hyper-polarisabilités, modifiée par les corrections appropriées du

¹ Si le composé est cristallin, cette sommation doit faire intervenir les symétries du groupe d'espace. Voir à ce sujet, le "papier" très intéressant de Zyss & Oudar (1982).

champ local (les facteurs "de Lorentz", f_{ij}). Par exemple, la susceptibilité du deuxième ordre $\chi^{(2)}_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2)$ s'exprime comme la somme des N contributions moléculaires :

$$\chi^{(2)}_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N \sum_I \sum_J \sum_K f_{Ii} f_{Jj} f_{Kk} \beta_{IJK}(-\omega; \omega_1, \omega_2) \quad (\text{A.11})$$

b) Le problème du champ local

Le champ local e , c'est à dire le champ *effectif*, contient toute l'information physique sur l'environnement (cristallin, liquide ou gazeux) des molécules et peut être très différent du champ appliqué E (voir par exemple, Zangwill & Levine, 1985). Pour les milieux isotropes (gaz et liquides), où les interactions inter-molécules sont relativement faibles, l'évaluation de ces champs locaux se résume à des formules simples, du type facteurs de Lorentz ou d'Onsager, qui ne dépendent que d'une quantité macroscopique, la constante diélectrique (isotrope mais dispersive) du milieu¹. En ce qui concerne les solides cristallins anisotropes, il n'y a pas d'autre solution que de calculer explicitement le champ électrique créé en une molécule par toutes les autres molécules du réseau. Ces "sommations de réseau" sont lourdes à effectuer d'autant plus qu'elles convergent difficilement du fait de la dépendance en $1/r^2$ (en $1/r^3$ pour un champ dipolaire) du champ électrique (demandant l'utilisation de procédés originaux d'accélération de la convergence). Elles sont néanmoins devenues pratique courante (voir par exemple, Dunmur, 1972) et montrent bien que les effets de champ local dans un cristal sont anisotropes et ne peuvent être négligés. Les hyper-susceptibilités sont extrêmement sensibles à l'évaluation de ces corrections de champ local : il suffit, pour la nitro-aniline m-NA par exemple, d'une erreur de 25 % dans les f_{ij} pour que $\chi^{(2)}_{ijk}$ varie de 100 % ! (Oudar & Chemla, 1977)

c) Le calcul quantique des hyper-polarisabilités

Il existe maintenant de nombreux programmes qui calculent les polarisabilités linéaires et non linéaires de petites, voire de larges molécules, à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique. L'idée de base est de considérer l'interaction du champ électrique avec la molécule comme une perturbation $\delta H = -\mu \cdot E$ (approximation dipolaire) du hamiltonien fondamental H_0 . En faisant jouer l'arsenal de la théorie des perturbations dépendantes du temps, on trouve alors que les hyper-polarisabilités s'expriment d'une manière assez compliquée, en fonction des composantes μ_i du moment dipolaire de transition de la molécule entre ses différents états *non perturbés* (fondamental $|0\rangle$)

¹ Dans le cas des liquides, la polarité du solvant peut être d'une très forte influence sur les hyper-polarisabilités β (voir par exemple, Teng & Garito, 1983).

et excités $|e\rangle$, d'énergies E_0, E_e) et les différentes fréquences ω_i des ondes excitatrices et générées. Ainsi, $\beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2)$, par exemple, s'écrit (en dehors de toute absorption):

$$\beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \sum_P \sum_{e,e'} \frac{\langle 0|\mu_i|e\rangle \langle e|\mu_j|e'\rangle \langle e'|\mu_k|0\rangle}{\left(E_e - E_0 - \frac{\hbar}{2\pi}(\omega_1 + \omega_2)\right) \left(E_{e'} - E_0 - \frac{\hbar}{2\pi}\omega_2\right)} \quad (\text{A.12})$$

où P représente toutes les permutations possibles des indices i,j,k.

Tout le problème est d'évaluer l'état fondamental $|0\rangle$ et les états excités $|e\rangle$ de la molécule. L'état $|0\rangle$ est approché assez bien en général, par une fonction de type LCAO-SCF, tandis que la meilleure estimation des états moléculaires excités que l'on sache faire, rentre dans le cadre des méthodes dites d' "interactions de configuration", la plus utilisée étant MECI ("Mono-Excited Configuration Interaction").

La méthode "Sum Over States" (ou "SOS" !) attaque le problème de face, n'hésitant pas à calculer les états excités de la molécule. Mais devant la difficulté de l'entreprise, elle est obligée cependant de faire quelques concessions dans le calcul de certaines intégrales, introduisant alors des paramètres semi-empiriques, issus des spectres de photo-émission et d'absorption de molécules de référence (voir par exemple, Lalama & Garito, 1979). Elle reste néanmoins la méthode la plus exacte et la plus appropriée, pour le calcul des hyper-polarisabilités, permettant entre autre, d'étudier leur dispersion (Teng & Garito, 1983).

L'autre méthode la plus utilisée pour calculer les hyper-polarisabilités est la méthode dite "du champ fini". Elle évite le calcul des états excités en ramenant le problème à celui du calcul de l'état fondamental perturbé (par un champ statique) de la molécule. L'énergie de l'état fondamental perturbé de la molécule, W, s'écrit alors sous la forme :

$$W = W_0 - \mu_0 E - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \beta_{ijk} E_i E_j E_k + \dots$$

où W_0 est l'énergie de la molécule non perturbée, μ_0 étant son moment permanent.

Les α , β statiques et autres hyper-polarisabilités, se déduisent alors directement par différentiation¹ de W par rapport aux différentes composantes du champ :

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{E=0} \quad \text{et} \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 W}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0}$$

¹ Ces dérivées se calculent soit numériquement, soit plus précisément et élégamment, de manière analytique (voir par exemple, Hurst *et al.*, 1988).

Le problème est donc de calculer l'énergie W , c'est à dire de déterminer la fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental perturbé. Encore une fois, la méthode bien rodée, LCAO-SCF, est appropriée, où on aura bien fait attention d'introduire la perturbation dans le hamiltonien à un électron intervenant dans l'équation Hartree-Fock¹. On entre ensuite dans le vaste chapitre des méthodes *ab initio* (type CPHF) *versus* les méthodes *semi-empiriques* (type INDO, CNDO, PPP), suivant que l'on calcule toutes ou une partie des intégrales à un ou deux électrons. Nous voulons simplement préciser que, dans le cas du calcul des polarisabilités linéaire et non linéaires, le choix de la forme des orbitales atomiques de base devient un paramètre critique, surtout quand la molécule étudiée possède des électrons π très délocalisés. L'introduction de fonctions *diffuses* pour décrire la densité électronique loin du noyau atomique ainsi que des fonctions de *polarisation*, devient indispensable. Le temps de calcul et la place mémoire nécessaire pour stocker les intégrales deviennent alors énormes. La solution de ces problèmes d'ordre pratique passe alors par le recours aux super-ordinateurs et à la programmation parallèle.

Pour obtenir des hyper-polarisabilités encore plus fiables, il devient nécessaire d'introduire les corrélations entre électrons, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle Hartree-Fock. D'autre part, l'influence du changement de la géométrie (induit par le champ) sur les hyper-polarisabilités a toujours été négligée, bien que d'après des calculs sur des petites molécules (CO, HCN, H₂O), elle y contribuerait de façon très significative (Pandey & Santry, 1980 ; Velders & Feil, 1990 ; Gillet *et al.*, 1990). Enfin, les hyper-polarisabilités sont toujours calculées en supposant la molécule sans interaction avec son environnement local. Or celui-ci n'est *a priori* pas sans influence sur elles. Par exemple, Teng et Garito (1983) signalent que le β_x du p-NA en phase liquide varie du simple au quintuple suivant qu'un solvant apolaire ou polaire est utilisé, mettant en évidence l'importance des interactions dipôle-dipôle entre molécules. Dans le même ordre d'idées, Zyss et Berthier (1982) ont calculé que le β_{zzz} de l'urée en phase cristalline, était augmenté de presque 50 % si les liaisons hydrogènes avec ses six molécules voisines étaient prises en compte. Il ne semble pas impossible que, dans un proche futur, l'étude des effets de champ local sur les polarisabilités puisse aussi être envisagée dans un calcul quantique de perturbation ...

¹ Alors que dans la méthode "Sum Over States", c'est le hamiltonien *non perturbé* qui est utilisé.

V - LA GENERATION DE DEUXIEME HARMONIQUE

a) Définition

Comme nous l'avons déjà vu au § III, l'effet SHG correspond à une polarisation du deuxième ordre $P^{(2)}$ induite dans le milieu étudié¹, par deux² lasers de même fréquence *optique*, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_{opt}$, $P^{(2)}$ étant alors à la fréquence double $\omega = 2\omega_{opt}$:

$$P^{(2)}(2\omega_{opt}) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega_{opt}; \omega_{opt}, \omega_{opt}) : E(\omega_{opt}) E(\omega_{opt}) \quad (A.13)$$

Il est coutume de remplacer³ les $\chi^{(2)}_{ijk}$ par d_{ijk} (à ne pas confondre avec les éléments du tenseur piézo-électrique). Les d_{ijk} satisfont les symétries ponctuelles du cristal⁴. En particulier, ils s'annulent tous dans un cristal centro-symétrique (ou dans un milieu possédant un centre d'inversion comme un liquide). L'effet SHG fait d'ailleurs partie des tests pour déterminer l'acentricité d'un cristal (qu'il soit sous forme de poudre ou monocristallin). A ces contraintes de symétrie viennent s'ajouter les relations dites "de Kleinman" (Kleinman, 1962), à savoir que $d_{ijk} \approx d_{jik}$, qui sont valables uniquement si les susceptibilités d_{ijk} sont issues de transitions électroniques (non résonantes).

b) Accord de phase et longueur de cohérence

Un des problèmes les plus importants pour l'utilisation pratique et efficace de l'effet SHG est le fameux *accord de phase*. Sans rentrer dans la résolution fastidieuse d'équations de propagation couplées, nous allons cependant donner les résultats essentiels en insistant sur leur interprétation physique.

L'idée de l'accord de phase est reliée à celle d'*émission cohérente*. Le processus fondamental responsable des effets optiques non linéaires est l'oscillation anharmonique des nombreux dipôles générés dans la matière, qui, dans le cas particulier de l'effet SHG, réémettent tous à la fréquence

¹ Milieu que nous supposerons cristallin en général, bien que la plupart des résultats s'appliquent à des solides non cristallins, voire des liquides.

² Comme nous l'avons vu au § III, l'effet SHG peut aussi être obtenu avec un seul laser, de fréquence ω_0 . C'est d'ailleurs plutôt cette méthode qui est utilisée en pratique. La polarisation du deuxième ordre s'écrit alors formellement exactement comme (A.13). Cependant, nous préférons ici, pour des raisons pédagogiques, utiliser la méthode à deux lasers.

³ Attention au facteur 2: $\chi_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = 2 d_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2)$!

⁴ On peut montrer que $d_{ijk} = d_{ikj}$, de la même façon que pour le tenseur piézo-électrique. Le nombre maximum de d_{ijk} indépendants est donc de 18. Il est alors plus approprié d'utiliser la notation contractée matricielle, $[d_{IJ}]$, où $I=1,3$ et $J=1,6$ (voir chapitre III). Les tables donnant les éléments d_{IJ} non nuls pour chaque classe cristalline sont exactement les mêmes que celles du tenseur piézo-électrique. La ressemblance avec la piézo-électricité s'arrête cependant ici, la polarisation "piézo-électrique" étant induite, de façon *linéaire*, par une contrainte *mécanique*.

double de celle qui les excite. Le champ total $E(2\omega, \mathbf{R})$ émis par le milieu non linéaire en un point éloigné \mathbf{R} , résulte de l'interférence en \mathbf{R} des champs $e_i(2\omega, \mathbf{R})$ émis par tous les dipôles. Or *a priori*, ces champs $e_i(2\omega, \mathbf{R})$ n'ont aucune raison d'être en phase. Tout d'abord, la distance entre les dipôles émetteurs et le point d'observation \mathbf{R} varie d'un dipôle à l'autre. D'autre part, du fait de la dépendance spatiale des ondes ω incidentes, chacun des dipôles est excité à un instant différent. L'onde 2ω émise a donc de forte chance d'être *incohérente*, son intensité $I_{2\omega}$ étant alors proportionnelle au nombre d'émetteurs N . C'est seulement dans des conditions bien particulières, que cette émission devient *cohérente*, le gain d'intensité étant alors formidable : $I_{2\omega} \approx N^2$. (Nous ne faisons que redécrire un processus déjà bien connu en diffraction X, où les "conditions bien particulières" ne sont rien d'autre que les conditions de Bragg...).

Quelles sont donc ces "conditions particulières" si intéressantes ? Pour répondre, il faut calculer explicitement $I_{2\omega}$. On montre alors que

$$I_{2\omega} \approx I_{\omega} \left(\frac{\sin(L \Delta k/2)}{L \Delta k/2} \right)^2 \quad (\text{A.14})$$

où, L est l'épaisseur de l'échantillon (ou *longueur d'interaction*), traversée par la radiation ω d'intensité I_{ω} , et

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} \quad (\text{A.15})$$

$k(\omega)$ et $k(2\omega)$ étant les vecteurs d'ondes des ondes ω et 2ω respectivement.

On retrouve bien dans (A.14), les deux sources de déphasage : la répartition spatiale des dipôles, dans la largeur¹ de l'échantillon L , et la dépendance spatiale de l'onde incidente ω , dans son vecteur d'onde k_{ω} .

La fonction $I_{2\omega}$ possède la forme oscillante périodique caractéristique du "sinus carré cardinal". Les opticiens non linéaires préfèrent parler des *franges de Maker*, Maker (1962) étant le premier à avoir prédit les variations périodiques de l'intensité $I_{2\omega}$ en fonction de l'épaisseur L de l'échantillon.

$I_{2\omega}$ est maximale pour $\Delta k = 0$, soit $k_{2\omega} = 2k_{\omega}$, ou ce qui revient au même (puisque $k_{\omega} = n_{\omega} \omega/c$), $n_{2\omega} = n_{\omega}$, $n_{2\omega}$ et n_{ω} étant les indices de réfraction de l'onde 2ω et ω respectivement. C'est la fameuse *condition d'accord de phase* : qui n'est donc rien d'autre qu'un accord d'indices de réfraction entre l'onde incidente ω et son harmonique 2ω . On comprend alors mieux l'effet potentiel destructeur de la dispersion du matériau sur l'intensité de l'harmonique. S'il n'y a pas de dispersion, c'est à dire que $n_{2\omega} = n_{\omega}$, alors on montre que $I_{2\omega}$ augmente avec le carré de la largeur L de l'échantillon. Par

¹ Les autres dimensions de l'échantillon n'interviennent pas car on se place dans l'approximation dite *colinéaire*, dans laquelle les ondes ω et 2ω sont supposées se propager dans la même direction, c'est à dire celle de l'épaisseur.

contre, s'il y a dispersion, la valeur maximale que peut atteindre $I_{2\omega}$ est celle obtenue pour un matériau d'une largeur caractéristique ou *longueur de cohérence* L_c , ou un de ses multiples impairs, telle que (en posant $\sin(L \Delta k / 2) = 1$ dans (A.14)) :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\pi c}{\omega} \frac{1}{n_{2\omega} - n_\omega} \quad (\text{A.16})$$

Pour les cristaux organiques et $\omega \approx \omega_{\text{optique}}$, $L_c \approx 1-10 \mu\text{m}$.

c) Techniques expérimentales d'accord de phase

Le premier problème est de réaliser l'accord de phase, c'est à dire l'accord des indices. Pour le cas des solides cristallins anisotropes, il existe une technique qui utilise leur *biréfringence* naturelle. L'idée est simple mais ingénieuse. Dans un cristal "SHG non linéaire" irradié par une onde ω , quatre ondes se propagent : les deux ondes ω ordinaire et extraordinaire ainsi que les deux ondes 2ω , ordinaire et extraordinaire elles aussi. Or comme l'indice de réfraction des ondes extraordinaires varie en fonction de la direction de l'onde ω incidente, il existe *a priori* une direction incidente pour laquelle $n^o_\omega = n^e_{2\omega}$.

La méthode précédente est élégante mais malheureusement pas toujours applicable, dépendant des orientations respectives des ellipsoïdes, ω et 2ω , des indices du cristal considéré. C'est le cas pour MNA, où la grande dispersion du cristal empêche l'existence de LA direction d'accord d'indices (voir chapitre II). Dans ces cas là, on peut montrer (Chemla & Zyss, 1987, pp 159-182) que la dispersion peut être annulée en jouant sur l'épaisseur de l'échantillon dans une structure de guide d'onde. Bien que la preuve soit assez délicate, les ingrédients physiques restent toujours les mêmes : l'accord de phase est obtenu en jouant à la fois sur la répartition spatiale des dipôles émetteurs à 2ω (l'épaisseur de l'échantillon) et la dispersion spatiale du champ électrique incident (très loin d'être celui d'une onde plane dans un guide d'onde !). L'intérêt principal de cette méthode est qu'il suffit de posséder un film mince de l'ordre de quelques microns pour obtenir un effet SHG utilisable.

d) "Walk-off angle"

On trouve aussi souvent dans la littérature, la notion importante de "walk-off angle" ρ . Elle est liée à la sensibilité de l'accord de phase avec la direction de l'onde ω incidente (ou en géométrie laser fixe, à l'orientation de l'échantillon). En diffraction X, on parlerait de la largeur de la tache de Bragg. ρ donne une idée de l'angle d'acceptance $\Delta\theta_{\text{ext}}$ au delà duquel l'accord de phase disparaît. $\Delta\theta_{\text{ext}}$ est donné par

$$\Delta\theta_{\text{ext}} = \frac{\lambda}{2L\rho} \quad \text{avec} \quad \rho = \tan^{-1} \left(\frac{1}{n_\lambda} \frac{d n_\lambda}{d \theta} \right) \quad (\text{A.17})$$

où, λ , n_λ et θ sont la longueur d'onde, l'indice de réfraction et l'angle d'incidence de l'onde incidente, et L est l'épaisseur du cristal.

ρ est typiquement de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} rad, si bien que pour des cristaux de quelques mm d'épaisseur, $\Delta\theta_{\text{ext}} \approx 10^{-2}$ rad, ce qui montre que l'accord de phase est très sensible à l'orientation de l'échantillon et même de la divergence du faisceau laser incident, qui est du même ordre de grandeur. Il se peut quelques fois que $\rho \approx 0$. On se trouve alors dans le cas extrêmement intéressant où l'angle d'acceptance devient très large, ou *non critique*.

e) La mesure des d_{ijk} et des β_{ijk}

La méthode la plus utilisée pour déterminer les différents coefficients non linéaires d_{ijk} reste celle des franges de Maker en incidence normale (Jerphagnon & Kurtz, 1970). Pour une polarisation particulière de l'onde incidente ω , il est possible d'isoler les contributions respectives des d_{ijk} à l'intensité $I_{2\omega}$. Ensuite, les franges de Maker sont mesurées, le faisceau laser ω frappant l'échantillon perpendiculairement à sa surface plane. Donc *a priori* il n'y a pas accord de phase. La longueur de cohérence de l'échantillon peut être déduite très précisément de la position des minima des franges, tandis que l'équation de l'enveloppe de ces franges peut être "fittée" aussi avec grande précision à partir de la position des maxima. De ces deux données, et de la version détaillée de (A.14), le coefficient d_{ijk} est obtenu avec une précision de 5 %.

L'autre technique expérimentale importante qu'il convient de mentionner est l'*EFISH*, ou "Electric Field Induced Second Harmonic (Generation)". Elle est utilisée quand la phase du composé étudié est centro-symétrique (cristal, liquide ou gaz), et donc ne permet pas la génération de deuxième harmonique. Malgré tout, les molécules (atomes ou ions) du composé peuvent posséder des hyperpolarisabilités β_{ijk} importantes, qu'il serait intéressant de mesurer (pour comparer à des calculs théoriques ou guider l'ingénierie chimique moléculaire des composés non linéaires). L'idée est de rompre la centro-symétrie en orientant les molécules du cristal, gaz ou liquide, par un champ électrique. Il suffit alors d'effectuer une mesure des franges de Maker pour déterminer les hypersusceptibilités $\chi^{(2)}_{ijk}$. Ensuite, en appliquant les corrections de champ local (qui sont beaucoup plus faciles à estimer dans les gaz et liquides que dans les cristaux), il est possible de remonter aux β_{ijk} . Bien que le principe soit simple, la réalisation pratique et l'interprétation des données, demandent beaucoup de soin (voir par exemple, Chemla & Zyss, 1987, pp 51-54).

VI - L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE LINEAIRE

a) Définition

L'effet LEO est une collection de phénomènes qui résulte en un changement des indices de réfraction d'une onde optique dans un milieu cristallin, proportionnel au champ électrique appliqué.

De la même façon que l'effet SHG, l'effet LEO ou effet Pockel, est un cas particulier de "three-waves mixing", où l'un des champs, $\mathbf{E}(\omega_1 = \omega_{\text{opt}})$, est dans le domaine *optique*, tandis que le deuxième, $\mathbf{E}(\omega_2 = \omega_{\text{bf}} \ll \omega_{\text{opt}})$, est dans la gamme *basse-fréquence*¹ (voir § III), la polarisation induite étant alors à la même fréquence optique $\omega = \omega_{\text{opt}} + \omega_{\text{bf}} = \omega_{\text{opt}}$:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{opt}}) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}}) : \mathbf{E}(\omega_{\text{opt}}) \mathbf{E}(\omega_{\text{bf}}) \quad (\text{A.18})$$

Si l'on inclut la polarisation linéaire $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_{\text{opt}})$, la polarisation totale $\mathbf{P}(\omega_{\text{opt}})$, devient alors,

$$\mathbf{P}(\omega_{\text{opt}}) = \epsilon_0 \chi(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}) : \mathbf{E}(\omega_{\text{opt}})$$

avec,

$$\chi(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}) = \chi^{(1)}(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}) + \chi^{(2)}(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}}) : \mathbf{E}(\omega_{\text{bf}})$$

Introduisant le tenseur diélectrique (optique) $\kappa = \mathbf{I} + \chi$ (\mathbf{I} étant la matrice unité) l'effet LEO peut alors être interprété comme une variation $\Delta\kappa$ du tenseur diélectrique, linéaire avec le champ électrique statique appliqué :

$$\Delta\kappa = \Delta\chi = \chi^{(2)}(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}}) : \mathbf{E}(\omega_{\text{bf}})$$

Mais, il est plus commode de définir l'effet LEO comme *la variation* $\Delta\mathbf{B}$ (à la fréquence ω_{opt} !) *de l'imperméabilité diélectrique relative*, $\mathbf{B} = \kappa^{-1}$:

$$\Delta B_{ij} = (\Delta \kappa^{-1})_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k(\omega_{\text{bf}}) \quad (\text{A.19})$$

¹ Le cas des basses fréquences est celui qui nous intéresse plus particulièrement, le champ que nous appliquons à MNA étant quasi-statique. Mais cela n'empêche pas de généraliser l'effet LEO aux moyennes fréquences (voir par exemple, Wemple & Didomenico, 1972).

les r_{ijk} étant les éléments du tenseur (de rang 3) *électro-optique (linéaire)* r . Les r_{ijk} sont symétriques en ij , si bien qu'il est de coutume d'utiliser la notation contractée habituelle¹, r_{IJ} , $I=1,6$ et $J=k=1,3$. Ils sont aussi soumis aux contraintes des symétries ponctuelles du cristal. En particulier, l'effet LEO est impossible dans un cristal centro-symétrique.

b) La déformation de l'indicatrice principale

L'intérêt de définir l'effet LEO en fonction de ΔB au lieu de $\Delta \kappa$, est d'en permettre une interprétation directe en termes de la déformation de l'ellipsoïde des indices, et donc *d'un changement des indices de réfraction* du cristal.

L'indicatrice d'un cristal s'exprime simplement dans son système d'axes principaux (axes diélectriques) comme,

$$\sum_{i=1}^3 B_{ii} X_i^2 = \sum_{i=1}^3 \frac{X_i^2}{n_i^2} = 1 \quad (\text{A.20})$$

où les n_i sont les indices de réfraction principaux du cristal, c'est à dire les longueurs des demi-axes (principaux) de l'ellipsoïde des indices.

Sous l'effet du champ, les B_{ij} sont modifiés par ΔB_{ij} suivant (A.19). L'indicatrice devient alors :

$$\sum_i \sum_j (B_{ij} + \Delta B_{ij}) X_i X_j = \sum_i \left(\frac{1}{n_i^2} + \sum_k r_{iik} E_k(\omega_{bf}) \right) X_i^2 + 2 \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_k r_{ijk} E_k(\omega_{bf}) X_i X_j = 1 \quad (\text{A.21})$$

Les termes en r_{iik} modifient simplement la longueur (c'est à dire les indices de réfractons) des axes diélectriques. Par contre, les termes "croisés" r_{ijk} ($i \neq j$), influencent à la fois les indices et la direction des axes diélectriques. On peut néanmoins montrer, que la modification des indices par ces termes "croisés" est du deuxième ordre par rapport à celle engendrée par les termes "diagonaux" r_{iik} . Dans ces conditions, il est facile de montrer² que la variation Δn_i de l'indice n_i est directement proportionnelle aux r_{ijk}

$$\Delta n_i \approx -\frac{1}{2} n_i^3 \Delta B_{ii} = -\frac{1}{2} n_i^3 \sum_{k=1}^3 r_{iik} E_k(\omega_{bf}) \quad (\text{A.22})$$

¹ Attention aux facteurs 2 ! $r_{IJ} = r_{ijk}$ pour $I > 3$, et non pas $r_{IJ} = 2r_{ijk}$, contrairement au cas des tenseurs piézo-électrique et SHG.

² En faisant l'hypothèse supplémentaire, mais toujours vérifiée en pratique, que $\Delta n_i \ll n_i$.

La rotation des axes diélectrique n'est pas simple à exprimer dans le cas général, mais nous donnons un exemple ci-dessous pour un cas particulier. Pour des valeurs courantes de l'ordre, de l'unité pour les indices de réfraction, de 10^{-11} m/V pour les r_{ijk} , de 10^7 V/m pour le champ électrique appliqué, Δn est de l'ordre 10^{-6} , les rotations des axes diélectriques étant de 10^{-3}° !

c) L'effet LEO primaire versus l'effet LEO secondaire

Comme nous l'avons vu au § III, la réponse non linéaire diélectrique optique, dépend des fréquences des différents champs électriques en jeu. Ceci s'applique à la susceptibilité LEO, $\chi^{(2)}(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}})$ et donc au tenseur électro-optique r , qu'il faudrait en toute rigueur écrire, $r(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}})$.

Le champ optique $E(\omega_{\text{opt}})$ modifie les indices de réfraction du cristal en interagissant (de façon non linéaire) directement avec la structure électronique. C'est l'effet LEO *direct* ou *primaire*, représenté par le tenseur $r^{\text{électrons}}$. L'effet du champ basse-fréquence $E(\omega_{\text{bf}})$ sur les indices de réfraction est plus subtil. Il se fait en deux étapes : (1) $E(\omega_{\text{bf}})$ modifie les vibrations intrinsèques du réseau cristallin (les phonons acoustiques), qui (2) par l'intermédiaire du couplage phonons (acoustiques)-électrons modifient à leur tour la réponse électronique des molécules au champ optique $E(\omega_{\text{opt}})$. En termes macroscopiques, le champ $E(\omega_{\text{bf}})$ induit une modification des déformations élastiques du réseau cristallin (étape 1) via l'*effet piézo-électrique inverse* (cf. la présente thèse !), qui engendre un changement des indices (étape 2) via l'*effet élasto-optique*¹. On parle alors d'effet LEO *indirect* ou *secondaire*, représenté par le tenseur r^{phonons} . L'effet LEO total est alors la somme² des effets primaires et secondaires :

$$r(-\omega_{\text{opt}}; \omega_{\text{opt}}, \omega_{\text{bf}}) = r^{\text{électrons}} + r^{\text{phonons}} \quad (\text{A.23})$$

En pratique, dans un cristal libre de se déformer ("stress-free"), les deux contributions peuvent être du même ordre de grandeur, voire de signe contraire. Par contre, si on empêche le cristal de se déformer ("strain-free" or "clamped"), $r^{\text{phonons}} \approx 0$, et l'effet LEO devient purement d'origine électronique. Chacune des contributions peut être aussi mesurée individuellement, au moyen de techniques spécifiques : l'effet SHG pour $r^{\text{électrons}}$, la diffusion Raman et la diffusion Brillouin, pour la partie phonons (optiques et acoustiques, respectivement), si bien que (A.23) s'écrit aussi bien :

$$r = r^{\text{"stress-free"}} = r^{\text{SHG}} (+ r^{\text{Raman}}) + r^{\text{Brillouin}} \quad (\text{A.24})$$

¹ L'effet élasto-optique (ou *photo-élastique*, ou *piézo-optique*) aussi bien que les effets LEO, SHG et piézo-électrique, sont très bien décrits dans l'excellent livre de Nelson (1979).

² Dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

d) *Effet LEO et effet SHG*

La polarisation non linéaire $P^{(2)}$ à la fréquence ω_{opt} induite par effet LEO, est gouvernée par la susceptibilité LEO, χ^{LEO} , définie par (A.18). Or, la quantité expérimentalement accessible est le tenseur LEO r , défini par (A.19). On montre¹ que la relation entre χ^{LEO} et r est

$$\chi_{ijk}^{LEO} [\omega_{opt}] = \chi_{ijk} (-\omega_{opt}; \omega_{opt}, \omega_{bf}) = -\frac{1}{2} n_i^2 (\omega_{opt}) n_j^2 (\omega_{bf}) r_{ijk} (-\omega_{opt}; \omega_{opt}, \omega_{bf}) \quad (A.25)$$

Au vu de (A.23), χ^{LEO} peut se décomposer en une partie électronique et une partie "phonique" :

$$\chi_{ijk}^{LEO} [\omega_{opt}] = \chi_{ijk}^{LEO, \text{électrons}} + \chi_{ijk}^{LEO, \text{phonons}} \quad (A.26)$$

D'autre part, supposons que nous connaissons la susceptibilité SHG, χ^{SHG} , induisant une polarisation $P^{(2)}$ à la même fréquence $\omega_{opt} (=2\omega'_{opt})$ (voir (A.13)) :

$$\chi_{ijk}^{SHG} [\omega_{opt}] = \chi_{ijk}^{(2)} (-\omega_{opt}; \omega'_{opt}, \omega'_{opt}) = 2 d_{ijk} (-\omega_{opt}; \omega'_{opt}, \omega'_{opt}) \quad (A.27)$$

χ^{SHG} est d'origine purement électronique et s'identifie donc à la partie électronique de χ^{LEO} :

$$\chi_{ijk}^{SHG} (-\omega_{opt} = -2\omega'_{opt}; \omega'_{opt}, \omega'_{opt}) = \chi_{ijk}^{LEO, \text{électrons}} (-\omega_{opt}; \omega_{opt}, \omega_{bf}) \quad (A.28)$$

L'une des conséquences importantes de (A.28), est que si les mesures expérimentales de χ^{LEO} et χ^{SHG} donnent la même valeur, alors on peut dire que l'effet LEO est essentiellement d'origine électronique (effet primaire). Par contre, s'il n'y a pas égalité, il est toujours possible de déduire la partie électronique de r , grâce à (issue de (A.25) et (A.27))² :

$$r_{ijk}^{\text{électrons}} (-\omega_{opt}; \omega_{opt}, \omega_{bf}) = -4 \frac{d_{ijk} (-\omega_{opt}; \omega'_{opt}, \omega'_{opt})}{n_i^2 (\omega_{opt}) n_j^2 (\omega_{bf})} \quad (A.29)$$

qui n'est rien d'autre que le r SHG de (A.24).

¹ Voir par exemple, pp 56-59, du livre de Kaminow (1974).

² La relation (III.29) n'est en toute rigueur, qu'une approximation, où l'effet des champs locaux et de la dispersion ont été négligés (pour une formule plus exacte, voir par exemple, Sigelle & Hierle, 1981).

e) *Techniques de mesures des r_{ijk}*

La détermination expérimentale des coefficient LEO est contrôlée par la formule (A.22) qui est à la base de la méthode de "birefringent phase-retardation". Prenons un exemple typique pour donner l'idée générale de la méthode. Supposons qu'un champ électrique basse-fréquence est appliqué suivant l'axe diélectrique X_1 d'un cristal électro-optique. L'indicatrice va se déformer, son équation, dans les axes diélectriques *non déformés*, s'écrivant alors (voir (A.21)) :

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + r_{11} E_1\right) X_1^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + r_{21} E_1\right) X_2^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + r_{31} E_1\right) X_3^2 + 2 r_{51} E_1 X_1 X_3 = 1 \quad (\text{A.30})$$

où, nous avons utilisé la notation contractée des r_{ijk} et supposé que r_{61} et r_{41} était nuls par symétrie (c'est le cas de MNA par exemple).

Supposons maintenant que le faisceau laser incident se propage suivant la direction X_2 , et possède une polarisation linéaire dans le plan (X_1, X_3) à 45° des axes X_1, X_3 . A l'intérieur du cristal, l'onde incidente se sépare en deux ondes de même amplitude, l'une polarisée suivant X_1 , l'autre suivant X_3 qui se propagent dans le cristal avec des vitesses (de phase) différentes, du fait à la fois, de la biréfringence naturelle $\Delta n_{\text{naturelle}} = n_1 - n_3$ du cristal et de la biréfringence *induite* par le champ électrique, $\Delta n_{\text{induite}} = \Delta n_1 - \Delta n_3$. A la sortie du cristal, les deux composantes seront donc déphasées de

$$\Gamma = 2\pi \frac{L}{\lambda} (\Delta n_{\text{naturelle}} - \Delta n_{\text{induite}}) = \Gamma_{\text{naturelle}} + \Gamma_{\text{induite}} \quad (\text{A.31})$$

où L est l'épaisseur du cristal traversée par le faisceau laser.

Le faisceau émergent du cristal est donc en général polarisé elliptiquement. Un polariseur placé à la sortie permet de sélectionner les composantes de polarisation parallèle (d'intensité $I_{//}$) et perpendiculaire (d'intensité I_{\perp}) à la polarisation incidente (d'intensité I_0). On montre alors que :

$$\frac{I_{//}}{I_0} = \cos^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad \text{et} \quad \frac{I_{\perp}}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad (\text{A.32})$$

De (A.32) et avec l'aide de techniques expérimentales sophistiquées (Sigelle & Hierle, 1980), il est alors possible de séparer et mesurer $\Gamma_{\text{naturelle}}$ et Γ_{induite} .

Il reste maintenant à exprimer Γ en fonction des r_{ijk} . Dans notre exemple particulier, les indices de réfraction que "voit" chacune des ondes " X_1 polarisée" et " X_3 polarisée", sont déterminés

par la section elliptique de l'indicatrice dans le plan (X_1, X_3) , d'équation :

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + r_{11} E_1\right) X_1^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + r_{31} E_1\right) X_3^2 + 2 r_{51} E_1 X_1 X_3 = 1 \quad (\text{A.33})$$

Les changements d'indices Δn_1 et Δn_3 sont donnés en appliquant (A.22) à notre cas particulier. Nous obtenons alors facilement le déphasage induit par le champ électrique :

$$\Delta\Gamma = \pi \frac{L}{\lambda} (n_1^3 r_{11} - n_3^3 r_{31}) E_1(\omega_{bf}) \quad (\text{A.34})$$

En mesurant $\Delta\Gamma$ pour plusieurs valeurs du champ E_1 , on trouve donc une droite de pente proportionnelle à $n_1^3 r_{11} - n_3^3 r_{31}$. Répétant l'expérience pour différentes directions du champ $E(\omega_{bf})$ et différentes polarisations $E(\omega_{opt})$ du faisceau laser, les r_{ij} sont déterminés individuellement.

Bien que l'effet soit en général négligé¹, les axes diélectriques peuvent tourner sous l'effet du champ (voir § c). Dans notre cas particulier, cette rotation (d'un angle α) est pilotée par la composante r_{51} et il est facile de montrer que :

$$\tan 2\alpha = \frac{2 r_{51} E_1(\omega_{bf})}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2}} \quad (\text{A.35})$$

¹ Sous le mauvais prétexte que la rotation des axes diélectriques est très petite. Pourtant les Δn_i sont encore plus petits ...!

ANNEXE B

Articles parus ou en cours de parution

I - Mesure à l'aide du rayonnement synchrotron de faibles modulations structurales dans les conducteurs organiques : TTF-TCNQ

page

- *Synchrotron-Radiation Study of the Five-Dimensional Modulated Phase of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) at 15 K*

Physical Review Letters (1987). **59**, 1695-1697

160

II - Réponse de MNA à un champ électrique

- *The influence of an external electric field on the X-ray scattering of 2 Methyl-4 Nitroaniline, an organic crystal with non linear optical properties*

Acta Crystallographica (1989). **A45**, FC25-FC28

164

- *The first measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by X-ray method : the non linear optical crystal MNA*

Soumis à Physical Review B, 1990

169

- *Systematic study of the effect of an electric field on the X-ray scattering intensity of organic crystals*

"American Crystallographic Association Meeting" de New Orleans, 1990.

192

- *The calculation of the charge density response to a static electric field in MNA*

Abstract de l'"International Union of Crystallography Meeting" de Bordeaux 1990.

Sera publié dans Acta Crystallographica (1990). **A46**

194

***" Synchrotron-Radiation Study of the Five-Dimensional
Modulated Phase of Tetrathiafulvalene-
Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) at 15 K "***

Physical Review Letters (1987). 59, 1695-1697

Synchrotron-Radiation Study of the Five-Dimensional Modulated Phase of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) at 15 K

Philip Coppens, Vaclav Petricek,^(a) Demi Levendis, Finn K. Larsen,^(b) Antoine Paturle, Gao Yan, and Alan D. LeGrand

Chemistry Department, State University of New York at Buffalo, Buffalo, New York 14214

(Received 8 June 1987)

The $2k_F$ modulated structure of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) at 15 K has been analyzed by use of a set of satellite intensities collected at the National Synchrotron Light Source. The analysis in the five-dimensional superspace group $P:P2_1/c:cm$ shows the largest modulation to be a slip of the TTF molecules with an amplitude of about 0.02 Å, in the direction of the long molecular axis of the molecule. The TCNQ translational modulations are similar, but of much smaller magnitude. Rotations about the long molecular axes of both types of molecules are also observed.

PACS numbers: 61.65.+d, 64.70.Kb, 71.30.+h

It is well known that the one-dimensional conductor tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) undergoes a Peierls transition at 53 K and further transformations at 49 and 38 K.^{1,2} Though the modulation vectors have been determined with both x-ray- and neutron-scattering techniques and the average structure is known at 45 K, no direct measurements of the molecular displacements have been reported. Magnetic-susceptibility measurements suggest that the 53-K transition involves only the TCNQ stacks, while at 49 K the TTF molecules also undergo displacement.³

Diffuse scattering patterns give evidence for both $2k_F$ and $4k_F$ lattice distortions. Since $2k_F$ scattering was not found for the $0k0$ reflections, while the $4k_F$ scattering was absent for $00l$, it was concluded that the former is mainly transverse to the molecular stacks and the latter mainly longitudinal.^{2,4} However, weak $2k_F$ scattering has also been observed for the $00l$ reflections.

The scarcity of experimental information is due to the weakness of the satellite intensities which are typically not more than 10^{-4} times the intensities of the main reflections.⁵ With the use of high-intensity synchrotron radiation it is possible, however, to measure at least the first-order satellites with adequate counting statistics.

With the State University of New York (SUNY) X21 beam line at the National Synchrotron Light Source we have measured a total of 1342 reflections, including 1154 satellite reflections with $\sin\theta/\lambda$ in the range of 0.2–0.5 Å⁻¹, using a crystal with dimensions 2.40×0.96×0.52 mm³, mounted in a Displex cryostat. Satellite intensities on an absolute scale were obtained by scaling each of the satellite intensities with the ratio of the main reflection F^2 value calculated with the parameters of the 45-K

structure determination⁶ and the measured intensity of the main reflection. Since the orientation of the crystal is almost the same during the measurement of a main reflection and its associated satellite reflections, and the 45-K data have been absorption corrected, this procedure implies an absorption correction of the synchrotron intensities. After averaging over symmetry-equivalent reflections, and elimination of reflections affected by instrumental instabilities and a number of reflections for which the corresponding main reflection had not been measured, 137 unique satellite intensities with $F^2 > 3\sigma(F^2)$ were obtained which were used as input to the least-squares refinement. No second-order satellites were observed in this study. Though these reflections are even weaker than the first-order satellites, they should be accessible in future experiments if sufficient beam time is available.

The symmetry of the three phases of TTF-TCNQ has been discussed by Bak and Janssen.⁷ The five-dimensional superspace group $P:P2_1/c:cm$, which is in agreement with all observed absences, was selected for the analysis. Equations for the displacements of symmetry-related atoms in the five-dimensional case were developed and will be given elsewhere. They are incorporated in a new computer program, JANAS. We assumed as in our previous work⁸ that the molecules are displaced by the modulation wave as rigid bodies. This assumption has proven successful in a number of other modulated molecular crystals,⁹ and greatly reduces the number of parameters to be determined. The centrosymmetric site symmetry of the TTF and TCNQ molecules allows only 24 independent parameters describing the harmonic rigid-body displacements:

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \sum_{k=1}^2 \{ \mathbf{V}_\alpha^k \sin(2\pi \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{r}_\alpha) + [\mathbf{W}_\alpha^k \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha)] \cos(2\pi \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{r}_\alpha) \},$$

where \mathbf{u}_i is the displacement of the i th atom, $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ are modulation vectors related by a twofold axis, $\mathbf{V}_\alpha, \mathbf{W}_\alpha$ are translational and rotational molecular displacements ($\alpha = 1, 2$ refer to the TTF and TCNQ molecules, respectively), and $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha$

TABLE I. Translational and rotational displacement vectors of TTF and TCNQ molecules.

	Phase	Magnitude	Direction cosines with					<i>M</i>	<i>N</i>
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>L</i> ^a			
TTF									
Translations (Å)									
<i>q</i> ₁	0°	0.0074(9)	-0.06(8)	0.26(9)	0.96(11)	-0.98(12)	0.09(7)	0.16(12)	
<i>q</i> ₂	0°	0.0191(8)	-0.07(3)	-0.55(2)	0.83(8)	0.99(4)	0.05(3)	0.16(6)	
Rotations (deg)									
<i>q</i> ₁	90°	0.10(3)	0.34(22)	0.14(20)	-0.93(19)	0.91(24)	-0.31(25)	0.26(59)	
<i>q</i> ₂	90°	0.17(3)	-0.29(15)	-0.033(10)	0.89(20)	0.96(15)	0.27(15)	0.07(30)	
TCNQ									
Translations (Å)									
<i>q</i> ₁	0°	0.0043(14)	0.12(33)	0.80(13)	-0.59(83)	0.04(3)	-0.14(31)	0.99(14)	
<i>q</i> ₂	0°	0.0067(13)	-0.30(18)	-0.09(21)	0.95(13)	-0.74(18)	0.31(20)	-0.60(25)	
Rotations (deg)									
<i>q</i> ₁	90°	0.07(4)	-0.621(47)	0.30(40)	0.73(52)	-0.77(58)	0.62(40)	-0.15(92)	
<i>q</i> ₂	90°	0.19(4)	0.62(27)	0.65(83)	0.45(17)	-0.72(18)	-0.63(13)	0.28(23)	

^aInertial axes in order of increasing moment of inertia.

are the atomic positional vector and the phase reference point of the *a*th molecule, respectively.

Results are summarized in Table I. The least-squares refinement converged rapidly. The final *R* value for 137 satellite reflections is 0.198. In the final cycle the ratio of the shifts to the standard deviations of the parameters was always less than 0.005. Inclusion of the second-harmonic terms in the displacement algorithm did not lead to a significant improvement. The main displacement is a translation of the TTF molecules with amplitude 0.0191(8) Å which is part of the *q*₂ translational wave. The polarization vector for this translational displacement lies within experimental error along the long axis of the molecule, and thus does not affect the interplanar spacings of the molecules. As the phase difference between two adjacent molecules in a stack is $0.295 \times 2\pi$, the relative shift of two adjacent molecules in a stack is about equal to or smaller than the displacement amplitude. In some of the stacks the *q*₁ and *q*₂ displacements combine to give a relative slip of the TTF molecules which can be as large as 0.034 Å; in others the slip is at most 0.015 Å. All translations of TCNQ are smaller than 0.007 Å. Though small, they have a significant component of 0.004 Å along the normal to the TCNQ planes. The combination of the two (*q*₁ and *q*₂) displacement waves leads to a shortening or lengthening of the interplanar spacing with a maximum value of about 0.01 Å (see Fig. 1). All rotations are less than 0.2° and about the long molecular axes. The largest atomic displacements under these rotations are about 0.007 Å. The much larger displacement of the TTF molecules, though somewhat unexpected, is in agreement with theoretical calculations of the TTF and TCNQ dimers which indicate that the energy variation with slip parameter δ is smaller for the dimer composed of two

TTF molecules.¹⁰

It has been suggested that the $2k_F$ transverse anomaly occurs on one set of chains, while the longitudinal anomalies ($2k_F$ and $4k_F$) occur on the other set.¹ The present results show that the $2k_F$ charge-density wave in the low-temperature phase has a significantly larger amplitude on the TTF chains; it has both transverse and longitudinal components as its main feature is a relative slip of the TTF molecules. The possibility that the $4k_F$ distortion is mainly localized on the TCNQ chains requires measurement of the $4k_F$ satellites, which will be

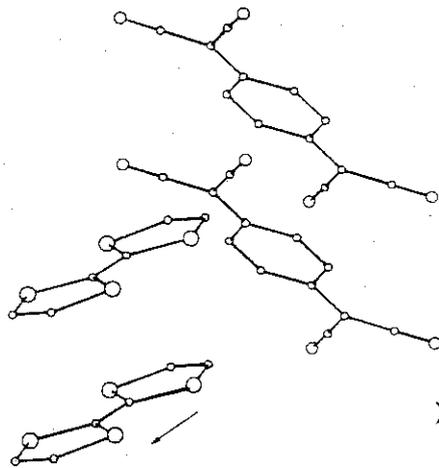


FIG. 1. Relative arrangement of TTF and TCNQ molecules. Arrows represent the amplitudes of the main modulation waves enlarged by a factor of 100. The TCNQ modulation has a component along the molecular normal, while the TTF modulation represents a slip along the long molecular axis.

the subject of future studies.

The modulation geometry determined in this study is to be taken into account in any calculations of the band gap of the low-temperature insulator.

Support of this work by the National Science Foundation, under Grant No. CHE-84-03428, and the Petroleum Research Fund administered by the American Chemical Society, under Grant No. PRF15461AC67C, is gratefully acknowledged. Measurements were made at the X21 beam line at the National Synchrotron Light Source which is supported by the U.S. Department of Energy under Grant No. DE-FG02-86ER45231. Computing was done on a Digital Equipment Corporation VAX 11/785 computer at State University of New York at Buffalo, funded in part by National Science Foundation Grant No. CHE-84-06077.

^(a)Permanent address: Institute of Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, 18040 Prague 8, Czechoslovakia.

^(b)Permanent address: Chemistry Department, University of

Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark.

¹J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, R. Comes, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 436 (1976).

²S. Kagoshima, in *Extended Linear Chain Compounds*, edited by J. S. Miller (Plenum, New York, 1982), Vol. 2, p. 303.

³E. F. Rybaczewski, L. S. Smith, A. F. Garito, A. J. Heeger, and B. G. Silbernagel, *Phys. Rev. B* **14**, 2746 (1976); Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **15**, 1017 (1977).

⁴S. Kagoshima, T. Ishiguro, and H. Anzai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 2061 (1976).

⁵R. Comes, in *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, edited by H. J. Keller (Plenum, New York, 1977).

⁶A. J. Schultz, G. D. Stucky, R. H. Blessing, and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3194 (1976).

⁷P. Bak and T. Janssen, *Phys. Rev. B* **17**, 436 (1978).

⁸V. Petricek, P. Coppens, and P. Becker, *Acta Crystallogr. Sect. A* **41**, 478 (1985).

⁹P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, V. Petricek, and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6184 (1985).

¹⁰B. D. Silverman, in *Crystal Cohesion and Conformational Energies*, edited by R. M. Metzger (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 108.

The influence of an external electric field on the X-ray scattering of 2 Methyl-4 Nitroaniline, an organic crystal with non linear optical properties

Acta Crystallographica (1989). A45, FC25-FC28

FAST COMMUNICATIONS

Contributions intended for this section should be submitted to any of the Co-editors of *Acta Crystallographica* or *Journal of Applied Crystallography*. In the letter accompanying the submission authors should state why rapid publication is essential. The paper should not exceed two printed pages (about 2000 words or eight pages of double-spaced typescript including tables and figures) and figures should be clearly lettered. If the paper is available on 5.25" IBM PC compatible or 3.5" Apple/Macintosh diskettes it would be helpful if these could be sent with the manuscript together with details of the word-processing package used. Papers not judged suitable for this section will be considered for publication in the appropriate section of *Acta Crystallographica* or in *Journal of Applied Crystallography*.

Acta Cryst. (1989). A45, FC25-FC28

The influence of an external electric field on the X-ray scattering of 2-methyl-4-nitroaniline, an organic crystal with nonlinear optical properties

BY ANTOINE PATURLE⁽¹⁾,* HEINZ GRAAFPSMA⁽¹⁾, JOHN BOVIATISIS⁽¹⁾, ALAN LEGRAND⁽¹⁾, RENZO RESTORI⁽¹⁾, PHILIP COPPENS⁽¹⁾,* ÅKE KVIK⁽²⁾ AND RICHARD M. WING⁽³⁾

⁽¹⁾ *Chemistry Department, State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY 14214, USA*

⁽²⁾ *Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA*

⁽³⁾ *Department of Chemistry, University of California at Riverside, Riverside, CA 92502, USA*

(Received 13 April 1989; accepted 3 May 1989)

Abstract. The influence of an electric field on the X-ray scattering of the nonlinear optical organic crystal MNA (2-methyl-4-nitroaniline) has been studied, using a three-step pulsed alternating electric field. The field changes are synchronized with the gating to three different counting chains (the three-step modulation method). A field strength of 39 kV cm⁻¹ induces 0.2% maximum variation in the integrated intensity and a small shift in Bragg angles (an inverse piezoelectric effect). A special electron density refinement method, which uses the differences between the zero- and applied-field intensities as observations, has been developed and applied in the interpretation of the results.

Introduction. With the advent of high-intensity X-ray sources the effect of external perturbations on the X-ray scattering of crystals has attracted renewed interest. The analysis of the perturbation of the scattering by an external electric field can lead to the determination of the polarizability of molecules or groups of atoms on an atomic scale and a better understanding of the optical properties of solids. Several inorganic crystals have been studied: TiO₂ (Puget & Godefroy, 1975), LiNbO₃ (Fujimoto, 1982; Kvik,

Chen, Ståhl & Abrahams, 1986), LiTaO₃ (Fujimoto, 1982), KTiOPO₄ (Eddy, Stucky, Bierlein & Kvik, 1987), but no such work has been reported for organic solids, which sometimes show very large nonlinear optical effects (Chemla & Zyss, 1987). We report here the first such study on a crystal of the nonlinear optical material MNA, 2-methyl-4-nitroaniline (Levine, Bethea, Thurmond, Lynch & Bernstein, 1979; Lipscomb, Garito & Narang, 1981) using a rotating-anode generator. The study of the response of an organic crystal to an external field is an extension of electron density studies by diffraction methods. We have modified some of the techniques developed in this field and applied them in the present study.

Experimental. The 'three-step' modulation method. The variations in the scattered intensities generated by the applied electric field are typically 0.1% of the integrated intensity. As such small changes can be easily created by any experimental instabilities (like fluctuations in the incident X-ray beam intensity, in the temperature of the experiment) special methods are required.

The modulation method virtually eliminates these long-run fluctuations. It is a differential

* Authors to whom correspondence should be addressed.

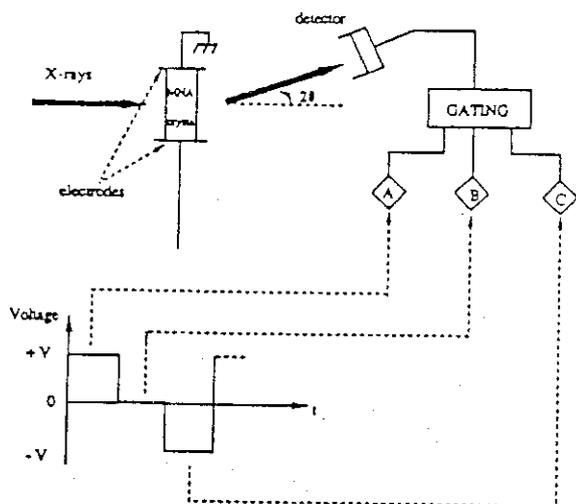


Fig. 1. The three-step modulation method.

method, in which counting in different chains is synchronized with the variations in the electric field. It was first applied by Godefroy (1963) (Puget & Godefroy, 1975) and improved by Fujimoto (1982). We further modified the method by including a zero-field step in the sequence.

A voltage of 2.9 kV is applied along the polar axis of the crystal, in a square waveform at the frequency 55 Hz (Fig. 1). The detector output is gated and accumulated to the counter A when the field is up, B when it is zero and C when it is down. A 0.7 ms delay was built in for every step to account for the pulse rise time. Three intensities I_+ , I_0 , I_- are thus measured. From their differences the small intensity variations can be deduced. The addition of the 0 V measurement allows the investigation of asymmetric effects as the field is reversed.

Preparation of the sample. Crystals of MNA were grown by the thermal-gradient vapor technique (Levine *et al.*, 1979), using commercially available MNA powder purified by sublimation.

MNA crystallizes in the monoclinic space group Ia (non-standard for Cc) with the cell parameters (determined from the positions of 20 reflections with $80 < 2\theta < 148^\circ$ on a CAD-4 automatic diffractometer, using Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$): $a = 8.2229(15)$, $b = 11.6199(9)$, $c = 7.5879(17) \text{ \AA}$, $\beta = 94.167(26)^\circ$.

A good-quality single crystal, with high transparency and sharp extinctions under the polarized microscope, was cut to a parallel-

epipedal shape ($0.75 \times 0.50 \times 0.40 \text{ mm}$). Copper-tin alloy wires ($\varnothing = 0.8 \text{ mm}$) with polished tips were used as electrodes. They were aligned in a Lindeman capillary. The sample was glued to the electrodes with silver epoxy, with its polar axis (i.e. [201], which is the direction of the unit-cell dipole moment) parallel to the capillary axis.

Method of measurement. The response of the crystal to the applied electric field was expressed as the 'response ratios' η_+ , η_- , η_{+-} , defined as follows:

$$\eta_{+0} = \Delta I_+ / I_0 = (I_+ - I_0) / I_0$$

$$\eta_{-0} = \Delta I_- / I_0 = (I_- - I_0) / I_0$$

$$\eta_{+-} = \Delta I_{+-} / I_0 = (I_+ - I_-) / I_0$$

Since the standard deviation of these ratios is approximately $(2/I_0)^{1/2}$, 10^8 - 10^9 counts have to be collected to get statistically meaningful values. Therefore, each reflection was measured as many times as necessary to obtain statistical accuracy, with counts being accumulated as the experiment proceeded. The evolution of the response ratios was monitored in real time (Fig. 2). The measurement was discontinued when the desired convergence was achieved.

All reflections were collected using a 12 kW Rigaku rotating-anode generator (Mo target, 60 kV, 90 mA, which is the maximum setting for the filament used). The accuracy of the electronics was checked with a three-step 0 V measurement of the strongest reflection 11 $\bar{2}$. This gave response-ratio corrections $\eta_+ = -1.5(4) \times 10^{-4}$ and $\eta_- = -4.9(4) \times 10^{-4}$, which were applied to all other three-step measurements.

Scaling. For further treatment, the variations $\Delta_{+-}(F^2)$ need to be put on an absolute scale. For

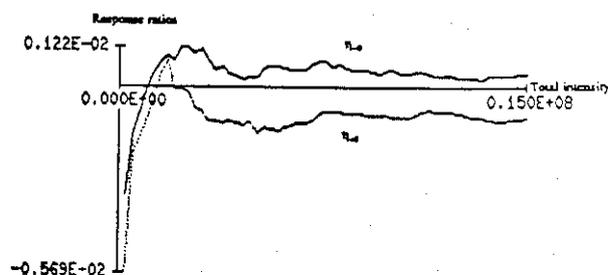


Fig. 2. Convergence of the response ratios η_{+0} (dotted line) and η_{-0} (solid line) for the 602 reflection.

this purpose, a set of 0 V structure factors was obtained by a conventional full-data collection at room temperature with a CAD-4 diffractometer (Mo K α radiation, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). 616 unique reflections ranging from $\sin\theta/\lambda = 0.075$ to 0.660 \AA^{-1} were obtained after averaging over symmetry-equivalent reflections with $\pm k$ ($R_{\text{symm}} = 0.03\%$). Lorentz-polarization and isotropic extinction corrections were applied. Atomic coordinates and temperature factors and the scale factor (131 parameters) were refined to give $\omega R(F) = 2.80\%$ [$R(F) = 3.40\%$, $\omega = 1/\sigma^2$, $\sigma(F) = \sigma(F^2)/2F$, $\sigma^2(F^2) = (\sigma_{\text{stat}})^2 + (0.02F^2)^2$] and a goodness of fit 1.11. The absolute scale obtained was used to scale the ΔF^2 values from the electric field experiment with the expression $\Delta_{+,-}(F^2)_{\text{abs}} = \Delta_{+,-}(F^2)(F_{\text{abs,obs}})^2/F^2$.

Results and data treatment. The main goal of the experiment was to prove the feasibility of the method and its application to MNA. Owing to the slowness of the data collection (typically 1–2 days per reflection), only six significant reflections were measured (Table 1). As expected, the response ratios vary in sign and magnitude depending upon the indices of the reflection. The effect of the field is found to be typically 0.1% of the integrated intensity, a value comparable to Fujimoto's results on LiNbO₃ and LiTaO₃, obtained with an even stronger field (Fujimoto, 1982). Most of the reflections show a symmetrical opposite response ($\eta_{+0} = -\eta_{-0}$) as the field changes direction (Fig. 2) with the possible exception of the 020 reflection. A significant shift of the Bragg angle is also observed from the peak profiles of $I_+ - I_0$, $I_- - I_0$ and $I_+ - I_-$ for reflections 7 $\bar{1}$ 0 and 602 (Fig. 3). The shifts are attributed to the inverse piezoelectric effect.

Analysis. If $F = A + iB$ is the structure factor of a given hkl reflection without an applied field and $F_+ = F + \Delta F_+$, $F_- = F + \Delta F_-$, the structure factors with the field up and the field down, respectively, then the following expressions can be derived (neglecting second-order terms):

$$\begin{aligned} \Delta_+(F^2) &= F_+^2 - F_0^2 = 2(A\Delta A_+ + B\Delta B_+) \\ \Delta_-(F^2) &= F_-^2 - F_0^2 = 2(A\Delta A_- + B\Delta B_-) \end{aligned} \quad (1)$$

where $\Delta F_+ = \Delta A_+ + i\Delta B_+$ and $\Delta F_- = \Delta A_- + i\Delta B_-$.

Data were analyzed with a modification of the charge density refinement program MOLLY (Hansen & Coppens, 1978), in which expression (1) is used as the observational equation.

Though the current data set is too small for a refinement of the atomic multipole populations, a test refinement was made in which only the monopole populations of three atoms, N(1), N(2) and C(3) (Fig. 4), were varied. With field up net charges of 0.0065(31) e on N(1), 0.0006(11) e on

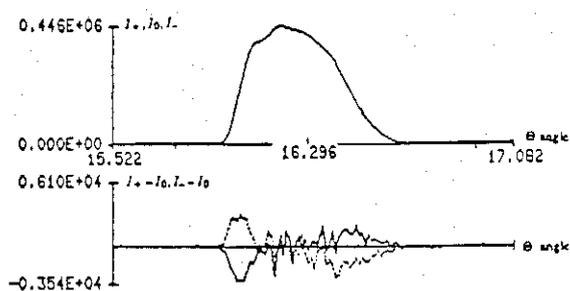


Fig. 3. Inverse piezoelectric effect for the reflection 602. The top plot shows the three total profiles I_+ , I_0 , I_- , the differences are too small to be seen in the figure. The bottom plot shows $I_+ - I_0$ (dotted line) and $I_- - I_0$ (solid line) for each step of the profile. The change of sign of the difference curves indicates a shift in Bragg angle as a result of the electric field.

Table 1. Measured response ratios

h	k	l	$\sin\theta/\lambda(\text{\AA}^{-1})$	$F_{0,\text{abs}}^*$	$\eta_{+0}(10^{-3})$	$\eta_{-0}(10^{-3})$	$\eta_{+-}(10^{-3})$
1	1	0	0.07463	37.06	0.68(23)	-0.96(23)	1.63(23)
0	2	0	0.08606	85.95	-0.22(6)	0.03(6)	-0.26(6)
0	0	2	0.13226	37.38	0.60(25)	-0.83(25)	1.43(25)
1	1	2	0.15560	38.96	1.06(41)	-0.19(41)	1.24(41)
6	0	2	0.39781	32.84	-0.97(37)	0.41(37)	-1.38(37)
7	-1	0	0.42904	27.69	-0.58(43)	1.23(43)	-1.81(43)

* Structure factors scaled with zero-volt measurements, see text.

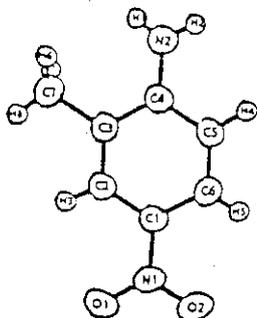


Fig. 4. The molecular structure of 2-methyl-4-nitroaniline (Lipscomb *et al.*, 1981).

$N(2)$ and $-0.0071(24)$ e on $C(3)$ were obtained $\{R[\Delta(F^2)]=0.75, wR[\Delta(F^2)]=0.68, GOF=1.63\}$. Corresponding values with the field down are $-0.0047(40), 0.0004(14), 0.0043(31)$ e $\{R[\Delta(F^2)]=0.96, wR[\Delta(F^2)]=0.92, GOF=2.06\}$. As may be expected, a change of sign in the electron shift is observed as the field is reversed in direction. A full treatment of the effect of the electric field must include the molecular reorientation contribution to the induced dipole moment. This reorientation is reflected in the small change in unit-cell dimensions, evident from the observed shifts in the Bragg angles.

Though this work is a preliminary to more extensive data collection using a synchrotron source, it establishes the feasibility of the study of electric field effects in molecular crystals.

The authors would like to thank W. Lehnert of the SUNY X3 Synchrotron Beamline and M. Michalski and K. Kujawa of the Chemistry Department, State University of New York at Buffalo for essential technical assistance. This work was supported by the National Science Foundation (CHE8711736). Preliminary synchrotron experiments were performed at the National Synchrotron Light Source, funded by the Department of Energy (DEFG0286ER45231). Research performed by AK is supported under contract DE-AC02-76CH00016 with the Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy.

References

- CHEMLA, D. S. & ZYSS, J. (1987). *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1 and 2. New York: Academic Press.
- EDDY, M. M., STUCKY, G. D., BIERLEIN, J. D. & KVICK, A. (1987). *Natl Synchrotron Light Source Annu. Rep.* pp. 3-44.
- FUJIMOTO, I. (1982). *Acta Cryst.* A38, 337-345.
- GODEFROY, L. (1963). *Photométrie Différentielle des Rayons X*. Thesis, Paris, France.
- HANSEN, N. K. & COPPENS, P. (1978). *Acta Cryst.* A34, 909-921.
- KVICK, A., CHEN, E. M., STAHL, K. & ABRAHAMS, S. C. (1986). *Natl Synchrotron Light Source Annu. Rep.* p. 341.
- LEVINE, B. F., BETHEA, C. G., THURMOND, C. D., LYNCH, R. T. & BERNSTEIN, J. L. (1979). *J. Appl. Phys.* 50(4), 2523-2527.
- LIPSCOMB, G. F., GARITO, A. F. & NARANG, R. S. (1981). *J. Chem. Phys.* 75(3), 1509-1516.
- PUGET, R. G. F. & GODEFROY, L. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 297-303.

" The first measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by X-ray method : the non linear optical crystal MNA "

Soumis à Physical Review B (1990)

by
Antoine PATURLE², Heinz GRAAFSMA¹, H.S. SHEU¹, Philip COPPENS¹ &
Pierre BECKER²

¹ Department of chemistry, University of Buffalo, BUFFALO, N.Y. 14214, USA

² Laboratoire de cristallographie, CNRS, 25 avenue des Martyrs, 38000 GRENOBLE, France

ABSTRACT

The full piezoelectric tensor of the organic non linear optical compound 2-methyl 4-nitroaniline (MNA) is refined from the measurements of the shift of the Bragg peaks, using the very sensitive "three-steps modulation" method and synchrotron radiation. The tensor is dominated by the coefficient, $d_{11} = \pm 13.8(1) \cdot 10^{-12}$ C/N, the largest ever observed in an organic molecular crystal and 6 times greater than the largest coefficient of the quartz α . Relationship with the polar structure is analysed. The large linear electrooptic effect observed in MNA is reinterpreted in term of the piezo-elasto-optic effect.

INTRODUCTION

The physics of the interaction of an external electric field with a crystal is an old science but has remained mainly confined to the macroscopic description of the phenomena. It's only nowadays, with the coming of the new powerful x-ray sources (synchrotrons, rotating anodes), that a microscopic understanding of the physical mechanisms involved is experimentally accessible. The response of a molecular crystal to an electric field is mainly threefold : polarisation of the molecular electron density ; "atomic" polarisation or molecular deformation ; relative displacement between molecules. This last effect is at the origin of the piezoelectric effect. We described in this paper the measurement of the full piezoelectric tensor of the non linear optical crystal, 2-methyl 4-nitroaniline (MNA), using the X-ray diffraction technique.

I. THE "BARSCH'S LAW"

When a static or low frequency electric field is applied to a crystal, strains are developed in the crystal: this is the well-known converse piezoelectric effect. In their most general form, strains are described by a second rank tensor, ϵ . The particular strain ϵ_{ij} is linearly related to the applied electric field by

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 d_{kij} E_k \quad (1)$$

where E_k is the k^{th} component of the electric field \mathbf{E} , and d_{kij} is the " kij^{th} " element of the third rank piezoelectric tensor \mathbf{d} . All quantities are supposed to be expressed in a *cartesian* system.

The macroscopic deformation of the crystal is due to a microscopic deformation of the unit cell. In the case of an elastic, pure, homogeneous and infinitesimal deformation, one can show (Barsch, 1976) that the Bragg angle θ_r of a reflection r is then shifted by an amount $\Delta\theta_r$ given by

$$\begin{aligned} \Delta\theta_r &= - \tan \theta_r \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_{r,i} h_{r,j} \epsilon_{ij} \\ &= - E \tan \theta_r \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_k h_{r,i} h_{r,j} d_{kij} \end{aligned} \quad (2)$$

where the e_k 's and the $h_{r,i}$'s are the direction cosines of the electric field (of magnitude E) and the r^{th} diffraction vector \mathbf{h}_r .

(2) provides the basis for the refinement of the piezoelectric tensor elements d_{ijk} (or the strain tensor elements ϵ_{ij}) from a suitable set of measured $\{\Delta\theta_r\}$.

II. THE MEASUREMENT OF THE Θ SHIFTS

Typical values for $\Delta\theta$ are 10^{-3} - 10^{-4} °, which is just the precision of the current best diffractometers. Nevertheless, by using the very sensitive "3-steps modulation" method for measuring x-ray diffracted intensities, combined with an original and accurate method for determining the shift in the Bragg peak positions, we managed to reach an accuracy of 10^{-6} °!

II.1 The "3-steps modulation" method

This method has already been described and successively applied in (Paturle, Graafsma, Boviatsis, Legrand, Restori, Coppens, Kwick & Wing, 1989). We recall here its main features. It is designed to measure the very small variations in the X-ray diffracted intensities produced by the external electric field.

The idea is to apply a *quasi-static* electric field (instead of a *static* one), in a square-wave shape, at low frequency and to synchronously gate and accumulate the detection to each step of the field (fig.1). Thus, three profiles, I_+ , I_0 , I_- are collected simultaneously, corresponding to the three steps of the applied electric field (field in the "+" direction, no field, field in the "-" direction).

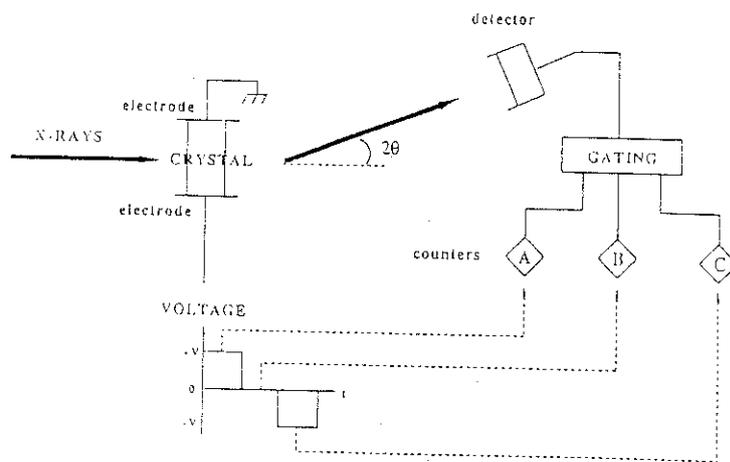


Figure 1: The 3-steps modulation method

This method is well known in electronics as a "synchronous modulation-demodulation": the crystal structure is "modulated" at the frequency ν_E of the applied electric field, the response of the detector being "demodulated" by an electronics "synchronized" on the modulation. Any experimental fluctuation having a frequency different from ν_E is then virtually eliminated. A suitable choice of ν_E (around 50 Hz) and a correct treatment of any possible systematic error allow the measurement of very small relative changes in the intensity (typically 10^{-5} - 10^{-6}).

II.2 The measurement of the shifts $\Delta\theta$

We describe here a method which allows for the measurement of the very small shifts in the Bragg angles induced by the electric field, indirectly from the measurement of the variation in the intensity. We emphasize here its basic ideas, the details being developed in Appendix.

a) In principle the effect of the electric field on the diffracted profile is threefold: change in the integrated intensity, change in the Bragg position, change in the shape of the profile. In all our measurements in MNA and other related organic compounds (Paturle *et al.*, 1989; Graafsma *et al.*, 1990), the change in the integrated intensity is at most 1%, more often 10^{-2} - 10^{-3} %, and no change in the shape of the profile is observed. The shift of the profile, although very small (10^{-3} - 10^{-4}°), induces *locally* (i.e. at each point of the profile) variations in the intensity of typically 10 %, although the *total* contribution to the integrated intensity is zero. Under these conditions, one can show (see Appendix), that the *local* shift $\Delta 2\theta_i$ at the step $2\theta_i$ of the scanned profile is inversely proportional to the first derivative of the 0 field profile at this position :

$$\Delta 2\theta_{\pm 0,i} = -\eta_{\pm 0,i} \frac{I_0(2\theta_i)}{\dot{I}_0(2\theta_i)} \quad (3)$$

where $\eta_{\pm 0,i}$ are the "response ratios" defined as

$$\eta_{\pm,i} = \frac{\Delta I_{\pm,i}}{I_0(2\theta_i)} = \frac{I_{\pm}(2\theta_i) - I_0(2\theta_i)}{I_0(2\theta_i)}$$

and

$$\dot{I}_0(2\theta_i) = \left(\frac{\partial I_0}{\partial 2\theta} \right)_{2\theta=2\theta_i}$$

The subscript "±" is added to differentiate the case "field up" from the case "field down", in order to study some possible asymmetric effects of the field.

From the accurately measured $\Delta I_{\pm,i}$ (using the three-steps modulation method) and the numerically computed derivative of I_0 , $\Delta\theta_{\pm,i} = \Delta I_{\pm,i} / 2$, can be evaluated with high accuracy on each point of the scan .

b) Strictly speaking, the shifts $\Delta\theta_{\pm0,i}$'s should be the same at each point of the profile, since the whole profile I_+ (and I_-) is shifted at once. But due to the limited accuracy of our measurements (in $\eta_{\pm0,i}$, $I_0(2\theta_i)$, and $2\theta_i$ itself), the $\Delta\theta_{\pm0,i}$'s (having standard deviations $\sigma(\Delta\theta_{\pm0,i})$'s) follow a distribution, close to a gaussian, as shown from the black histograms in fig. 2. The number $N \approx 130$ of $\Delta\theta_{\pm0,i}$'s is large enough to apply a statistical analysis of the data. The best estimates, $\langle\Delta\theta_{\pm0}\rangle$ and $\sigma^2(\Delta\theta_{\pm0})$, of the mean and variance of the gaussian distribution are then given by (Bevington, 1969, page 73):

$$\langle\Delta\theta_{\pm0}\rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_{\pm0,i} \Delta\theta_{\pm0,i}}{\sum_{i=1}^N w_{\pm0,i}}, \quad \sigma^2(\Delta\theta_{\pm0}) = \frac{N \sum_{i=1}^N w_{\pm0,i} (\Delta\theta_{\pm0,i} - \langle\Delta\theta_{\pm0}\rangle)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N w_{\pm0,i}} \quad (4.a)$$

where

$$w_{\pm0,i} = \frac{1}{\sigma^2(\Delta\theta_{\pm0,i})}$$

Whereas the variance of the mean is :

$$\sigma^2(\langle\Delta\theta_{\pm0}\rangle) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N w_{\pm0,i}} \quad (4.b)$$

The white histograms in fig. 2 are the computed gaussian probability distributions, assuming the means and variances given by (4.a).

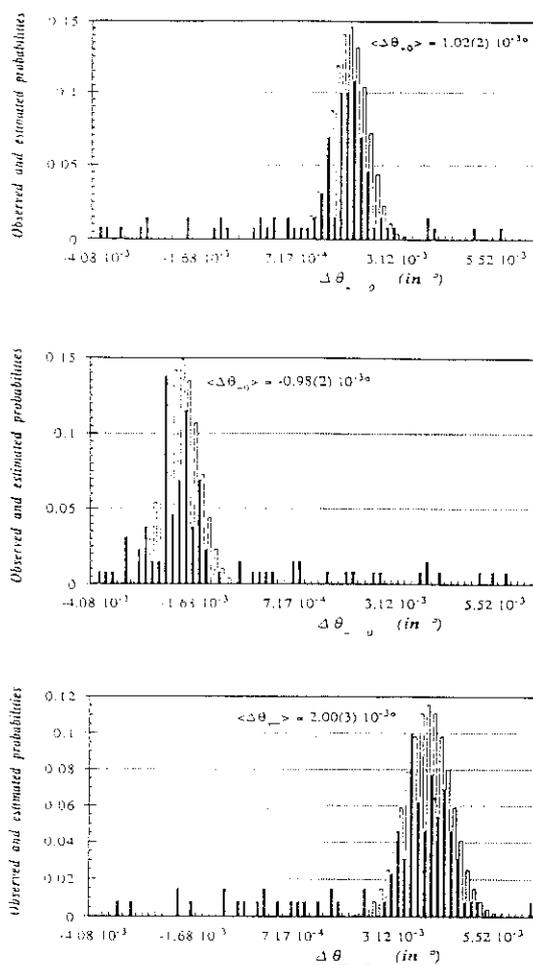


Figure 2 : The $\Delta\theta$ statistics

Observed (black histograms) and gaussian estimated (white histograms) probability distributions of the shifts $\Delta\theta_{\pm 0}$, $\Delta\theta_0$ and $\Delta\theta_{\pm}$, for a typical reflection (h,k,l : -5 -1 -4 ; electric field along the polar axis, of magnitude 2.5 kV/mm). Each interval of the histograms is $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ$ wide. For the method of calculation, see text.

III. APPLICATION TO MNA

The 2-methyl 4-nitroaniline (MNA) has been rediscovered recently as the standard in the new generation of organic non linear optical (NLO) crystals. A large amount of results has been accumulated on MNA, both theoretically and experimentally. On the second harmonic generation side, MNA has still one of the largest coefficient (Levine, Bethea, Thurmond, Lynch & Bernstein, 1979), but practical applications has been limited to thin films, because there is no matching angle with use of birefringence in bulk crystals (Itoh, Hotta, Takara & Sasaki, 1986). Therefore, interest shifted towards the exceptionally large dc linear electrooptic effect also observed in MNA (Lipscomb, Garito & Narang, 1981; Tokura, Kurita & Koda, 1985; Kubota & Yoshimura, 1988). More than

everything, the pioneer work on MNA helped designing new and more performant NLO compounds, the trend being nowadays in the polymers and hybrid organic-inorganic crystals (Chemla & Zyss, 1987).

III.1 MNA

The MNA is a small organic molecule of 19 atoms (fig. 3). It's a derivative of the p-nitroaniline in which one of the hydrogens in ortho position has been substituted by a methyl group. The main feature of the nitroanilines is their electron donor-acceptor character. In MNA, the relative positions of the nitro NO₂ acceptor group and the amino NH₂ donor group at the opposite ends of a highly polarizable aromatic ring, induces a charge transfer of around 0.3 electron between the two nitrogens (distant by 5.481(4) Å). Therefore, the MNA molecule is polar with a dipole moment of around 8 Debye along the N₁-N₂ axis.

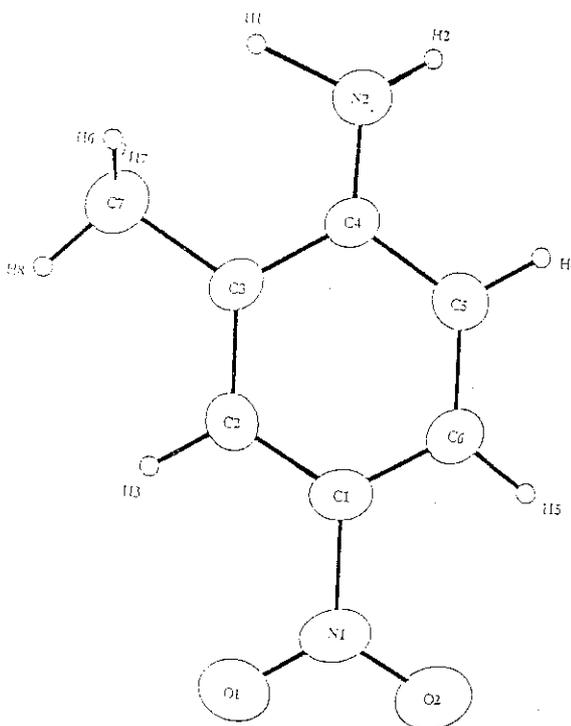


Figure 3: The MNA molecule

MNA crystallizes in the non centrosymmetric monoclinic group Ia (non standard of Cc) with the cell parameters (Paturle *et al.*, 1989):

$$a = 8.223(2) \text{ \AA}, b = 11.620(1) \text{ \AA}, c = 7.588(2) \text{ \AA}, \beta = 94.17(3)^\circ$$

There are three important perpendicular directions in the crystal: E_1 , E_2 and E_3 . E_1 , parallel to $2a+c$, corresponds to the polar axis of the crystal. E_2 , parallel to b , is the direction perpendicular to the mirror plane. Finally, E_3 , in the mirror plane like E_1 , is perpendicular to the plane of all the molecules.

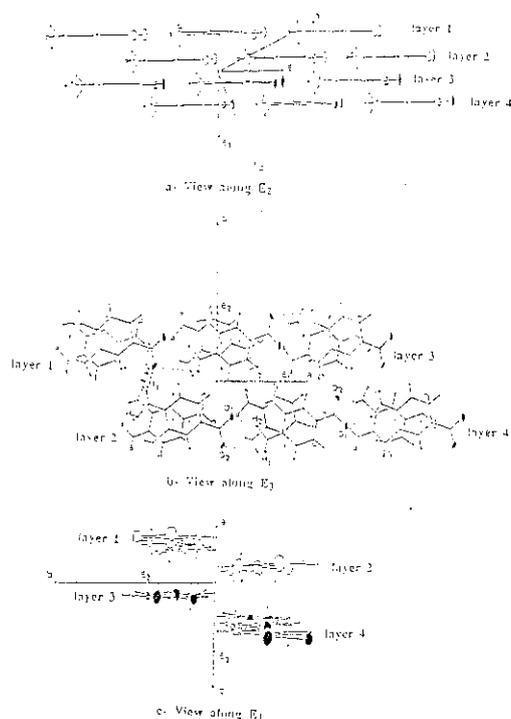


Figure 4: The MNA structure

These three projections along the main directions E_1 (polar axis), E_2 (b axis) and E_3 (perpendicular to the plane of the molecules) enhance the layer and polar structure of MNA. The scale is given by the length of the E_1 vector equal to 5 Å.

The molecules arrange themselves in a layer structure, the plane of each layer being perpendicular to E_3 (fig. 4.b). The distance between superimposed layers (like 1 and 3 or 2 and 4, in fig. 4) is around 4 Å, and thus, one might expect a weak interaction between them, mainly dipolar. The shortest distance between the centers of mass of molecules belonging to adjacent layers (1 and 2, or 2 and 3, or 3 and 4) is 7.094(1) Å, although the distance between the closest atoms is much shorter (2.45(3) Å, see fig.4.b). But the MNA crystals are easily cleaved in the (E_1 , E_2) plane, indicating a weak interaction between adjacent layers too. Therefore, each layer can be considered as fairly independent from all the others, and indeed, we observed long "threads" of MNA in the E_1 direction while cutting the crystals. This could be of interest for further modelization of the MNA structure.

Within each layer, the centers of mass of neighbouring molecules are separated by 8.802(2) Å and align themselves exactly along the E_1 direction. The main axis of the molecules, parallel to their dipole moment, "zigzags" around this E_1 direction (fig. 4.b), with an angle $\pm 19.5(2)^\circ$. Because of the mirror symmetry, there is no dipole moment contribution along the E_2 direction. Besides, the individual dipole moment of the molecules has no component along the direction perpendicular to the plane of the benzene ring, i.e., the E_3 direction. Therefore, as mentioned above, E_1 is the unique polar direction (corresponding to a net dipole moment per unit cell of around 30 Debye, i.e. 0.04 Debye/Å³). Besides Van der Waals dipole-dipole interactions between neighbouring molecules, hydrogen bonding plays an important role in the cohesion of the individual chains (Panunto, Urbanczyk-Lipkowska, Johnson & Etter, 1987), the shortest one, 2.02(5) Å, being O₁-H₂.

III.2 $\Delta\theta$ measurements

In order to get the full piezoelectric tensor, the electric field was applied in three perpendicular directions E_1 , E_2 et E_3 . The details concerning the crystals and experimental conditions used in each case are summed up in table 1. Great care was taken in the electrodes set up in order to minimize both the electric field inhomogeneities and the mechanical stress on the crystal. All measurements were made using a four circles diffractometer Huber. "2 θ " scan of 130 steps were performed and in order to reach high resolution in 2 θ , the detector was placed as far as possible from the crystal (1 m) with a very fine slit (1 mm) in front of it. Highly intense x-ray sources (synchrotron, rotating anode) were used in order to reach sufficient accuracy in $\Delta\theta$ in a rather short time (around 1 hour per reflection). Each reflection was measured many times until a relative accuracy of at least 5 σ on the θ shift was obtained.

Table 1: The MNA experiments

	Data set n°1	Data set n°2	Data set n°3
CRYSTAL			
- Dimensions (mm ³)	0.95/0.38/0.40	1.10/0.90/0.60	0.80/1.20/0.80
- Growth	50% xylene/ 50% methanol evaporation	50% xylene/ 50% methanol evaporation	50% xylene/ 50% methanol evaporation
DATA COLLECTION			
- X-ray source	synchrotron (NSLS)	Rotating anode (Rigaku)	Rotating anode (Rigaku)
- Wave length (Å)	1.00	0.7107 (Mo K α)	0.7107 (Mo K α)
- Temperature (°C)	\approx 20-25	\approx 20-25	\approx 20-25
- Scan type	2 θ	2 θ	2 θ
- Number of unique reflections	56	9	13
ELECTRIC FIELD			
- Magnitude (10 ⁶ V/m)	2.50	2.73	3.12
- Direction	$E_1 // 2a+c$	$E_2 // b$	$E_3 // -a^*+2c^*$
- Frequency (Hz)	55-56	55-56	55-56

A typical measurement is given in fig. 5.a, showing the three collected profiles I_+ , I_0 and I_- . The shift in θ is evident and around 10^{-3}° . The differences curves $I_+ - I_0$ and $I_- - I_0$ reveal the characteristic shape of the shift, closely related to the derivative of the I_0 profile (see § II.2). The same measurement, but this time without electric field is shown in figure (5.b). The three profiles can't be resolved any more. The second fig. (5.b) shows the Poisson noise associated with the modulation method.

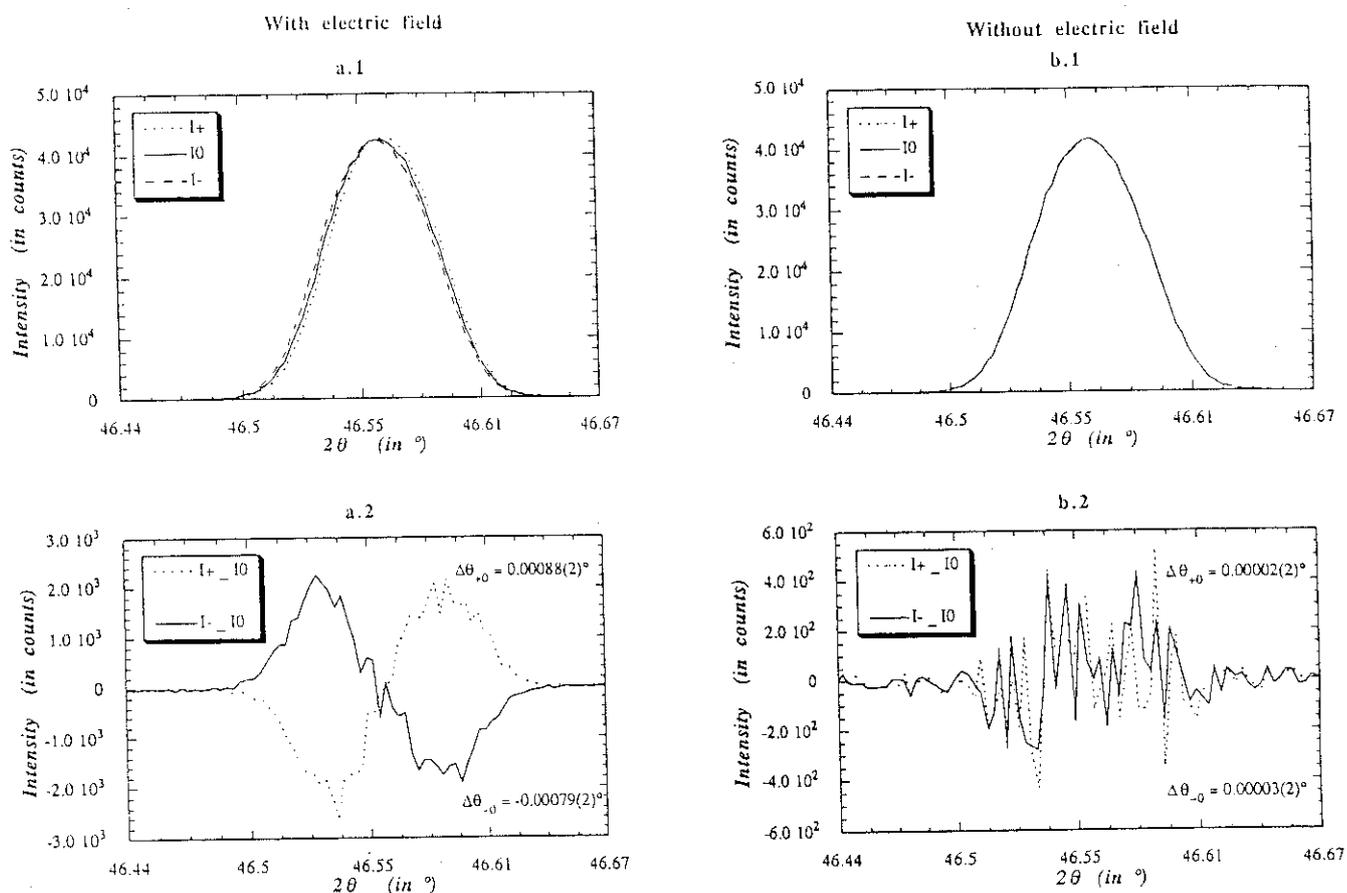


Figure 5: Evidence of the θ shift

The figure a.1 shows the three collected profiles, I_+ , I_0 et I_- , of the 6 0 2 reflection with a electric field applied along the polar axis and of magnitude $2.5 \cdot 10^6$ V/m. The three profiles are easily resolved. Below (fig. a.2) are plotted the differences $I_+ - I_0$ and $I_- - I_0$, with their standard deviations: the shift is obvious and changes of sign as the field is reverse. The figures b shows the same reflection, but without applied electric field. All three profiles are superimposed, and the difference curves are only the Poisson noise (note the different scale).

III.3 Results

Verification of Barsch's law

Figure 6 shows the variation of $\Delta\theta_{+0}$ and $\Delta\theta_{-0}$ as a function of the intensity of the field (reflection -10 0 -4, field along the polar axis). The shift is clearly linear with the field, as expected from (2).

Figure 7 shows the $\Delta\theta_{+0}$'s and $\Delta\theta_{-0}$'s versus θ for all the reflections of the data set n°1. Besides the symmetrical effect already observed in fig. 6, the general trend is an increase of $\Delta\theta$ with θ (shown by the dotted curves), as the "tan θ " law might predict but with a modulation depending upon the reflection and the piezoelectric properties of the crystal.

The "tan θ " behaviour is more obvious from figure 8, which shows the $\Delta\theta_{+-} = f(\theta)$ relationship for the 0 k 0 reflections, the electric field of magnitude $E = 5.0 \cdot 10^6$ V/m being applied along E_1 . In this particular case, the Barsch's law simplifies to

$$|\Delta\theta| = E |d_{12}| \tan \theta$$

By fitting the equation $\Delta\theta = a \tan \theta$ to the data, we found $a = 1.30 \cdot 10^{-3}$, from which $|d_{12}| = a / E = 2.6$ pC/N is readily deduced. This value for d_{12} is exactly the one refined by using the full set of data (see (5)).

We also checked that $\Delta\theta$ was independent of the Friedel pairs, the frequency of the field (from 5 Hz to 250 Hz), the mosaicity of the crystal (by varying the ω position of the crystal), the wave length (from 0.7 to 1.2 Å) and the x-ray source (rotating anode and synchrotron). Results were reproducible and independent of the crystal used. Moreover, from the refined piezoelectric tensor (see below), the predicted $\Delta\theta$'s were very close (within 10%) to the measured ones. Therefore, we achieved a high degree of confidence in the technique used.

The MNA piezoelectric tensor

First of all, the tensor \mathbf{d} has to be expressed in a cartesian system. The choice of this system is usually dictated by some symmetry considerations (*Standards on piezoelectric crystals*, 1949) which should also maximize the values of the elements of \mathbf{d} . In the case of MNA, the \mathbf{b} axis perpendicular to the mirror plane is a designated cartesian direction. The choice of the two others is rather arbitrary, the only constraint being that they have to lie in the (a,c) mirror plane. However, MNA has a "natural" direction, its polar axis. Therefore, we define the cartesian system $\{\mathbf{E}_i\}$ as

Figure 6: A linear and symmetrical effect of the field

$\Delta\theta_{+0}$ and $\Delta\theta_{-0}$ for the reflection 10 0 4, are plotted in function of the intensity of the electric field E applied along the polar axis. The θ shift is clearly linear with E, and changes of sign as the field is reverse. Error bars are $\pm 1 \sigma$.

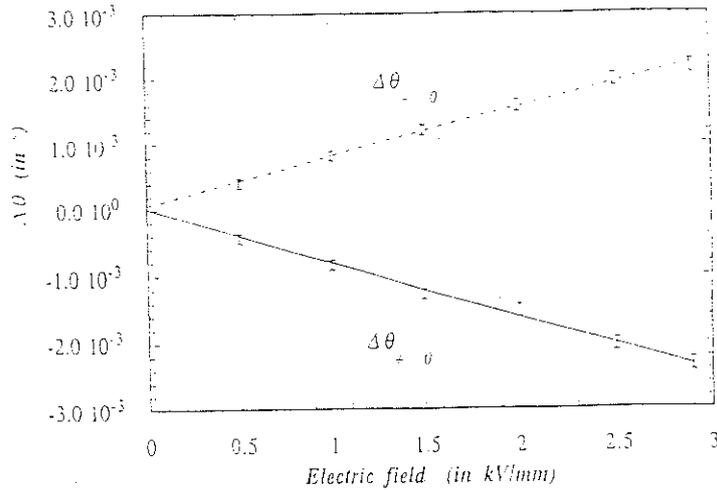


Figure 7: $\Delta\theta = f(\theta)$

All the measured $\Delta\theta_{+0}$ and $\Delta\theta_{-0}$ for the electric field of $2.5 \cdot 10^6$ V/m applied along the polar axis are plotted in function of the Bragg angle. The general trend is an increase of the shift as θ increases, as shown from the "tan θ " fitted (dotted curves), modulated by a function depending on the respective directions of the field and the diffraction vector, and the piezoelectric coefficients of MNA. Error bars are $\pm 1 \sigma$.

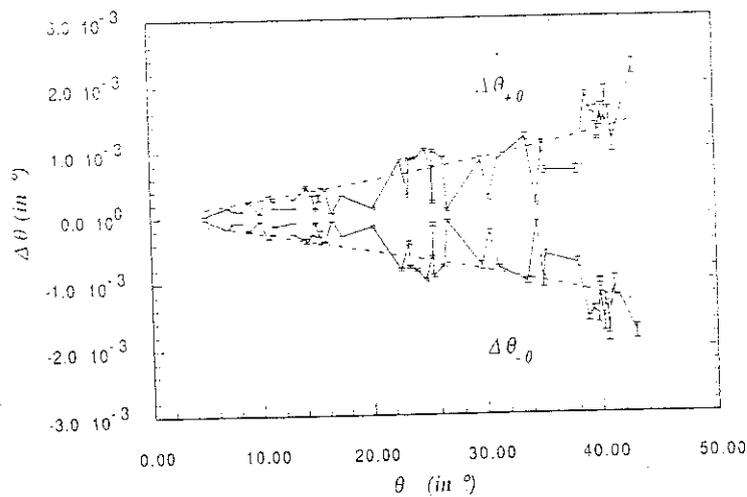
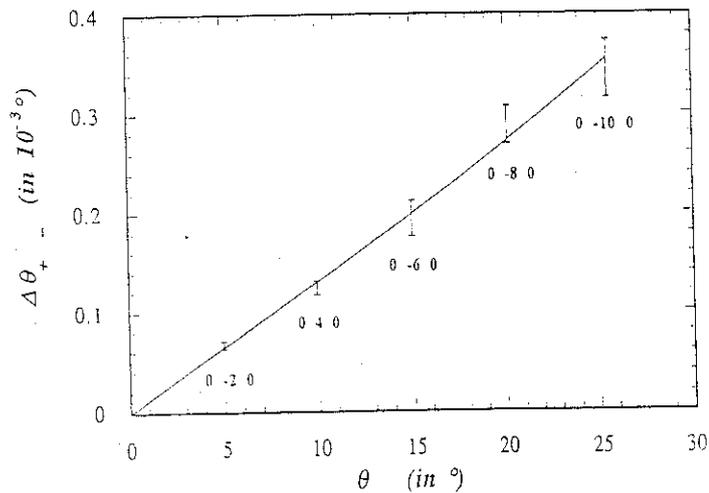


Figure 8: The "tan θ " relation-ship

The variation with θ of the shifts $\Delta\theta_{+-}$ for the 0 k 0 reflections are shown (electric field: $E = 5.0 \cdot 10^6$ V/m; // polar axis). In this particular case, the Barsch's law simplifies to $\Delta\theta_{+-} = E d_{12} \tan \theta$. From the fitting of the data (plained curve), d_{12} is readily deduced (see text). Error bars are $\pm 1 \sigma$.



- E_1 is parallel to the polar axis ($2a+c$)
- E_2 is parallel to the b axis (perpendicular to the mirror plan)
- E_3 is perpendicular to both E_1 and E_2 (parallel to $-a^*+2c^*$)

The piezoelectric tensor expressed in this system $\{E_i\}$ will be written d_E .

Because the point group of the crystal is m , the MNA piezoelectric (contracted form) tensor has ten independant non zero elements (Nye, 1957),

$$d_{MNA} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{bmatrix}$$

The only unknown parameters in the Barsch's law (2) are the piezoelectric tensor elements which can be "least-squared out" using the measured $\Delta\theta$'s as observations. Since each of the direction of the field corresponds to one of the cartesian axes, each of the data sets allows to refine one line of the tensor separately ($n^{\circ 1} \Rightarrow \{d_{1J}\}$, $n^{\circ 2} \Rightarrow \{d_{2J}\}$, $n^{\circ 3} \Rightarrow \{d_{3J}\}$). Table 2 sums up the quality of the different refinements.

Table 2 : Refinement of the piezoelectric tensor

Refinement of the d_{IJ}	Number of parameters	Number of observations	$R(\Delta\theta^2)$ factor (%)	$R_w(\Delta\theta^2)$ factor (%)
$[d_{1J}]$	4	56	5.8	5.6
$[d_{2J}]$	2	9	5.2	4.8
$[d_{3J}]$	4	13	5.3	5.3

The problem of the signs of the d_{IJ} 's still remains. Since we don't know the absolute configuration of the crystal in the field, we don't know the absolute signs of the d_{IJ} . But within each line, i.e. $\{d_{1J}\}$, $\{d_{2J}\}$ and $\{d_{3J}\}$, we know the *relative* signs, for the d_{IJ} 's are then refined from the same data set (same electric field). Therefore, we have eight possible piezoelectric tensors. The results may be condensed as :

$$d_E = \begin{bmatrix} \delta_1 13.8(1) & \delta_1 2.5(1) & \delta_1 1.4(1) & 0 & \delta_1 5.3(3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_2 9.3(2) & 0 & \delta_2 5.1(2) \\ \delta_3 0.8(1) & -\delta_3 0.9(3) & \delta_3 2.4(2) & 0 & -\delta_3 2.5(7) & 0 \end{bmatrix} 10^{-12} \text{ C/N}$$

(5)

where $\delta_i = \pm$.

Strain tensors and cell deformations

For each applied electric field, the strain tensor ϵ_E (expressed in the cartesian $\{E_i\}$ system) can be either directly refined from (2), or readily deduced from (1) and our knowledge (5) of the piezoelectric tensor. Although there is an ambiguity about the signs of the d_{IJ} 's, it is of little consequence in our case, since the cartesian basis vectors $\{E_i\}$ are exactly parallel to the three applied electric fields. For instance, if we are interested in the strains generated by a field in the E_2 direction, only the elements $\{d_{2J}\}$ are involved in the calculation, regardless of all the others $\{d_{1J}\}$ and $\{d_{3J}\}$. The same argument holds for a field in the E_1 or E_3 directions. The only remaining uncertainty is on the absolute signs of the ϵ_{ij} 's, or in other words, on the signs of the tensile and shear strains. The cutting of MNA crystals in any other directions than E_1 , E_2 and E_3 is not easy and is of little interest for practical use, the main response of the crystal being for fields parallel or perpendicular to the polar axis E_1 (see below).

Once the strain tensor is known, the "deformed" cell vectors $\{a', b', c'\}$ resulting from the application of the field can be computed from the original "undeformed" ones $\{a, b, c\}$ using (Paturle, 1990),

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = (I + \epsilon_d^T) \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (6)$$

where I is the identity matrix, the superscript "T" means "transposed" and ϵ_d is the strain tensor expressed in the crystal *direct* system $\{a, b, c\}$. ϵ_d is readily deduced from ϵ_E from the mixed-variance tensor transformation (Zotov, 1990):

$$\epsilon_d = R \epsilon_E R^{-1} \quad (7)$$

where R is the transformation matrix from the direct system to the cartesian one :

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Since ϵ_E is a symmetrical tensor, it may also be referred to its principal axes $\{p_i\}$, giving the diagonal tensor ϵ_p . The three mutually perpendicular directions $\{p_i\}$ remain unchanged by the deformation.

Table 3 gives the different strain tensors ϵ_E , ϵ_d , ϵ_p and the changes in the cell parameters for all three directions $\{E_i\}$ of the field.

Tableau 3 : The MNA strains

(ϵ_E , ϵ_d , ϵ_p are the same strain tensor expressed in the cartesian system $\{E_i\}$ (see text for the definition), direct system $\{a_i\}$ and principal axes $\{p_i\}$ system respectively. In all the following, δ_1 , δ_2 and δ_3 stand for "±")

. Electric fields :

$$E_1 // 2a+c \\ E_1 = 2.50 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

$$E_2 // b \\ E_2 = 2.73 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

$$E_3 // -a^*+2c^* \\ E_3 = 3.12 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

. Strains tensors (in 10^{-5}):

$$\epsilon_E = \begin{pmatrix} \delta_1 3.45(3) & 0 & \delta_1 0.60(4) \\ 0 & \delta_1 0.63(4) & 0 \\ \delta_1 0.60(4) & 0 & \delta_1 0.35(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \delta_2 0.69(2) & 0 \\ \delta_2 0.69(2) & 0 & \delta_2 1.26(3) \\ 0 & \delta_2 1.26(3) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.25(2) & 0 & -\delta_3 0.39(3) \\ 0 & -\delta_3 0.28(3) & 0 \\ -\delta_3 0.39(3) & 0 & \delta_3 0.74(2) \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_d = \begin{pmatrix} \delta_1 2.53(4) & 0 & \delta_1 1.38(3) \\ 0 & \delta_1 0.63(4) & 0 \\ \delta_1 1.72(3) & 0 & \delta_1 1.27(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \delta_2 0.26(3) & 0 \\ \delta_2 0.06(4) & 0 & \delta_2 0.93(2) \\ 0 & \delta_2 2.19(4) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.61(3) & 0 & -\delta_3 0.42(3) \\ 0 & -\delta_3 0.28(3) & 0 \\ -\delta_3 0.47(3) & 0 & \delta_3 0.38(3) \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_p = \begin{pmatrix} \delta_1 3.56 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_1 0.63 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_1 0.24 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_2 1.43 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_2 0.00 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_2 1.43 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_3 0.96 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_3 0.04 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_3 0.28 \end{pmatrix}$$

. Principal axes :

$$P_1 // 0.98E_1 + 0.18E_3 \\ P_2 // E_2 \\ P_3 // -0.18E_1 + 0.98E_3$$

$$0.34E_1 + 0.71E_2 + 0.62E_3 \\ -0.88E_1 + 0.48E_3 \\ 0.34E_1 - 0.71E_2 + 0.62E_3$$

$$-0.48E_1 + 0.88E_3 \\ 0.88E_1 + 0.48E_3 \\ E_2$$

. Changes in the cell parameters :

$\Delta a (10^{-4} \text{ \AA}) =$	$\delta_1 1.98(3)$	0	$\delta_3 0.53(2)$
$\Delta b (10^{-4} \text{ \AA}) =$	$\delta_1 0.73(5)$	0	$-\delta_3 0.32(3)$
$\Delta c (10^{-4} \text{ \AA}) =$	$\delta_1 0.88(3)$	0	$\delta_3 0.32(2)$
$\Delta \alpha (10^{-3}^\circ) =$	0	$-\delta_2 0.63(4)$	0
$\Delta \beta (10^{-3}^\circ) =$	$-\delta_1 1.76(4)$	0	$\delta_3 0.51(3)$
$\Delta \gamma (10^{-3}^\circ) =$	0	$-\delta_2 0.09(3)$	0
$\Delta a/a (10^{-5}) =$	$\delta_1 2.41(4)$	0	$\delta_3 0.64(3)$
$\Delta b/b (10^{-5}) =$	$\delta_1 0.63(4)$	0	$-\delta_3 0.28(3)$
$\Delta c/c (10^{-5}) =$	$\delta_1 1.16(3)$	0	$\delta_3 0.42(3)$
$\Delta \alpha/\alpha (10^{-5}) =$	0	$-\delta_2 1.81(4)$	0
$\Delta \beta/\beta (10^{-5}) =$	$-\delta_1 1.87(4)$	0	$\delta_3 0.54(3)$
$\Delta \gamma/\gamma (10^{-5}) =$	0	$-\delta_2 0.10(3)$	0

III.4 Discussion

Orders of magnitude

The MNA piezoelectric coefficients are of the order of 10 pC/N, which is comparable to the d_{IJ} 's in most of the inorganic crystals (Landolt-Bornstein, 1969). The coefficient $d_{11} = \pm 13.8(1)$ pC/N is even higher than all the d_{IJ} 's of the quartz α ($d_{11} = 2.3$, $d_{14} = 0.67$), and comparable with the KDP highest d_{IJ} ($d_{36} = 23.2$). To our knowledge, this is the strongest piezoelectric behaviour ever observed in an organic molecular crystal, the previous record being held by the benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5$), with a $d_{11} = 10.7$ pC/N (Haussuhl, 1967).

The strains induced by such a piezoelectric tensor are of the order of 10^{-5} for electric fields of 10^6 V/m, corresponding, in the case of MNA, to changes in the cell parameters of 10^{-4} Å for the lengths and 10^{-30} for the angles. Such small variations are nevertheless measurable with a good accuracy as shown from the given standard deviations.

Strains dominated by the polar direction

In order to emphasize the main effects of the MNA piezoelectric tensor, we shall keep only the largest d_{IJ} 's¹

$$d_E \approx \begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Thus, for a most general electric field, having three non zero components, E_1 , E_2 and E_3 , the induced strain tensor ϵ_E is

$$\epsilon_E(E_1, E_2, E_3) \approx \begin{bmatrix} d_{11} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d_{24}}{2} E_2 \\ 0 & \frac{d_{24}}{2} E_2 & 0 \end{bmatrix}$$

¹ We consider only the *effective* d_{IJ} 's greater than about 5 pC/N. By *effective* we means that in computing the strain tensor, the *uncontracted* tensor elements d_{ijk} 's only, should be used. And for all the "shear" d_{IJ} 's, i.e. those having J equal to 4, 5 or 6, the corresponding d_{ijk} 's are twice smaller.

Using this approximated tensor, one recovers the main features of table 3:

- The main tensile strain, ϵ_{11} , is a contraction (or expansion) along the polar axis, and can only be induced by an electric field applied along this polar axis too.
- The main shear strain, ϵ_{23} , is perpendicular to the polar axis, and can only be induced by a field along the **b** axis.
- A field applied along the E_3 axis (i.e. perpendicular to the plane of the molecules) has no significant effect.

It should be mentioned that the magnitude of the piezoelectric coefficients, depending strongly upon the definition of the cartesian system, is not optimized *a priori*. In particular, we noticed that it could be a little increased if the principal axes $\{p_i\}$ of ϵ_E - obtained with a field applied along the polar axis (i.e. from table 3: $p_1 = 0.98E_1 + 0.18E_3$, $p_2 = E_2$, $p_3 = -0.18E_1 + 0.98E_3$) - were used. It is interesting that these principal directions are nearly parallel to the MNA *dielectric* axes, p_1 making an angle of 10.6° with the polar axis (see fig.9), very close to the $8(1)^\circ$ found by Lipscomb for the X optical axis (Lipscomb *et al.*, 1981).

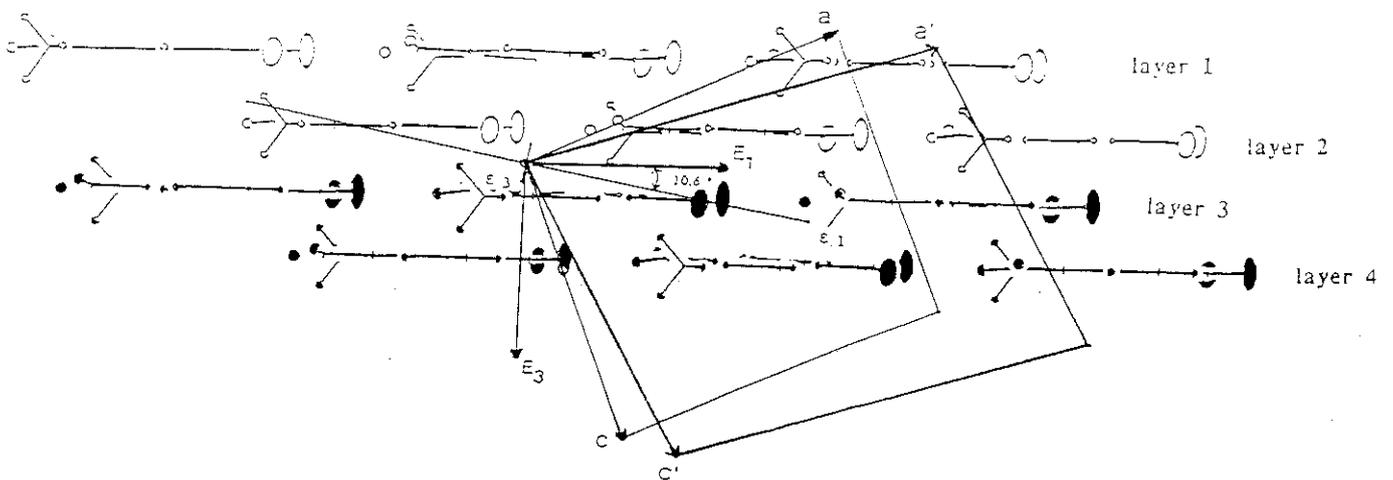


Figure 9: The deformation of the cell

The deformation of the cell in the plane (a,c) due to an electric field applied along the polar axis E_1 is plotted. The deformation has been amplified by 10^4 ! The principal strains, ϵ_1 and ϵ_3 , are also indicated (arbitrary scale), showing the predominance and the direction of the ϵ_1 component.

External strain versus internal strain

The interpretation of the deformation of the unit cell (induced for instance, by the field along the polar axis) in terms of the displacement of the molecules is not obvious from the structure (see fig. 9). But one should emphasize that the MNA molecules may undergo additional displacements which have no consequences in the deformation of the cell.

Indeed, it is well known that the most general deformation of a crystal is the superposition of a pure lattice (external) strain and of an internal strain (Born & Huang, 1954, pp 134; Nelson, 1979; Catti, 1989). The former keeps the atomic fractional coordinates constant, changing just the unit cell geometry, whereas the latter does just the opposite. Physically, in the case of a molecular crystal like MNA, the external strain corresponds to large intramolecular deformations, as if the unit cell medium was deformed continuously in a "rubber like" manner. The internal strain can then be considered as a relaxation of the crystal structure in order to respond to these energy unfavorable displacements (Barron, Gibbons & Munn, 1971; Nelson, 1979).

From the measurements of the shifts in the Bragg angles, only the external displacements can be deduced. But the internal displacements (i.e. the changes in the fractional coordinates) are accessible from the measurement of the variations in the diffracted intensities. Combining both results, the total displacement can be deduced. Graafsma (Graafsma *et al.*, 1990) by measuring the variations of the diffracted intensities of MNA, assuming a rigid body displacement of the molecules and including our observed deformation of the cell, found a surprising result for an electric field applied along the polar axis : the main displacement of the MNA molecules would be a rotation *around* this polar axis, by a tiny, $2 \cdot 10^{-3}^\circ$, but significant angle.

Piezoelectric and electrooptic effects

In view of our new results, we want here to reconsider the interpretation, given by Lipscomb (Lipscomb *et al.*, 1981), on the observed large electrooptic effect in MNA.

The linear electrooptic (LEO) effect is defined (Kaminow, 1974; Nelson, 1979) as the change in the optical permittivity ϵ^{-1} (and thus the refractive indices \mathbf{n}) of the crystal induced by an applied electric field \mathbf{E} :

$$\Delta(\epsilon_{ij}^{-1}) = \Delta(n_{ij}^2)^{-1} = \sum_{k=1}^3 r_{ijk} E_k$$

where the r_{ijk} 's are the coefficients of the LEO tensor \mathbf{r} .

The LEO effect arises from the coupling interaction with the matter of two electric fields : the optical field, E_{optical} , and the applied field, E_{lf} , usually static or of low frequency ($< 10^6$ Hz). E_{optical} modifies the refractive index through a *direct* (non linear) interaction with the electronic molecular density. But there is also a possible *indirect* LEO effect, which is more subtle : firstly, E_{lf} modifies the vibrations of the lattice (acoustic phonons), which in turn, influences the optical response of the molecules, through the phonon-electron interaction. In macroscopic terms, E_{lf} induces an elastic deformation of the crystal *via* the *piezoelectric* effect, which modifies the refractive index *via* the *elasto-optic* (or *photoelastic*, or *piezo-optic*) effect. The total LEO effect is the sum of both the direct and indirect effects :

$$r = r^{\text{electronic}} + r^{\text{electron-phonon}}$$

In practice, if the crystal is free to deform ("stress-free") both contributions may contribute and be even of the same order of magnitude and opposite sign. But, if strains are prevented, by clamping the crystal for instance, then $r^{\text{electron-phonon}} \approx 0$ and the LEO effect is primarily electronic in nature.

The contribution of the electronic states to the LEO coefficients can be determined experimentally by comparing the LEO susceptibility χ^{LEO} , and the second harmonic generation susceptibility χ^{SHG} of only electronic origin (Sigelle & Hierle, 1981).

In their measurement of the LEO effect in MNA, Lipscomb *et al.* applied a static electric field of about 10^6 V/m along the X and Z dielectric axes, which are nearly parallel to our E_1 and E_3 directions. Comparing the χ^{LEO}_{111} susceptibility (calculated from their r_{111} value, known within 37 %), and the χ^{SHG}_{111} (calculated from the reported second harmonic coefficient d_{111} , itself known within 25%), they found almost the same value, $\chi^{\text{LEO}}_{111} \approx \chi^{\text{SHG}}_{111} \approx 500 \cdot 10^{-12}$ m/V, with a very large standard deviation, $100 \cdot 10^{-12}$ m/V. From this result, they concluded that "the large value of the linear electrooptic effect in MNA is predominantly *electronic* in nature", the phonon-electron coupling (i.e. the piezo-elasto-optic effect) being negligible. This conclusion might be acceptable, regardless of the low accuracy of the measurements, if the crystals used were clamped. But they specifically mentioned that their samples were stress free.

We just want to emphasize that the piezoelectric effect in MNA might not be as benign as originally supposed, especially when the electric field is applied along the polar axis. Indeed, the 2-methyl-4-nitro-N-methylaniline (MNMA), very similar to MNA, has LEO coefficients dominated by the electrically-induced strains (Suter, Bosshard, Ehrensperger, Gunter & Twieg, 1988).

Towards a microscopic theory of the piezoelectric effect...

It is surprising to notice that since the pioneer work of Born and Huang (Born & Huang, 1954), no significant progress in the microscopic theory of the piezoelectricity has been made, and even though, they have been confined to ionic or covalent crystals (Kaplan, 1963), totally ignoring molecular ones. McLellan did try recently to formulate a quantum mechanical perturbation theory of the piezoelectric effect (McLellan, 1984), but it has not been yet applied.

We have shown (Gillet, Paturle, & Becker, 1990) in a very simplified case, that the piezoelectric effect could be quantitatively explained through an energy competition involving the polarization of an individual molecule, the dipolar interaction between molecules and both intra and intermolecular force constants. The generalization to a model structure for MNA will be discussed in a separate publication.

Lattice energy calculation, analytical calculation of the perturbed charge density, experimental measurements on other similar crystals, might give some important clues for a more effective modelization of the response of a molecular crystal to an external electric field.

CONCLUSIONS

This study showed that the X-ray diffraction method combined with the three-steps modulation method is a very powerful technique to investigate the response of a crystal to an electric field : the measurement of the shifts in the Bragg angles allows for a direct study of the piezoelectric effect (external strain), whereas the measurement of the variations of the diffracted intensities contains information about the microscopic interaction of the electric field with the molecular electronic structure (internal strain and/or others effects such as a molecular polarisation (Paturle *et al.*, 1989)).

Using this technique we observed a large piezoelectric effect in MNA. One should emphasize that the response of this compound to an external electric field seems to be always "large" especially along its polar direction, at least in the optical and static ranges of frequencies : large second harmonic generation effect, large electrooptic effect, large piezoelectric effect. The current models to explain the non linear properties of MNA have always assumed the molecules to be independant from one another. Our results on the piezoelectric behaviour of MNA suggest that the environment of the molecules and their mutual interactions might play a crucial role in the linear electrooptic effect. Zyss (Zyss & Berthier, 1982) has already shown the influence of the hydrogen bondings on the first hyperpolarisability of urea.

In view of our results on MNA, it would be also of great theoretical and technological interest to measure the piezoelectricity behaviour of the many others organic compounds used in nonlinear optics.

Appendix : The "derivative" method

Using the modulation method in the "2 θ " scan mode, three profiles I_0 , I_{\pm} of N $2\theta_i$ points are collected simultaneously. Assuming that the variation in the intensity on each point is mainly due to the overall shift $\Delta 2\theta_{\pm 0}$ of the profiles I_{\pm} compare to the profile I_0 (see §II.2), the intensity $I_{\pm}(2\theta_i)$ (or $I_{\pm}(2\theta_i)$) can be approximated on each point of the profile by

$$I_{\pm}(2\theta_i) \approx I_0(2\theta_i - \Delta 2\theta_{\pm 0,i})$$

where $\Delta 2\theta_{\pm 0,i}$ is the shift of the profile I_{\pm} (or I_{\pm}) at the point $2\theta_i$ of the scan.

But since $\Delta 2\theta_{\pm 0,i}$ is very small, $I_0(2\theta_i - \Delta 2\theta_{\pm 0,i})$ can be developed in the first order in $\Delta 2\theta_{\pm 0,i}$,

$$I_0(2\theta_i - \Delta 2\theta_{\pm 0,i}) \approx I_0(2\theta_i) - \dot{I}_0(2\theta_i) \Delta 2\theta_{\pm 0,i}$$

where

$$\dot{I}_0(2\theta_i) = \left(\frac{\partial I_0}{\partial 2\theta} \right)_{2\theta=2\theta_i}$$

The intensity differences $\Delta I_{\pm 0} = I_{\pm} - I_0$ may then be expressed as

$$\Delta I_{\pm 0}(2\theta_i) = - \dot{I}_0(2\theta_i) \Delta 2\theta_{\pm 0,i}$$

Introducing the "local response ratios", $\eta_{\pm 0,i} = \Delta I_{\pm 0}(2\theta_i) / I_0(2\theta_i)$, the shift in 2θ on each point of the profile is then given by

$$\Delta 2\theta_{\pm 0,i} = -\eta_{\pm 0,i} \frac{I_0(2\theta_i)}{\dot{I}_0(2\theta_i)}$$

REFERENCES

- BARRON, T.H.K., GIBBONS, T.G. & MUNN, R.W. (1971), *J. Phys. C : Solid St. Phys.*, **4**, 2805-2821
- BARSCHE, G.R. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 575-586
- BEVINGTON, P.R. (1969), *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Book Company
- BORN, M. & HUANG, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, New York
- CATTI, M. (1989), *Acta Cryst.*, **A45**, 20-25
- CHEMLA, D.S. & ZYSS, J. (1987), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1 and 2. New York Academic Press
- GILLET, J.M., PATURLE, A. & BECKER, P. (1990), Abstract n° PS-02.02.14 from the XVth Congress of the International Union of Crystallography, held in Bordeaux (France), 19/28 July 1990. *To be published as in Acta Cryst.* **A46**
- GRAAFSMA, H. *et. al.* (1990), *Private communication, to be published*
- HAUSSUHL, S. (1967), *Acta Cryst.*, **23**, 666-667
- ITOH, H., HOTTA, K., TAKARA, H. & SASAKI, K. (1986), *Applied Optics*, **25**(9), 1491-1494
- KAMINOW, I.P. (1974), *An introduction to electrooptic devices*, Academic Press edition
- KAPLAN, H. (1963), *Approaches to piezoelectricity and elasticity in mixed ionic covalent compounds*, Proceeding of the International Conference on Lattice Dynamics held in Copenhagen, Denmark, Edited by WALLIS, R.F
- KUBOTA, Y. & YOSHIMURA, T. (1988), *Appl. Phys. Lett.*, **53**(26), 2579- 2581
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, *New Serie, Group III : Crystal and Solid State Physics*, (1969), vol. 2, Springer-Verlag Berlin.Heidelberg.New York
- LEVINE, B.F., BETHEA, C.G., THURMOND, C.D., LYNCH, R.T. & BERNSTEIN, J.L. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**(4), 2523-2527
- LIPSCOMB, G.F., GARITO, A.F. & NARANG, R.S. (1981). *J. Chem. Phys.* **75**(3), 1509-1516
- McLELLAN, A.G. (1984), *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **17**, 2999-3007
- NELSON, D.F., (1979), *Electric, optic, and acoustic interactions in dielectrics*, Wiley-Interscience Publication
- NYE, J.F. (1957), *Physical Properties of Crystals*, 2nd edition (1987), Oxford Science Publications.
- PANUNTO, T.W., URBANCZYK-LIPKOWSKA, Z., JOHNSON, R. & ETTER, M.C. (1987), *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786-7797
- PATURLE, A. (1990), *Thèse : "Analyse par rayonnement synchrotron des petites perturbations structurales dans les cristaux moléculaires : cas d'un champ électrique"*, under press
- PATURLE, A., GRAAFSMA, H., BOVIATSI, J., LEGRAND, A., RESTORI, R., COPPENS, P., KVICK, Å. & WING, R. (1989). *Acta Cryst.* **A45**, FC25-FC28
- SIGELLE, M. & HIERLE, R. (1981), *J. Appl. Phys.*, **52**(6), 4199-4204
- Standards on piezoelectric crystals* (1949), Proc. Institute of Radio Engineers, **37**, 1378-1395.
- SUTTER, K., BOSSHARD, C., EHRENSPERGER, M., GUNTER, P. & TWIEG, R.J. (1988), *IEEE Journal of quantum electronics*, **24**(12), 2362-2366
- TOKURA, Y., KURITA, A. & KODA, T. (1985), *Phys. Rev. B*, **31**(4), 2588-2590
- ZOTOV, N. (1990), *Acta Cryst.*, **A46**, 627-628
- ZYSS, J. & BERTHIER, G. (1982), *J. Chem. Phys.*, **77**(7), 3635-3653

" Systematic study of the effect of an electric field on the X-ray scattering intensity of organic crystals "

Présentation orale de H. Graafsma à l'"American Crystallographic Association Meeting" de New Orleans (1990)

SYSTEMATIC STUDY OF THE EFFECT OF AN ELECTRIC FIELD ON THE X-RAY SCATTERING INTENSITY OF ORGANIC CRYSTALS. Heinz Graafsma, Antoine Paturle and Philip Coppens, Chemistry Department, SUNY/Buffalo, Buffalo NY 14214.[†]

Changes in scattering intensity due to an electric field have previously been reported for noncentrosymmetric organic crystals [1]. However, refinements of those effects, in terms of molecular polarizabilities, have thus far been unsuccessful.

To investigate the importance of the various contributions to the change in scattering intensity, a systematic study has been performed.

Calculations on the noncentrosymmetric 2-methyl-p-nitroaniline (MNA), show the change in scattering intensity caused by the converse-piezoelectric effect to be of the same order of magnitude as the reported changes [1].

The effect of the first-order converse-piezoelectric effect is eliminated by the use of centrosymmetric crystals. For this we used p-nitroaniline (NA), being the analog of noncentrosymmetric MNA, and p-nitropyridine-N-oxide (PNPNO), being the analog of noncentrosymmetric 3-methyl-p-nitropyridine-n-oxide (POM). Both NA and PNPNO showed no measurable change in scattering intensity (<0.1%), indicating the importance of the contribution of the converse-piezoelectric effect to the change in intensity.

A rigid body refinement program has been developed to determine the influence of both rotation and translation of the molecules on the scattering intensity. The program is being applied to data collected on POM and MNA, POM being a molecule with a small dipole moment, which is expected to show a relatively small rotational effect. MNA which has a large molecular dipole moment due to its donor-acceptor structure, is expected to show a larger rotational effect.

[†] Research supported by the National Science Foundation (CHE8711736).

1. Paturle, A., Graafsma, H., Boviatsis, J., LeGrand, A., Restori, R., Coppens, P., Kvik, A., and Wing, R. M., *Acta Cryst.*, **A45**, FC25(1989).

" The calculation of the charge density response to a static electric field in MNA "

Abstract de l'"International Union of Crystallography Meeting" de Bordeaux 1990.

Sera publié dans Acta Crystallographica (1990). A46

L'interprétation théorique déjà amorcée dans une collaboration avec J.M. Gillet et P. Becker, va conduire à une publication (J. Chem. Phys.) liée à cet abstract

THE CALCULATION OF THE CHARGE DENSITY RESPONSE TO
A STATIC ELECTRIC FIELD IN M.N.A

J.M.GILLET⁽¹⁾, A.PATURLE⁽²⁾, P.BECKER⁽¹⁾

*(1): Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie tour 16
4, place Jussieu 75252 Paris cedex 05 France*

*(2) Laboratoire de Cristallographie CNRS 166X
38042 Grenoble cedex France*

In order to analyse and interpret the effects observed in M.N.A by application of a static electric field (Paturle & al.(1989), *Acta Cryst.* 45, FC25, 28; Paturle, 1990), a calculation is made, using the finite field method, extension of the HONDO method, for field of orientation and magnitude similar to the experiment.

The charge density under the field can be expanded in powers of E, as

$$\rho(E, r) = \rho_0(r) + E \cdot \bar{\rho}_1(r) + E \cdot \bar{\rho}_2(r) \cdot E + \dots$$

where ρ_0 is the standard charge density, $\bar{\rho}_1$ and $\bar{\rho}_2$ the linear and quadratic responses.

The polarisation and hyperpolarisation tensors are given by

$$\alpha_{ij} = \int r_i \rho_{1j}(r) dr$$

$$\beta_{ijk} = \int r_i \rho_{2jk}(r) dr$$

During the calculation, the geometry is relaxed and optimized, in order to clearly discriminate among the atomic and electronic polarisabilities. An estimate of these two effects on X-Ray structure factors will be done.

The remaining effect that cannot be described by the present calculation, is the inverse piezoelectric effect which has been clearly evidenced by X-Ray diffraction, and which result is a systematic shift of the Bragg peaks. A model for this effect is proposed, based on a competition between elastic, electronic and dipolar forces.

RESUME

Le présent travail porte sur l'étude à l'aide du rayonnement synchrotron, des petites perturbations structurales dans les cristaux moléculaires, induites soit par une transition de phase, soit par une contrainte extérieure.

En particulier, nous avons mesuré avec une grande précision, les satellites du conducteur organique TTF-TCNQ à partir desquels une analyse détaillée de la structure modulée accompagnant la transition de Peierls a pu être obtenue.

Nous avons aussi étudié la réponse d'un cristal moléculaire à un champ électrique basse fréquence. A cette fin, nous avons monté un dispositif expérimental à la "National Synchrotron Light Source" de Brookhaven, Etats-Unis. Afin de mesurer des variations relatives d'intensités $\Delta I/I$ aussi petites que 10^{-4} et des déplacements de raies $\Delta\theta$ de l'ordre de 10^{-3}° , nous avons perfectionné et mis au point la méthode très précise "de modulation".

Nous avons appliqué cette technique avec succès au cristal organique, 2-méthyle 4-nitroaniline (MNA), connu pour ses propriétés optiques non linéaires exceptionnelles. Nous apportons ainsi des informations expérimentales nouvelles sur sa réponse diélectrique. En particulier, un premier modèle de la réponse électronique de MNA à un champ électrique a pu être élaboré à partir de la mesure des variations d'intensité $\Delta I/I$. De la mesure du décalage $\Delta\theta$ d'un grand nombre de raies, nous avons déduit le tenseur piézo-électrique complet de MNA, dominé par le coefficient $d_{11} \approx 14$ pC/N, le plus grand jamais observé dans un cristal organique.

Cette première étude fait l'objet à l'heure actuelle d'un développement important, tant sur le plan expérimental (mesures complémentaires au synchrotron, sur MNA et d'autres cristaux), que sur le plan théorique, où un travail approfondi de modélisation de la réponse (linéaire et non linéaire) d'un cristal moléculaire à un champ électrique est en cours.

SUMMARY

The small perturbations induced in molecular crystals by phase transitions or external stress have been studied by means of X-ray synchrotron radiation.

In particular, the satellites of the organic conductor TTF-TCNQ, have been accurately measured, from which a detail analysis of the modulated structure accompanying the Peierls transition has been obtained.

We have also studied the response of a molecular crystal to an applied low frequency electric field using an appropriate experimental apparatus constructed at the National Synchrotron Light Source in Brookhaven National Laboratories, USA. In order to measure relative intensity variations as small as 10^{-4} and angular shifts of the Bragg peaks of the order of 10^{-3}° , the very accurate "modulation method" has been improved and tested.

This technique has been applied to the non linear optical molecular crystal, 2-methyl 4-nitroaniline (MNA) from which new informations regarding its dielectric response has been obtained. In particular, a first model of its electronic response has been elaborated from the measurement of the intensity variations $\Delta I/I$. Besides, the full piezoelectric tensor of MNA has been deduced from the observed shifts in the Bragg angle. This tensor is dominated by the coefficient $d_{11} \approx 14$ pC/N, the largest ever observed in an organic crystal.

This study is currently undergoing an important development, both on the experimental side (complementary measurements at the synchrotron, on MNA and other crystals) and the theoretical side, with a large effort being carried out to model the linear and non linear response of a molecular crystal to an electric field.

MOTS CLES

Rayonnement Synchrotron
Diffraction X
Méthode de modulation
Effet piezo-électrique

2-Méthyle 4-Nitroaniline
Polarisation électronique
Optique non linéaire
TTF-TCNQ



