

T H E S E S

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble  
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Bernard DREYFUS

1ère THESE

Contribution à l'étude des imperfections dans les  
solides par la résonance quadrupolaire nucléaire

2ème THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Décembre 1956 devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL, Président

L. WEIL

P. TRAYNARD

Y. AYANT

} Examineurs

## CHAPITRE I

### GENERALITES

INTRODUCTION : Le principe même de la résonance quadrupolaire nucléaire (RQN) est maintenant bien connu. Il n'est pas dans notre intention d'exposer à nouveau les traits fondamentaux de cette branche particulière de la spectroscopie des radio-fréquences découvertes en 1949 par DEHMELT et KRUGER (1). En nous limitant à des exposés en français, nous renverrons le lecteur aux thèses antérieures de Y. AYANT (2), M. BUYLE-BODIN (3) et de D. DAUTREPPE (4).

Il nous suffira de rappeler la formule donnant les énergies des niveaux de nombre quantique nucléaire  $I_z$ .

$$(I-I) \quad \mathcal{H} = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \left[ 3 I_z^2 - I(I+1) \right] \left( 1 - \frac{3}{2} \theta^2 \right)$$

$I$  est le spin du noyau,  $I_z$  sa composante suivant la direction  $Oz$  ;  $e$  et  $Q$  est la constante quadrupolaire du noyau ;  $e$  étant la charge électronique,  $Q$  a les dimensions d'une surface et s'exprime en barns ( $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>).

$q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  est le gradient du champ électrique créé par la liaison chimique.

Cette formule est établie dans le cas particulier d'une liaison ayant la symétrie de révolution autour de  $Oz$ . Cette liaison est supposée osciller rigidement autour de sa direction d'équilibre  $Oz$  ;  $\theta$  est l'angle mesurant l'écart par rapport à la position d'équilibre (modèle de BAYER (5)).

Lorsque  $I = 3/2$  il n'y a qu'une seule fréquence de transition ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ). C'est le cas, entre autres de  $Cl^{35}$ ,  $Cl^{37}$ ,  $Br^{79}$ , et  $Br^{81}$ .

Lorsque  $I = 5/2$  (c'est le cas de  $I^{127}$ ) il y a 2 transitions ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) et ( $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ) ; cette dernière correspond à une fréquence sensiblement double de l'autre ; nous ne l'avons pas étudiée.

Dans le modèle même de Bayer, on peut écrire des formules plus complètes, tenant compte du fait que le gradient du champ n'est en général pas de révolution. Mais l'apparition d'un paramètre supplémentaire, qui n'est pas déterminable dans nos mesures, les rend peu maniables et nous ne nous en servons pas.

Simplement, la fréquence de transition sera donnée par

$$(I-2) \quad \nu = Kq \left( 1 - \frac{3}{2} \overline{\theta^2} \right)$$

#### LA RESONANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE ET L'ETAT CRISTALLIN

Nous pensons utile de décrire ici très brièvement les principales directions vers lesquelles se sont orientées les diverses recherches depuis 1949.

I - Les travaux les plus nombreux concernent l'étude de la "liaison chimique";  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  étant une grandeur d'origine électronique, est évidemment sensible à la nature de la liaison, covalente (simple ou multiple) ou polaire. Voici par exemple, les fréquences de résonance de  $Cl^{35}$  dans quelques composés :

Cl Na	(composé ionique)	0
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	(liaison covalente)	35 MHz
Cl <sub>2</sub> Hg	(liaison hybride intermédiaire entre une liaison ionique et une covalente)	22 MHz

Dans ce genre d'étude les effets intermoléculaires sont plutôt gênants et l'on aimerait pouvoir les éviter.

2 - Quelques études de structure ont été effectuées, en utilisant l'effet Zeeman sur des monocristaux. On a ainsi un moyen simple et efficace d'obtenir la direction des liaisons chimiques par rapport aux axes du cristal, introduisant quelques données complémentaires à celles fournies par les rayons X.

3 - Le premier, Bayer (5) a attribué la diminution observée de la fréquence de résonance, lorsque la température croît, à l'augmentation de  $\overline{\theta^2}$ . (I-2) Il en a déduit une fréquence de libration des molécules compatible avec celles mesurées par absorption infra-rouge ou par spectroscopie Raman.

Dautreppe et moi-même avons ainsi, mis en évidence une variation du spectre de libration avec la température et la pression (4) (6) (7) (8).

4 - Des travaux théoriques ont été consacrés à diverses questions : relaxation, interaction spin-spin, etc... (en particulier par Y. AYANT (2)). Notons que l'important problème à la fois théorique et expérimental, de l'origine de la largeur de la raie d'absorption, n'a pas encore été résolu pour bien des composés.

Enfin, signalons, entre autres, le travail de M. BUYLE-BODIN sur les semi-rotations, montrant que, dans ce domaine, la RQN est un instrument de recherches au moins aussi fructueux que son aînée la résonance magnétique nucléaire.

#### PLAN GENERAL :

Le présent travail est la suite logique des recherches que nous avons effectuées au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble, avec D. Dautreppe. Nous avons pu montrer que dans les composés moléculaires (type  $p\text{-Cl}_2\varphi$ ), la RQN donnait des renseignements sur le comportement du spectre des vibrations (terme en  $\Theta^2$ ) du cristal, sous l'influence de causes externes.

Nous avons alors pensé, qu'au voisinage d'une impureté, les  $\Theta^2$  des molécules sont perturbés et provoquent un affaiblissement et un élargissement de la raie d'absorption.

Le calcul de cet effet dynamique lié au "modes d'impuretés" peut être conduit jusqu'au bout, sans la connaissance de la forme du spectre de vibration, grâce à une méthode originale proposée par Y. Ayant. Les calculs sont exposés en détail au Chapitre III.

Les recherches faites pour vérifier cette idée, nous ont montré que d'autres effets masquent, en général, ceux que nous attendions. Quelques lois générales concernant ces effets (de gradient) sont exposées au Chapitre II.

Nous exposerons l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur les impuretés, avec nos interprétations au Chapitre IV.

Nous avons montré que la RQN est également sensible à d'autres catégories d'imperfections (tensions internes, dislocations etc...) qu'un "travail à froid" peut créer dans un cristal.

Ces imperfections de structure sont bien connues dans les métaux et les composés ioniques où on les étudie par leur influence sur les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques Etc.....

C'est par contre la première fois à notre connaissance qu'elles sont l'objet d'étude dans les cristaux moléculaires. Les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine sont exposés au chapitre IV.

L'action des impuretés sur la raie de RQN, avait été déjà observée (10) (11) (12), mais n'avait pas fait l'objet d'une étude systématique, et aucune conclusion précise n'en avait été tirée par leurs auteurs.

Nous avons tiré grand profit de l'exposé-programme de N. BLOEMBERGEN (13), et en particulier des travaux de son équipe sur les alliages métalliques. Les effets quadrupolaires y jouent le rôle d'une perturbation, alors que dans notre travail ils jouent le rôle principal.

CHAPITRE II

LES EFFETS DE GRADIENT

EFFETS DE GRADIENT - EFFETS DYNAMIQUES On distingue dans l'équation (I-2) deux causes principales de variation de la fréquence de RQN.

1 - Le terme  $q = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  C'est le seul terme qui resterait si tous les atomes étaient immobiles. On l'approche au zéro absolu, sans cependant l'atteindre à cause des vibrations du point zéro. Nous appellerons statiques ou de gradient les effets qui font varier ce terme. Ils seront causés en général par une variation du réseau cristallin soit homogène (compression ou dilatation), soit locale (présence d'impuretés ou d'une imperfection quelconque).

2 - Le terme en  $\theta^2$ . Il est lié à l'agitation thermique ; il dépend au premier chef de la température mais également des constantes élastiques du cristal par l'intermédiaire du spectre de vibration (4) (7). Nous appellerons dynamiques les effets liés à ce terme.

Remarquons que (I-2) n'est qu'une conséquence du modèle approché de Bayer. La réalité est plus complexe. Le potentiel électrique V au point r, au voisinage d'un noyau dont l'écart à la position de repos est u, est fonction de r, u et des  $u_i$ , écarts à la position d'équilibre des autres noyaux. V se développe en série de Taylor, symboliquement :

$$(II-I) \quad V(r, u, u_i) = V(0) + r \frac{\partial V(0)}{\partial r} + u \frac{\partial V(0)}{\partial u} + u_i \frac{\partial V(0)}{\partial u_i} + \frac{1}{2} \left[ r^2 \frac{\partial^2 V(0)}{\partial r^2} + \dots \right]$$

l'indication (0) veut dire :  $r = 0, u = 0, u_i = 0$  (tous les noyaux en position d'équilibre)

On a la relation évidente :  $\frac{\partial V(0)}{\partial r} = 0$

De l'expression (II-I) qui donne le potentiel à l'endroit du noyau (on fait  $r = u$ ), on doit pouvoir, en principe, tirer : le spectre de vibration des noyaux, puisque les forces s'exerçant sur ceux-ci sont d'origine électrique :

$$\frac{m}{Ze} \frac{d^2 u}{dt^2} = - \frac{\partial V(u, u, u_i)}{\partial r}$$

Dans l'approximation du premier ordre (phonons) n'interviennent que les dérivées secondes de V.

- la dilatation du solide, due aux termes d'ordres supérieurs de l'équation précédente (dérivées d'ordre 3, 4...)

- la fréquence de résonance quadrupolaire liée à la valeur moyenne du gradient du champ, et la relaxation quadrupolaire.

Bien qu'il existe des relations entre ces grandeurs (II-I) est inabordable en raison du trop grand nombre de paramètres.

Retenons simplement, pour la fréquence de résonance, l'allure suivante :

$$(II-2) \quad \nu = A(\epsilon) + B(\epsilon) \overline{u^2}(T, \epsilon) + B_2(\epsilon) \overline{u_i^2}(T, \epsilon) + B'_1(\epsilon) \overline{u u_i}(T, \epsilon)$$

$\epsilon$  est un paramètre de forme, par exemple la dilatation du cristal depuis 0°K.

A fait intervenir les dérivées d'ordre 2. Les B font intervenir celles d'ordre 4.

Dans le modèle de Bayer  $u = \theta$ , les  $u_i$  n'interviennent pas et on a la relation exceptionnelle  $B = -3/2 A$ .

Dans le cas de mouvements de translation, on utiliserait de préférence les combinaisons  $(u - u_i)$ .

Les  $u^2$ ... dépendent de T et de  $\epsilon$  (par l'intermédiaire du spectre de vibration) on voit donc que les effets dynamiques et les effets de gradient sont intimement couplés.

ACTION D'UNE IMPURETE DANS LE CRISTAL : L'introduction d'une molécule étrangère dans un cristal produit une déformation locale du réseau. Le calcul exact du déplacement des molécules et de la variation du gradient qui en résulte, est impraticable (au Chapitre IV nous utiliserons la théorie de l'Elasticité pour évaluer les déformations à longue distance).

Malgré ces difficultés, nous allons trouver, à l'aide d'arguments très simples, quelques lois de variation en fonction de la concentration en impuretés, qui seront très utiles pour l'interprétation des résultats. Ces lois n'auront en quelque sorte qu'une signification purement géométrique.

Nous séparerons les effets de gradient en deux suivant leur intensité :

1 - Ceux qui affectent le couplage quadrupolaire d'une quantité nettement supérieure à la largeur de raie ; disons pour fixer les idées au moins deux fois. La fréquence des noyaux touchés en est déplacés d'autant et ils deviennent expérimentalement inobservables. Le nombre de noyaux résonants dans un volume d'échantillon donné, diminue et par suite l'aire de la courbe d'absorption doit aussi diminuer.

2 - Ceux qui, moins intenses, affectent moins le couplage quadrupolaire. Les noyaux touchés sont toujours observables mais à des fréquences légèrement décalées par rapport à la fréquence normale. Il en résulte un élargissement de la raie d'absorption.

On peut s'attendre à une frontière relativement nette entre les deux types d'effets, car toutes les perturbations dues à l'impureté (modification de structure, effets dynamiques) varient très rapidement avec la distance.

DIMINUTION DE L'INTENSITE DU SIGNAL : Soit  $c$  la concentration moléculaire de l'impureté ; nous supposons que la solution solide est parfaitement désordonnée (sans corrélation entre les positions des impuretés). Mathématiquement cela revient à dire que chaque site du cristal a la probabilité  $c$  d'être occupé par une molécule impure et  $1-c$  par une molécule du solvant et ceci indépendamment de l'occupation des sites voisins.

Considérons un site particulier A. Soit  $N$  le nombre de ses plus proches voisins qui exercent sur lui une action forte (du type I) lorsqu'ils sont occupés par une impureté.

Pour que le site A participe à la résonance, il faut d'abord que A soit occupé par une molécule du solvant, (probabilité  $1-c$ ) et ensuite qu'aucun des  $N$  sites voisins ne soit occupé par une molécule impure (à cause de l'indépendance d'occupation des sites la probabilité vaut  $(1-c)^N$ ).

Au total A participera à la résonance dans la proportion  $(1-c)^{N+1}$ . Comme tous les sites sont équivalents, l'intensité  $I$  de la raie d'absorption, en fonction de l'intensité  $I_0$  de la même quantité de l'intensité de solvant pur, vaut :

$$(II-3) \quad I = I_0 (1 - c)^{N + 1}$$

Cette formule est susceptible d'une représentation graphique simple dans un diagramme semi-logarithmique, où il conduit à une droite si l'on porte  $\log I$  en ordonnée et  $c$  en abscisse. Cela provient de ce qu'aux faibles concentrations étudiées ( $c < 0,1$ )  $\log(I-c) \approx -c \log e$ .

La pente de la droite donne directement  $N + I$ .

ELARGISSEMENT DE LA RAIE D'ABSORPTION : Le calcul de la forme de la raie élargie par les impuretés nécessiterait la connaissance exacte de la forme de la raie pure, et la fonction de distribution des écarts de fréquence causés par les impuretés. Il est plus aisé de ne calculer que les deux premiers moments de cette distribution. Nous suivons ainsi une méthode devenue traditionnelle en résonance magnétique (14), où l'on préfère en général utiliser les seconds moments, aisément calculables, que la largeur ou la forme de la raie, quantités qui nécessitent beaucoup plus d'informations.

Soit au centre des coordonnées, la molécule A dont on étudie la résonance. Nous désignons symboliquement par  $[1]$  un site quelconque du cristal ( $[1]$  indique à la fois la position d'une maille et la molécule considérée dans la maille).

Soit  $\Delta\nu_{[1]}$  le glissement de la fréquence de résonance de A, occasionné par la présence en  $[1]$  d'une molécule impure. Nous ferons ici l'hypothèse que les effets de gradient (les glissements de fréquence) sont additifs.

Le glissement total de fréquence  $\Delta\nu$  de la molécule A est alors la somme des fonctions aléatoires indépendantes :

$$(II-4) \quad \Delta\nu = \sum_{[e] > N} X_{[e]}$$

la restriction dans la sommation est nécessaire pour exclure l'effet des sites les plus proches, qui ne contribuent pas à l'élargissement observé mais à la diminution du signal.

Les  $X_{[1]}$  ont les fonctions de distribution suivantes :

$$(II-5) \quad X_{[1]} \left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ avec la probabilité } 1-c \\ = \Delta_{v_{[e]}} \text{ avec la probabilité } c \end{array} \right.$$

Les théorèmes sur la somme des fonctions aléatoires indépendantes s'appliquent ici : la valeur moyenne de la somme est la somme des valeurs moyennes ; le second moment centré de la somme est la somme des seconds moments centrés de chaque fonction. D'où les deux formules :

$$(II-6) \quad \overline{\Delta v} = c \sum_{[e] > N} \Delta_{v_{[e]}} = c \Delta_1$$

$$(II-7) \quad \overline{\Delta v^2} - \overline{\Delta v}^2 = c(1-c) \sum_{[e] > N} (\Delta_{v_{[e]}})^2 = c(1-c) \Delta_2$$

Il convient d'ajouter à (II-7) le second moment  $\Delta v_0^2$  de la raie d'absorption du corps pur. Ceci est mathématiquement correct si les deux causes sont indépendantes ; c'est le cas lorsque  $\Delta v_0^2$  est dû à l'interaction spin-spin, aux fluctuations du gradient du champ (2) ou même à des tensions internes, à condition qu'il n'y ait pas d'interaction entre les tensions et les impuretés. signalons enfin, qu'aux concentrations étudiées (Chapitre IV)  $1 - c \approx 1$ , grâce à quoi (II-6 et 7) deviennent :

$$(II-6) \quad \overline{\Delta v} = c \Delta_1$$

$$(II-8) \quad \overline{\Delta v^2} - \overline{\Delta v}^2 = \Delta v_0^2 + c \Delta_2$$

Ces deux formules donnent les lois du déplacement de la raie et de son élargissement en fonction de la concentration en impuretés.  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont deux constantes ne dépendant que de la nature des molécules mises en cause.

INFLUENCE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE : Les calculs précédents ont été faits dans l'hypothèse d'une solution solide parfaitement désordonnée. On voit facilement que la formule (II-3) n'est plus valable s'il existe des corrélations entre les positions des molécules impures.

Suivant Cowley (15) (cité par Bloembergen) nous définissons des paramètres d'ordre de la manière suivante :

$$(II-9) \quad p(B,i,A) = (1-c) (1-\alpha_i)$$

$p(B,i,A)$  est la probabilité pour que B (molécule impure), occupant l'origine, on ait une molécule pure A au site  $i$ .  $\alpha = 0$  correspond au désordre parfait.

$0 < \alpha < 1$  correspond à une diminution de concentration en A et donc au cas où en position  $i$ , A et B se repoussent.

$0 > \alpha > -c/(1-c)$  correspond à une augmentation de concentration en A.

De (II-9) on déduit facilement les 3 autres coefficients :

$$(II-10) \quad \begin{aligned} p(B,i,B) &= c + (1-c)\alpha_i \\ p(A,i,B) &= c(1-\alpha_i) \\ p(A,i,A) &= (1-c) + c\alpha_i \end{aligned}$$

Nous allons chercher la probabilité pour que la région critique entourant A et composée de  $N$  sites, soit occupée uniquement par des A.

Séparons  $N$  en couches successives, occupant la même position relative par rapport à A. Soit  $N_I$  et  $\alpha_I$  le nombre des molécules de la première couche et leur paramètre d'ordre (il est supposé le même pour toutes les molécules de la même couche puisque l'énergie est la même). Soit  $N_i$  et  $\alpha_i$  les quantités relatives à la  $i$ -ème couche. Nous nous arrêterons à :

$$N_1 + N_2 + \dots + N_p = N$$

L'intensité relative est alors donnée par le produit des probabilités :

$$\frac{I}{I_0} = (1-c) [1-c(1-\alpha_1)]^{N_1} \dots [1-c(1-\alpha_p)]^{N_p}$$

Passant au logarithme et supposant comme plus haut c assez petit pour que  $\text{Log}[1-c(1-\alpha_1)] \sim -c(1-\alpha_1)$  ; il devient :

$$(II-II) \quad \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -(N+1)c \left[ 1 - \frac{N_1\alpha_1 + \dots + N_p\alpha_p}{N+1} \right]$$

Les paramètres d'ordre interviennent d'une manière assez compliquée, nous remplacerons la quantité entre crochets par  $1 - \bar{\alpha}$  où  $\bar{\alpha}$  est un paramètre d'ordre moyen valable à l'intérieur de la région critique. On voit que si  $\bar{\alpha} > 0$  (les molécules B s'attirent) l'intensité du signal décroît moins vite avec la concentration que dans le cas du désordre parfait. Elle décroît plus vite si  $\bar{\alpha} < 0$ . Ces résultats sont évidents physiquement.

Cowley a développé une théorie permettant le calcul des  $\alpha$  en fonction de la température et des quantités

$$I/2 \quad V_{AA}(1) + V_{BB}(1) - V_{AB}(1)$$

où  $V_{AA}(1)$  ..... sont les énergies potentielles des 2 molécules A.....en position (1). Il ne saurait être question d'écrire explicitement la suite d'équations donnant les  $\alpha$  pour la structure cristalline des  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ .

Aux faibles concentrations les équations de Cowley montrent que  $\alpha_i \rightarrow 0$ . Nous admettrons que dans la région nous concernant,  $\alpha_i$  est proportionnel à q (Voir Cowley fig.5)

Posant alors  $\bar{\alpha} = kc$  l'équation (II) devient :

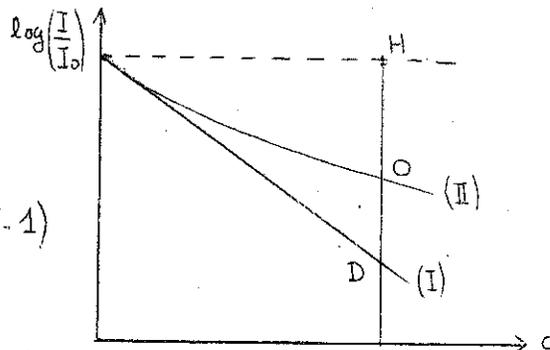
$$(II-I2) \quad \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -(N+1)c(1-kc)$$

Dans le diagramme semi-logarithmique la loi est alors parabolique. Aux grandes dilutions la loi tend vers la droite de coefficient  $-(N+1)$  (cas du désordre parfait), ce qui est satisfaisant physiquement.

La lecture de  $\bar{\alpha}$  se fait directement sur le graphique : (fig. II-I)

$$(II-13) \quad \bar{\alpha} = \frac{\overline{D_0}}{\overline{D_H}}$$

figure (II-1)



Les 2 courbes I et II correspondent au même N.

(I) dans le cas d'une solution solide désordonnée.

(II) dans le cas d'un ordre à courte distance [  $\bar{\alpha} > 0$  ]

### INFLUENCE DE LA NON-ADDITIVITE DES EFFETS DE GRADIENT

En fait on a toutes les raisons de penser que les glissements de fréquence ne s'ajoutent pas scalairement comme nous l'avons supposé au paragraphe précédent : les  $\Delta\nu_{[i]}$  sont proportionnels à des variations du gradient du champ, qui a une nature tensorielle.

Si les  $\Delta\nu_{[i]}$  ont un signe bien déterminé (le glissement a toujours lieu vers les hautes fréquences par exemple), on prévoit que même si les perturbations s'ajoutent tensoriellement

$$(II-14) \quad \Delta\nu_{[i,j]} \leq \Delta\nu_{[i]} + \Delta\nu_{[j]}$$

$\Delta\nu_{[i,j]}$  représente le glissement de fréquence dû à l'action simultanée de 2 molécules impures en position [i] et [j].

La non-additivité causera donc en général une variation moins rapide des phénomènes en fonction de la concentration.

La conséquence de cet effet, pour la diminution de l'intensité de la raie sera négligeable aux concentration très faibles puisqu'elle fait intervenir les cas extrêmement rares où 2 molécules (ou davantage) impures se trouvent simultanément dans le domaine critique N.

Pour préciser, supposons que si une seule molécule impure est dans le domaine N, la molécule A ne résonne plus. Par contre si 2 molécules s'y trouvent simultanément, il se peut que sur les  $\frac{N(N-1)}{2}$  configurations possibles, Z d'entre elles aient un effet petit sur A (par suite de compensations) et permettent d'observer sa résonance.

La probabilité pour que A soit observable est :

$$\begin{aligned} & (I-c)^{N+1} \quad (\text{aucune molécule impure dans } N) \quad + \\ & Z(I-c)^{N-1} \quad (2 \text{ molécules impures compensant leur effet}) \quad + \dots \\ \text{soit} & \quad (1-c)^{N-1} \cdot [1 - 2c + Zc^2 + \dots] \end{aligned}$$

Passant aux logarithmes et développant en série jusqu'au second ordre, il vient :

$$(II-I5) \quad \log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \log e \left[ -c(N+1) - c^2 \frac{N-1}{2} + c^2(Z-1) \right]$$

Les 2 premiers termes du crochet se trouvent déjà dans (II-3) (lorsqu'on développe le logarithme au second ordre). Le troisième terme qui nous intéresse ici est en  $c^2$ , il n'intervient donc pas aux concentrations évanescences.

Par contre, Z peut être notablement plus grand que  $(N-1)/2$  et donner lieu à une loi parabolique (analogue à celle due à un ordre à courte distance).

L'action de la non additivité des effets de gradient sur  $\overline{\Delta v}$  et  $\overline{\Delta v^2}$  est compliquée du fait que le domaine critique dépend maintenant du nombre de molécules qui s'y trouvent. Nous ne nous étendrons pas sur ce point, d'autant plus que nous manquons de résultats expérimentaux.

Nous nous contenterons de donner sans démonstration les formules obtenues lorsque  $Z = 0$  (cas où les compensations ne sont pas suffisantes pour agir à l'intérieur du domaine critique).

$$(II-I6) \quad \overline{\Delta v} = c \sum_{[l] > N} \Delta v_{[l]} + c^2 \sum_{[l] > N} [\Delta v_{[l]} - \Delta v_{[l]} - \Delta v_{[l]}] + \dots$$

$$(II-I7) \quad \overline{\Delta v^2} - \overline{\Delta v}^2 = c(1-c) \sum_{[l] > N} \Delta v_{[l]}^2 + c^2 \sum_{[l] > N} \Delta v_{[l]}^2 - (\Delta v_{[l]} + \Delta v_{[l]})^2 + \dots$$

Les deux premiers termes de chaque formule correspondent respectivement à (II-6) et (II-7).

Les deux seconds termes, en  $c^2$ , s'annulent évidemment lorsque

$$\Delta v_{[l]} = \Delta v_{[l]} + \Delta v_{[l]} \quad \text{Ils ont, en général, un signe opposé aux premiers (II-I4).}$$

## CONDITIONS D'APPLICATION DES FORMULES AUX PARADIHALOGENO-BENZENES

Nous avons admis, jusqu'à présent, que tous les sites du cristal sont équivalents et que d'autre part, le glissement de fréquence était défini par un seul  $\Delta\nu$ , pour chaque molécule.

Malgré la présence de deux molécules par maille (I6), la première condition est réalisée : mais quant à la seconde, il ne faut pas oublier qu'il y a deux atomes d'halogène dans chaque molécule et qu'ils seront affectés différemment.

Il suffirait de multiplier par 2 le nombre des indices des formules précédentes, en introduisant par exemple  $\Delta\nu_{[1]}^{(1)}$  et  $\Delta\nu_{[2]}^{(2)}$  actions d'une impureté au site (1) sur les halogènes (1) et (2) de la molécule centrale.

Les formules précédentes prendraient un aspect légèrement plus compliqué, mais l'essentiel des conclusions reste valable.

Il est manifeste, par ailleurs, que la composition isotopique de l'échantillon n'influe pas sur ces lois.

### QUELQUES ORDRES DE GRANDEUR :

Les perturbations du gradient sont dues à un changement de la nature ou de la disposition des molécules voisines. Il n'est pas inutile de préciser ici la part qui revient à ces actions intermoléculaires.

1 - Le couplage quadrupolaire nucléaire dans les composés  $CHX_3$  semble être de 8 % plus élevé dans le gaz que dans le solide<sup>(17)</sup>. On s'attend à ce que, dans un solide, les variations ne soient qu'une faible fraction de ces 8 %, qui correspondent à la disparition quasi-totale des actions intermoléculaires.

2 - Dans  $PC_6H_4Cl_2$ , la fréquence (environ 35 MHz) diminue de 540 kHz entre 0°K et 300°K. Pour une telle variation de volume (estimée à environ 6 %), la variation de  $q$  est certainement inférieure à cette valeur, puisque, nous avons pu, avec D. Dautreppe<sup>(6)</sup> l'attribuer presque quantitativement aux effets dynamiques seuls et à la variation des fréquences Raman avec la température.

3 - On connaît actuellement 3 phases cristallines pour  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Les phases  $\beta$  et  $\gamma$  résonnent environ à 25 kHz et 430 kHz plus haut que la phase  $\alpha$ . Il n'est pas exclu que les effets dynamiques, différents dans les 3 phases, participent pour une large part à ces variations.

4 - Une pression de 1000 kg/cm<sup>2</sup> sur  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  à température ordinaire augmente la fréquence de 33 kHz (4) (7), pour une diminution du volume estimée à 1,8 %. Là encore, il est probable que les effets dynamiques interviennent pour la plus grande part.

Au total, il semble que les variations de gradient seront au plus de l'ordre de quelques  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ . (Signalons que la largeur de la raie, estimée en cycles, est au plus  $10^{-4}$  fois la fréquence de résonance.

INTERPRETATION DES RESULTATS DE DEAN ET LINSTRAND:

Ces auteurs (18) ont mesuré à différentes températures l'effet de la pression sur les 3 phases connues de  $p\text{-Cl}_2\varphi$ . Les variations de fréquence de RQN sont proportionnelles à la pression jusqu'aux plus fortes pressions utilisées (560 kg/cm<sup>2</sup>)

Le tableau ci-dessous résume leurs résultats. Les coefficients sont donnés en kHz pour 100 kg/cm<sup>2</sup>.

	29°C	0°C	- 76°C
phase $\alpha$	+ 3,7	+ 2,14	- 0,71
phase $\beta$	+ 3,7		
phase $\gamma$		+ 2,14	+ 0,14

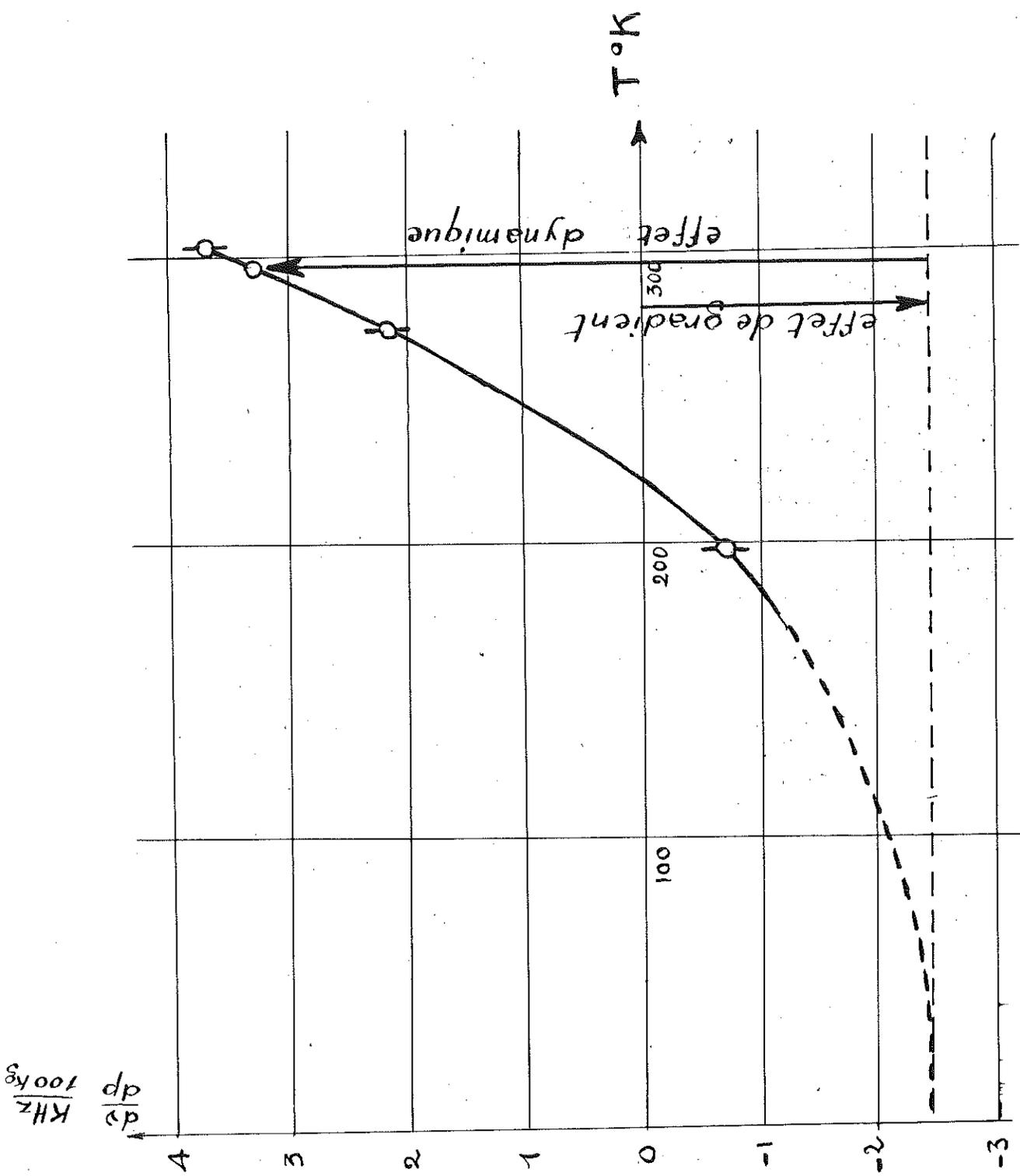


fig. II-2

Nous avons porté Fig (II-2) les mesures relatives à la phase  $\alpha$  ainsi que la mesure antérieure de Dautreppe (4) (7) à 22°C. Ce dernier a observé la linéarité de l'effet jusqu'à 900 kg/cm<sup>2</sup>.

La conclusion de Dean et Linstrand est que "les actions intermoléculaires dépendent fortement de la température" (donc en réalité du volume).

Au contraire, Dautreppe et moi-même, ne disposant pas de résultats aussi complets, avons proposé une interprétation selon laquelle  $q$  était constant (pas d'effet intermoléculaire ou de gradient), et l'effet observé d'origine purement dynamique. (variation du spectre Raman externe avec la pression).

Les nouvelles données expérimentales permettent de préciser ce point de vue. Nous pensons qu'aux effets dynamiques positifs se retranche un effet de gradient sensiblement indépendant de la température, contrairement au point de vue soutenu par Dean et Linstrand. Cet effet de gradient représente environ 40 % de l'effet dynamique à température ordinaire. Ceci justifie la conclusion à laquelle nous étions arrivés dans notre premier travail : "toutefois un tel effet (de gradient) s'il existe, est au plus de l'ordre de grandeur de l'effet dynamique et très probablement plus petit.."(7)

Nos arguments reposent sur trois remarques :

1 - La linéarité observée de l'effet de pression sur la fréquence pour des pressions allant jusqu'à 560 (ou même 900) kg/cm<sup>2</sup>

2 - L'allure sensiblement linéaire du coefficient de pression en fonction de la température dans la "zone classique" (cf. fig. II-2)

3 - La similitude des ordres de grandeur, et des variations thermiques du coefficient de pression pour les 3 phases, malgré leurs structures différentes.

Montrons en effet, que la conclusion de Dean et Linstrand est contradictoire.

D'une part, sous l'effet de la pression, la fréquence varierait proportionnellement au volume, au moins jusqu'à une contraction de 1,6 % ( nous avons pris pour coefficient de compressibilité  $\chi = 18 \cdot 10^{-12}$  cgs (valeur du naphthalène solide).

D'autre part, on peut obtenir la même contraction de 1,6 % par un refroidissement d'environ 50°C (nous avons admis un coefficient de dilatation  $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$ , égal à celui du naphthalène entre - 188°C et 17°C).

Dans ces conditions le coefficient de pression devrait rester constant, or il tombe de 3,7 à 1,3 (fig. II-2)

Bien qu'il puisse y avoir une certaine incertitude sur les valeurs ci-dessus, on voit que l'hypothèse d'effets de gradient seuls est à rejeter puisque dans des circonstances comparables elle conduirait à une loi linéaire pour la pression, et à un coefficient qui ne devrait pas dépendre de la température.

Par contre, s'il s'agissait uniquement d'effets dynamiques, il faudrait d'une part que le coefficient soit linéaire en T dans la zone classique (ce qui est vérifié) et d'autre part que le coefficient soit toujours positif.

L'hypothèse d'un effet dynamique positif auquel vient se soustraire un effet de gradient indépendant de T permet de comprendre l'allure de la courbe. Aux basses températures, les effets dynamiques commencent à devenir petits vers la température de l'air liquide. Cette diminution est du reste accentuée par l'augmentation des fréquences Raman (loi en  $\gamma^{-3}$ ).

Nous n'avons pas cherché à calculer l'extrapolation de la loi (fig. II-2) vers 0°K, trop de paramètres nous faisant défaut. Nous pensons que l'allure adoptée n'est cependant pas très éloignée de la réalité.

Un argument vient renforcer notre point de vue : les trois phases ont des coefficients presque identiques. Cela n'a rien d'étonnant si l'effet de gradient dépend linéairement des distances intermoléculaires dans un domaine assez grand et puisque l'effet dynamique est du même ordre pour les trois phases.

Par contre dans l'hypothèse de Dean et Linstrand on s'attendrait à ce que les effets de gradient conduisent à des valeurs totalement différentes d'une phase à l'autre, puisque pour une phase donnée, ils varient très rapidement avec le volume, jusqu'à changer de signe.

En conclusion, nous admettrons dans ce qui suit, que les effets de gradient ne dépendent pas de la température, et sont proportionnels aux déformations du cristal dans un domaine relativement étendu.

### CHAPITRE III

#### LES EFFETS DYNAMIQUES

INTRODUCTION : Comme nous l'avons vu, dans l'expression de la fréquence de la RQN interviennent des termes en  $\bar{\theta}^2$  (I-2) ou en  $u^2$  (II-2) ; ce sont les valeurs quadratiques moyennes des amplitudes de libration de la molécule (modèle de Bayer) ou de vibration des atomes dans le cas général. Après le succès quasi-quantitatif de l'interprétation de la variation de la fréquence de la RQN avec la température et la pression (4) (6) (7) uniquement à partir des effets dynamiques, nous avons pensé que ces mêmes effets étaient responsables de l'élargissement des raies par les impuretés. Le mécanisme proposé est le suivant :

On sait que dans une chaîne infinie de pendules couplées, tous identiques sauf un, les voisins du pendule "impur" ont des oscillations perturbées par la présence de celui-ci. Il doit en être de même dans un cristal moléculaire, où les molécules sont analogues au point de vue dynamique à des pendules. Leur  $\bar{\theta}^2$  varie au voisinage de l'impureté; par conséquent, même si  $q$  est constant (pas d'effet de gradient), il en résulte un élargissement, sinon un affaiblissement de la raie.

Les mouvements des molécules et atomes se décomposent en modes normaux (phonons) (19). Le calcul de  $\bar{\theta}^2$  ou  $u^2$  serait possible à condition de connaître exactement le spectre des vibrations du cristal. Ce n'est malheureusement pas le cas, même dans des problèmes simplifiés comme par exemple, celui du cristal cubique avec interactions entre les premiers voisins seulement. Mais, seule la détermination de  $\bar{\theta}^2$  (ou  $u^2$ ), qui ne renferme qu'une information globale sur le mouvement, nous intéresse. Intuitivement, on se doute que la connaissance du détail des modes normaux n'est pas nécessaire pour ce calcul. Effectivement, Y. Ayant (20) nous a indiqué une méthode originale permettant de s'en passer. Cette méthode est à la base de nos calculs et nous a permis d'explicitier mathématiquement nos idées physiques à propos des impuretés.

Dans une première partie, nous traiterons le cas du cristal parfait à une, deux ou trois dimensions. La structure sera toujours cubique, et les interactions prises entre premiers voisins seulement. On aura le cas des vibrations comme limite des librations. En passant, nous donnerons quelques formules générales relatives à la dynamique des réseaux.

Dans une deuxième partie, nous traiterons des imperfections. La première d'entre elles est la composition isotopique des cristaux. Elle n'influe pas dans la zone "classique", mais seulement à basse température. Le calcul de perturbation nécessaire pour partir du cristal parfait, ferait perdre les avantages de la méthode employée et nécessiterait le calcul du spectre ; aussi, n'avons-nous calculé l'effet que dans le modèle très simplifié d'EINSTEIN. Nous montrerons que cet effet isotopique peut-être une des causes de l'élargissement des raies lorsqu'on diminue la température, élargissement jusqu'ici inexplicé.

Enfin, nous traiterons le problème de la dispersion des  $\bar{\theta}^2$  au voisinage d'une impureté chimique, dans la zone classique seulement (pour les mêmes raisons que précédemment).

### 1°) - LE CRISTAL PARFAIT

RELATION ENTRE LE  $\bar{\theta}^2$  ET LA MATRICE DYNAMIQUE. Pour alléger les notations, nous désignons par une seule lettre  $i, j, \dots$  un site quelconque du cristal cubique. Chaque lettre représente en réalité, trois indices : les coordonnées du site ; nous les écrirons d'ailleurs explicitement quand il sera nécessaire.

L'énergie totale  $E$  du système est donnée par :

$$(III-1) \quad 2E = \sum_i I_i \dot{\theta}_i^2 + \sum_{ij} V_{ij} \theta_i \theta_j$$

$\theta_i$  = angle que fait la molécule ( $i$ ) avec sa position d'équilibre

$I_i$  = son moment d'inertie dans le mouvement considéré

$V_{ij}$  = matrice de l'énergie potentielle (ou matrice dynamique)

$V_{ii}$  = coefficient de rappel propre de la molécule ( $i$ )

$V_{ij} = V_{ji}$  coefficient de couplage entre ( $i$ ) et ( $j$ )

la somme  $\sum_i$  est étendue à tout le cristal (qui peut être infini)

La relation (III-2)  $\sum_j V_{ij} = 0$  qui exprime, dans le cas classique

des vibrations, l'indifférence du cristal à toute translation, n'est pas valable pour les librations. En effet, écarter toutes les molécules du même angle par rapport à leur position d'équilibre, ne maintient pas l'équilibre du cristal. Définissons :

$$(III-3) \quad \Theta_i = \sqrt{I_i} \theta_i \quad \text{de façon que}$$

$$(III-4) \quad 2E = \sum_i \dot{\Theta}_i^2 + \sum_j \hat{V}_{ij} \Theta_i \Theta_j \quad \text{où l'on a introduit}$$

$$(III-5) \quad \hat{V}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{I_i}} V_{ij} \frac{1}{\sqrt{I_j}} \quad \text{que l'on peut écrire}$$

matriciellement (III-6)

$$\hat{V} = \Gamma V \Gamma \quad \text{ou} \quad V = \Gamma^{-1} \hat{V} \Gamma^{-1}$$

grâce à la matrice diagonale (III-7)  $\Gamma_{ij} = \delta_{ij} \frac{1}{\sqrt{I_j}}$

Par une transformation unitaire, nous allons diagonaliser  $\hat{V}$ . Cette transformation donnera à l'énergie, la forme simple, de somme d'énergies d'oscillateurs harmoniques indépendants (modes normaux). Soit :

$$(III-8) \quad \Theta_i = \sum_k S_{ik} \zeta_k \quad \text{La transformation unitaire des variables } \Theta \text{ en } \zeta \text{ qui diagonalise } \hat{V}. \text{ On a :}$$

$$(III-9) \quad V' = S^* \hat{V} S \quad \text{d'où l'énergie totale}$$

$$(III-10) \quad 2E = \sum_k (\dot{\zeta}_k^2 + V'_{kk} \zeta_k^2)$$

L'oscillateur (k) a une pulsation : (III-11)  $\omega_k = (V'_{kk})^{1/2}$   
 et l'énergie moyennée est donnée par la formule de PLANCK :

$$(III-12) \quad \overline{\zeta_k^2} = V'_{kk} \overline{\zeta_k^2} = \frac{\hbar \omega_k}{2} \coth \frac{\hbar \omega_k}{2kT} \quad \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

ou, en utilisant la relation (II-11)  $\overline{\zeta_k^2} = \varphi(V'_{kk}, T)$

avec, comme cas particulier dans la zone classique ( $kT \gg \hbar \omega_k$ ) :

$$(III-13) \quad \overline{\zeta_k^2} = kT V'_{kk} \quad \text{et au zéro absolu}$$

$$(III-14) \quad \overline{\zeta_k^2} = \frac{\hbar}{2} V'_{kk}^{-1/2}$$

Les  $\xi_k$  étant des oscillateurs indépendants, on a évidemment :

$$(III-15) \quad \overline{\xi_k \xi_l} = 0 \quad \text{pour} \quad k \neq l$$

Revenant en arrière on a :

$$(III-16) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = \sum_{k,l} S_{ik} S_{jl} \overline{\xi_k \xi_l} = \sum_k S_{ik} (S^*)_{kj} \varphi(V'_{kk}, T)$$

ou, d'après (III-9) qui s'étend aux fonctions de la matrice  $V'$

$$(III-17) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = \left[ \varphi(\hat{V}, T) \right]_{ij} \quad \text{d'où on repasse enfin aux } \Theta_i \text{ qui nous intéressent seuls :}$$

$$(III-18) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = \left[ \Gamma \varphi(\hat{V}, T) \Gamma \right]_{ij}$$

Dans la zone classique, la forme particulière de (III-13) permet d'écrire rigoureusement, grâce à la relation  $\hat{V}^{-1} = \Gamma^{-1} V^{-1} \Gamma^{-1}$

$$(III-19) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = kT (V^{-1})_{ij}$$

$\Gamma$  s'est éliminé de (III-18), or  $\Gamma$  contient les moments d'inertie, par suite, la conclusion est évidente : les effets isotopiques ne conduisent à aucune dispersion des  $\overline{\Theta^2}$  dans la zone classique.

Au contraire, aux autres températures, si tous les  $I_1$  ne sont pas identiques,  $\hat{V}$  n'a plus la symétrie de translation du cristal (III-6) et la valeur de (III-18) n'est plus aussi simple à calculer.

Supposons donc le cristal parfait (tous les  $I$  identiques), on a

$$(III-20) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = \frac{1}{I} \varphi\left(\frac{V}{I}, T\right)_{ij} \quad \text{soit } 0^\circ K :$$

$$(III-21) \quad \overline{\Theta_i \Theta_j} = \frac{k}{2} \frac{1}{\sqrt{I}} (V^{-1/2})_{ij}$$

CALCUL DE  $\overline{\Theta_i \Theta_j}$  EN FONCTION DES CONSTANTES DE RAPPEL. (III-19) pour la zone classique et (III-21) à  $0^\circ K$ , nous donnent les  $\overline{\Theta_i \Theta_j}$  en fonction des éléments des matrices  $V^{-1}$  et  $V^{-1/2}$ . Il est nécessaire de calculer ces éléments en fonction de ceux connus de  $V$ .

Notre modèle de cristal cubique à trois dimensions avec interactions entre les premiers voisins seulement, nous impose la forme de  $V$ . Nous écrirons  $V = a A$  ou  $a$  est un scalaire et  $A$  une matrice



On a la règle de multiplication :

$$(III-26) \quad T^a T^b = T^{a+b}$$

Cette règle de calcul est analogue à celle de la fonction exponentielle

$$e^{i\varphi_1} e^{i\varphi_2} = e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)}$$

A peut se développer en fonction des puissances de T :

$$(III-27) \quad A = T^0 + \alpha T^1 + \alpha T^{-1}$$

qui a pour analogue (en faisant la correspondance  $T \rightarrow e^{i\varphi}$ ):

$$(III-28) \quad A = 1 + 2\alpha \cos \varphi$$

Les calculs sur les deux expressions (III-27) et (III-28) seront formellement les mêmes, et le calcul de  $A^{-1}$  en fonction des puissances de T sera le même que la recherche des coefficients de la série de FOURIER de  $(1 + 2\alpha \cos \varphi)^{-1}$

d'où

$$(III-29) \quad (A^{-1})_{0,k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{-ik\varphi}}{1 + 2\alpha \cos \varphi} d\varphi$$

On a tous les autres coefficients en remarquant que par suite de la translation :  $(A^{-1})_{i,j} = (A^{-1})_{i-j,0}$

à trois dimensions on aura :

$$(III-30) \quad (A^{-1})_{000,jkl} = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{-i(j\varphi + k\psi + l\lambda)}}{1 + 2\alpha \cos \varphi + 2\alpha' \cos \psi + 2\alpha'' \cos \lambda} d\varphi d\psi d\lambda$$

$$\text{et (III-31)} \quad (A^{-1})_{000,jkl} = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{-i(j\varphi + k\psi + l\lambda)}}{\sqrt{1 + 2\alpha \cos \varphi + 2\alpha' \cos \psi + 2\alpha'' \cos \lambda}} d\varphi d\psi d\lambda$$

Nous trouvons plus commode de transformer ces intégrales de la manière suivante, en utilisant les identités (qui sont des transformées de Laplace).

$$(III-32) \quad \frac{1}{a} = \int_0^{\infty} e^{-at} dt \quad \text{et} \quad (III-33) \quad \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-at^2} dt$$

On peut ainsi faire passer les dénominateurs de (III-30) et (III-31), dans l'exponentielle. On reconnaît alors une définition des fonctions de BESSEL de seconde espèce (21) :

$$(III-33) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha t \cos \varphi - i k \varphi} d\varphi = (-1)^k I_k(2\alpha t)$$

D'où une forme plus explicite pour les coefficients des matrices  $A^{-1}$  et  $A^{-1/2}$

$$(III-34) \quad (A^{-1})_{000; j k l} = (-1)^{j+k+l} \int_0^{\infty} e^{-t} I_j(2\alpha t) I_k(2\alpha' t) I_l(2\alpha'' t) dt$$

$$(III-35) \quad (A^{-1/2})_{000; j k l} = (-1)^{j+k+l} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{\sqrt{t}} I_j(2\alpha t) I_k(2\alpha' t) I_l(2\alpha'' t) dt$$

Les  $\alpha$  étant négatifs, grâce à la relation  $I_p(-z) = (-1)^p I_p(z)$  on voit que tous ces éléments sont positifs. Ils décroissent d'autre part très vite, quand  $j + k + l$  augmente.

Le problème de la variation de fréquence de RQN, pour le modèle de Bayer est complètement résolu en fonction des constantes de couplage de la molécule, puisque (II-2) ne fait intervenir que  $\overline{\Omega^2}$ . La différence de fréquence de résonance entre  $0^\circ\text{K}$  et la température  $T$  (de la zone classique) est commandée par la quantité :

$$(III-36) \quad \overline{\Omega^2}(0^\circ\text{K}) - \overline{\Omega^2}(T) = \frac{h}{2} \frac{1}{\sqrt{I_a}} (A^{-1/2})_{0,0} - \frac{kT}{a} (A^{-1})_{0,0}$$

Cette formule généralise à trois dimensions une formule déjà proposée (4) (6) pour une chaîne linéaire de molécules.

REMARQUES SUR LES ELEMENTS DES MATRICES  $A^{-1}$  et  $A^{-1/2}$ . Regardons dans quels cas les intégrales des équations (III-34) et (III-35) sont convergentes. Rappelons tout d'abord, la forme asymptotique des fonctions de BESSEL d'argument purement imaginaire :

$$I_p(x) \sim (2\pi x)^{-\frac{1}{2}} e^x$$

Les éléments différentiels de (III-34) et (III-35) se comportent comme :

$$t^{-n} e^{-(1+2\alpha+2\alpha'+2\alpha'')t}$$

Quand  $t$  tend vers l'infini ; les

valeurs de  $n$  sont indiquées dans le tableau suivant :

	3 dimensions	2 dimensions	1 dimension
$A^{-1}$	3/2	1	1/2
$A^{-1/2}$	2	3/2	1

Dans le cas des librations  $1+2\alpha+2\alpha'+2\alpha'' > 0$  toutes les intégrales convergent, et les  $\beta^r$  sont finis à toute température, pour les trois dimensions.

Dans le cas des vibrations  $1+2\alpha+2\alpha'+2\alpha'' = 0$ ,  $A^{-1}$  et  $A^{-1/2}$  sont finies à trois dimensions et par suite les  $u^2$ . Par contre à deux dimensions, seul  $A^{-1/2}$  converge, et par suite le réseau plan a des  $u^2$  infinis, sauf à 0°K. Enfin à une dimension  $u^2$  diverge à toute température. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus récemment pour les vibrations, par J. PERETTI (21) à l'aide d'une méthode différente.

CAS PARTICULIERS. Les formules (III-34) et (III-35) sont en fait des transformées de LAPLACE. On peut donner à ces coefficients quelques formes particulières :

$$\text{à une dimension : } (A^{-1})_{0,0} = (1-4\alpha^2)^{-1/2} \quad (A^{-1})_{0,k} = (1-4\alpha^2)^{-1/2} \beta^{|k|}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{-1 + \sqrt{1-4\alpha^2}}{2\alpha}$$

à deux dimensions ; dans le cas d'un couplage isotrope ( $\alpha = \alpha'$ ) :

$$(A^{-1})_{00,00} = \frac{2}{\pi} F(4\alpha) \quad \text{où } F \text{ est la fonction elliptique complète :}$$

$$F(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \varphi}}$$

Nous avons aussi la possibilité, à l'aide des tables, d'avoir  $(A^{-1})_{00,01}$  et  $(A^{-1})_{00,11}$  en fonction d'intégrales elliptiques.

Dans les autres cas (III-34) et (III-35) permettant une intégration graphique rapide, puisque les fonctions  $I_p(x)$  sont tabulées. On peut aussi, utiliser les développements en série de ces fonctions.

FORMES ASYMPTOTIQUES ET CORRELATIONS DE POSITION DANS LES RESEAUX

FORMES ASYMPTOTIQUES DES COEFFICIENTS DE A<sup>-1</sup>. Comme beaucoup de problèmes sur les fonctions définies aux noeuds d'un réseau cubique, il est possible de trouver une analogie avec le cas continu d'une fonction définie par une équation aux dérivées partielles (23)

Définissons un opérateur D par la relation suivante :

$$(III-37) \quad D y(i,j,k) = \begin{aligned} & y(i+1,j,k) + y(i-1,j,k) \\ & + y(i,j+1,k) + y(i,j-1,k) \\ & + y(i,j,k+1) + y(i,j,k-1) - 6 y(i,j,k) \end{aligned}$$

Le développement de l'identité  $A^{-1} A = 1$  conduit à l'équation aux différences :

$$(III-38) \quad \alpha D(A^{-1})_{000,ijk} + (1+6\alpha)(A^{-1})_{000,ijk} = \begin{cases} 0 & \text{si } i,j,k \text{ non tous nuls} \\ 1 & \text{si } i=j=k=0 \end{cases}$$

Passant au cas continu, D est l'analogie de l'opérateur  $\Delta$  (Laplacien) et l'équation (III-38) conduit à :

$$\Delta \sigma - \chi^2 \sigma = 0 \quad \text{ou} \quad \chi^2 = -(1+6\alpha)/\alpha$$

avec une source à l'origine des coordonnées. La solution est connue grâce à la fonction "potentielle" (ou de GREEN) associée à l'équation. Elle est en  $r^{-1} e^{-\chi r}$  ; ceci nous donne la forme asymptotique de nos coefficients avec  $r = (i^2 + j^2 + k^2)^{1/2}$

Passant au cas limite des vibrations  $6\alpha = -1$  (cas isotrope)

(III-38) conduit à :

$$(III-39) \quad \alpha D A^{-1}_{000,ijk} = \begin{cases} 0 & \text{si } i,j,k \text{ non tous nuls} \\ 1 & \text{si } i=j=k=0 \end{cases}$$

L'analogie continue est l'équation de POISSON  $\alpha \Delta \sigma = 0$  dont la solution est bien connue :

$$\frac{-1}{4\pi\alpha} \frac{1}{r} \quad (\text{cas à trois dimensions}).$$

FORME ASYMPTOTIQUE DES ELEMENTS DE A<sup>-1/2</sup> DANS UN CAS PARTICULIER.

Il n'est pas possible d'écrire de la même manière l'équation aux différences vérifiées par ces coefficients. Nous utiliserons un théorème général dû à DUFFIN (24) (cité par MONTROLL), sur le comportement asymptotique d'une transformée de FOURIER à plusieurs variables. On trouve dans le cas à trois dimensions, et pour des vibrations un comportement asymptotique en  $r^{-2}$ .

DISTANCES QUADRATIQUES MOYENNES ET CORRELATIONS ENTRE LES MOUVEMENTS

Les corrélations entre les mouvements de libration (ou de vibration) des molécules, sont données directement par  $\overline{\theta_{ooo} \theta_{ijk}}$  (ou  $\overline{u}$ ) qui décroît de la valeur  $\overline{\theta_o^2}$  (ou  $\overline{u_o^2}$ ) à 0, avec différents types de lois, suivant la température. Ces lois sont données par les comportements asymptotiques. On voit, par exemple que les corrélations des mouvements de libration (en  $r^{-1} e^{-\lambda r}$ ) décroissent plus vite que celles des mouvements de vibration (en  $1/r$ ). Pour les mouvements de vibration la décroissance est plus rapide à 0°K (en  $1/r^2$ ) que dans la zone classique (en  $1/r$ ).

Nous pouvons également traiter le problème de la valeur quadratique moyenne de la distance entre deux atomes (ooo et i j k). Par exemple dans le cas de mouvements de translation (définis par les amplitudes u, v, w suivant les trois axes), la distance quadratique moyenne de deux atomes dont les positions d'équilibre sont distantes de  $r_o$ , vaut :

$$\overline{r^2} = r_o^2 + \sum (u_{ooo} - u_{ijk})^2$$
 La somme  $\sum'$  s'étend aux mouvements possibles suivant les trois axes.

$$\overline{(u_{ooo} - u_{ijk})^2} = 2 (\overline{u_{ooo}^2} - \overline{u_{ooo} u_{ijk}})$$
 Cette dernière quantité croît de 0 à  $\overline{u_{ooo}^2}$  quand l'atome i j k s'éloigne du premier, suivant les différentes lois asymptotiques exposées plus haut.

2°) EFFET ISOTOPIQUE

Nous admettrons, et cela est très plausible, que la composition isotopique n'influe que sur la matrice  $\Gamma'$  (III-7) et laisse inaltérée la matrice dynamique V.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que, dans la zone classique, les  $\theta^2$  (ou  $u^2$ ) s'expriment uniquement en fonction de V. On en a conclu que la présence des isotopes ne conduit à aucune dispersion de la fréquence de RQN. Les températures caractéristiques des mouvements de libration (pour les paradihalogénobenzènes) s'échelonnent entre 20°K et 80°K. Il est donc justifié d'admettre qu'à la température ordinaire nous sommes dans la zone classique ; par conséquent l'effet isotopique ne participe pas à la

largeur de raie.

Précisons les ordres de grandeur des largeurs de raie. Dans  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$ , la largeur expérimentale est d'environ 2,5 KHz (3), et cette largeur est à peu près entièrement expliquée par les interactions dipolaires magnétiques avec les protons voisins (2). Dans le cas de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$ , peu de mesures ont été faites car les oscillateurs à super réaction utilisés dans ce domaine de fréquence sont peu fidèles quant à la forme de la raie. Il semble que celle-ci ait une largeur comprise entre 5 et 10 KHz.

Le calcul de l'effet isotopique sur la largeur de raie, même à 0°K serait très difficile, et nous nous bornerons à l'évaluer dans un modèle très simplifié, mais qui doit donner des ordres de grandeur corrects.

Nous supposons que les molécules vibrent indépendamment les unes des autres (modèle d'EINSTEIN).

$$2E = I\dot{\theta}^2 + C\theta^2$$
$$A \quad 0^\circ K \quad : \quad \overline{\theta^2} = \frac{h}{2\sqrt{IC}}$$

Les variations relatives de  $\overline{\theta^2}$  sont égales à  $-\frac{1}{2} \frac{\Delta I}{I}$

Pour  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$  I peut varier de 2 % lorsqu'on remplace un des deux chlores (35 ou 37) par un isotope. Si l'on observe la résonance de  $^{35}\text{Cl}$ , il est inutile de considérer le cas où les partenaires d'une même molécule sont deux atomes de  $^{37}\text{Cl}$ . On s'attend donc à des variations relatives de  $\overline{\theta^2}$  de l'ordre de 1 %. Or, à 0°K la contribution de  $\overline{\theta^2}$  à l'effet Bayer est encore d'environ 10 % de la même contribution à température ordinaire (500 KHz). On aura donc une dispersion absolue des  $\overline{\theta^2}$  exprimée en largeur de raie de l'ordre de 500 Hz.

Pour  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$ , un calcul analogue donne à 0°K, une dispersion des  $\overline{\theta^2}$  de l'ordre de 2 KHz.

L'effet isotopique, conduit à un élargissement non négligeable devant les largeurs expérimentales. Or différents auteurs ont effectivement constaté un élargissement des raies à basse température. Cet élargissement ne peut être causé par les interactions spin-spin, indifférentes à la température, ou par les fluctuations lentes du gradient de champ, lesquelles causeraient au contraire un rétrécissement de la raie à basse température (loi en  $T^2$ ).

Jusqu'à présent aucune interprétation de ce comportement n'a été avancée. Le calcul précédent, bien que très grossier, et conduisant probablement à des valeurs inférieures à la réalité, montre que l'effet isotopique peut très bien être une des causes principales de cet élargissement aux basses températures.

3°) DISPERSION DES  $\overline{\theta^2}$  AU VOISINAGE D'UNE IMPURETE (zone classique)

Nous placerons l'impureté au centre du cristal (en position 000). La matrice dynamique n'a plus les propriétés (III-22), puisque l'impureté détruit l'invariance du cristal par rapport aux translations. La formule (III-19), exprimant  $\overline{\theta_i \theta_j}$  en fonction des éléments de  $V^{-1}$  est toujours valable dans la zone classique. A une certaine distance de l'impureté, la nouvelle matrice dynamique  $W$  se rapprochera de  $V$ , matrice du cristal parfait correspondant, d'où :

$$(III-40) \quad W = V + \Delta V$$

$\Delta V$  n'a d'éléments non nuls, qu'autour de l'élément central ( $\Delta V$ )<sub>000,000</sub>. De même, la présence de l'impureté modifie les coefficients de rappel propre et les coefficients de couplage, seulement pour les molécules voisines du centre.

On peut profiter de cette localisation de la perturbation, pour la calculer (25). Nous utiliserons l'identité :

$$(III-41) \quad W^{-1} = V^{-1} - V^{-1} \Delta V (1 + V^{-1} \Delta V)^{-1} V^{-1}$$

Le second terme du membre de droite, donne la perturbation causée par l'impureté.

Ecrivons explicitement l'élément  $(W^{-1})_{i,j}$  (ici  $i$  et  $j$  désignent chacun un site du cristal) :

$$(III-42) \quad (W^{-1})_{i,j} = (V^{-1})_{i,j} - \sum_{\mathcal{R}\ell} (V^{-1})_{i,\mathcal{R}} \left( \frac{\Delta V}{1 + V^{-1} \Delta V} \right)_{\mathcal{R}\ell} (V^{-1})_{\ell,j}$$

La matrice  $\Delta V (1 + V^{-1} \Delta V)^{-1}$  peut se développer en série de NEUMANN et n'a que peu d'éléments non nuls. Pour alléger l'écriture, nous supposons que la molécule impure se caractérise unique-

ment par son coefficient de rappel propre  $\pm a(1 + \epsilon)$  (au lieu de  $a$  pour les molécules pures). Nous supposons inchangés les coefficients de couplage  $a \propto$  entre la molécule impure et ses premières voisines, et les coefficients de couplage entre ces voisines. Ces deux dernières hypothèses ne sont certainement pas vérifiées dans la réalité, mais sans rien changer d'essentiel aux conclusions, elles permettent d'éviter un calcul fastidieux (par ailleurs sans difficulté spéciale).

Reprenant nos anciennes notations :  $V = aA$

(III-43)  $\Delta V = a \epsilon B$  avec  $B_{0,0} = 1$  ; tous les autres éléments de  $B$  sont nuls.

(III-42) s'écrit :

$$(III-44) \quad \alpha (W^{-1})_{ij} = (A^{-1})_{ij} - (A^{-1})_{i0} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon(A^{-1})_{0,0}} (A^{-1})_{0j}$$

Cette expression est rigoureuse, elle donne le  $\overline{\theta^2}$  de la molécule impure et l'influence de celle-ci sur les corrélations  $\overline{\theta_1 \theta_j}$ . Dans le cas particulier du modèle de Bayer, la résonance quadrupolaire n'est sensible qu'aux  $\overline{\theta^2}$  des molécules pures

$$(III-45) \quad \frac{\overline{\theta^2}_i}{kT} = \frac{1}{a} \left\{ (A^{-1})_{0,0} - (A^{-1})_{0,i} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon(A^{-1})_{0,0}} \right\}$$

Si  $\epsilon > 0$  les  $\overline{\theta^2}$  sont diminués et la fréquence de RQN augmente.

On voit, que par suite du couplage des molécules dans le cristal cet effet dynamique a une loi de variation avec la distance à l'impureté en  $(A^{-1})_{0,0,ij}^2$ . La forme asymptotique de cette loi est en  $r^{-2} e^{-2\lambda r}$  dans le cas des librations.

Dans le cas des vibrations, elle est en  $1/r^2$ .

CAS D'IMPURETES REPARTIES AU HASARD. Avec les notations du chapitre II, les  $\Delta v_{[l]}$  (glissement de fréquence de RQN de la molécule pure.  $000$ , occasionné par la présence d'une impureté du site  $[l]$ ) se tirent facilement de (III-45). Ils sont proportionnels à  $(A^{-1})_{0,[l]}^2$

On utilise alors l'équation (II-3) après avoir évalué le nombre  $N$  de molécules entourant l'impureté ayant un  $\Delta v_{[l]}$  de l'ordre de la largeur de raie ou plus.

On se sert ensuite, pour l'élargissement de la raie, et le déplacement de son centre de gravité, des formules (II-6) et (II-7) (voir (9))

Ces formules du chapitre II, sont valables pour les cas où les  $\Delta v$  sont additifs. Dans le cas des effets dynamiques qui nous intéressent ici, les  $\Delta v_{[2]}$  ont été obtenus rigoureusement pour une seule impureté (III-45), grâce à un modèle de cristal particulier (et toujours bien entendu, dans le cas du modèle de Bayer). Il est possible de préciser davantage les conditions d'additivité.

Nous représentons un cristal contenant des impuretés de concentration  $c$  par une matrice dynamique :

$$W = a (A + \epsilon B)$$

où  $B$  est maintenant une matrice ayant tous ses éléments nuls, sauf un certain nombre d'éléments de la diagonale principale (en pourcentage égal à  $c$ ), qui valent 1. Si l'on raisonne sur un ensemble statistique de cristaux :  $B_{i,i}$  a la probabilité  $c$  de valoir 1 et  $(1-c)$  de valoir 0.

Nous nous sommes servis dans l'établissement de (III-44) du développement :

$$(III-46) \quad (1 + \epsilon A^{-1}B)^{-1} = 1 - \epsilon A^{-1}B + \epsilon^2 A^{-1}BA^{-1}B - \dots$$

Lorsqu'il y a une seule impureté, on calcule aisément chacun des éléments des matrices de la série. Dans le cas d'impuretés réparties au hasard, seuls les éléments de  $1 - \epsilon A^{-1}B$  sont aisés à manipuler. Ils conduisent aux formules citées du chapitre II, avec des  $\Delta v_{[2]}$  tirés de (III-45), où l'on a remplacé  $1 + \epsilon a A^{-1} o, o$  par 1.

On voit donc que pour les effets dynamiques, l'hypothèse de l'additivité des effets, qui revient à négliger les interactions entre les impuretés, se traduit mathématiquement par le fait de négliger dans (III-46) tous les termes en  $\epsilon$  d'ordre supérieur à 1. Cette simplification sera d'autant meilleure que  $\epsilon$  sera plus petit.

VALEURS NUMERIQUES. Nous avons effectué quelques calculs numériques pour préciser les ordres de grandeur du glissement de fréquence de RQN des voisines de l'impureté.

Les molécules des  $p \cdot X_2 \varphi$  étant groupées en plan (16) nous avons adopté un modèle de réseau isotrope à deux dimensions. Les

fréquences extrêmes du spectre de libration sont  $\omega^2 = (1 \pm 4\alpha)a^2$   
 Des valeurs du spectre RAMAN externe (26) qui donne ces fréquences extrêmes, nous adoptons la valeur  $\alpha = -0,125$

Pour  $\epsilon$ , nous prenons la valeur 0,5 obtenue en comparant les constantes de rappel propre de p Br<sub>2</sub>φ pur et p Cl<sub>2</sub>φ pur (nous nous intéressons au cas où p-Br<sub>2</sub>φ est l'impureté et P Cl<sub>2</sub>φ est le solvant). Ce choix est discutable, mais fixe un ordre de grandeur. D'ailleurs, les résultats sont proportionnels à  $\epsilon$ . Par contre, ils dépendent beaucoup de  $\alpha$  dans le cas d'un modèle à deux dimensions, puisque si  $4\alpha \rightarrow -1$  les  $(A^{-1})_{ij}$  divergent. Nous donnerons aussi les résultats pour  $\epsilon = 0,5$  et  $\alpha = -0,2$ .

Dans le tableau ci-dessous, nous avons indiqué pour la température ordinaire, les glissements de fréquence en fonction de la position par rapport à l'impureté. (la largeur de raie naturelle est 2,5 KHz).

Position	[0,1]	[1,1]	[0,2]	[1,2]
Nombre de voisins équivalents	4 <del>3,6 KHz</del>	4	4	8
$\Delta \nu$ pour $\alpha = -0,125$	3,6 KHz	0,3 KHz		
$\Delta \nu$ pour $\alpha = -0,200$	20 KHz	4,5 KHz	1,7 KHz	0,6 KHz

Pour le cas de p Cl<sub>2</sub>φ en impureté dans p.Br<sub>2</sub>φ, il suffit de multiplier les valeurs par un coefficient 5 ou 6, (largeur de raie  $\sim$  10 KHz).

C'est la comparaison de ces glissements de fréquence avec la largeur de raie qui nous avait conduit à attribuer aux effets dynamiques, la cause des phénomènes observés (9)

## CHAPITRE IV

### LES IMPURETES

#### I.-Technique expérimentale

Nous ne nous étendrons pas sur la description de l'appareillage ; à quelques détails près il est décrit dans la thèse de D. DAUTREPPE (4). Nous insisterons plutôt sur les conditions particulières qu'imposait le but de nos expériences.

Rappelons tout d'abord, très brièvement les différentes parties de ce spectrographe hertzien.

L'oscillateur (100-300 MHz), est à lignes de LECHER, et du type super réaction à découpage externe (fréquence de découpage de l'ordre de 200 KHz). La modulation de fréquence est créée par un condensateur vibrant, soit à 50 Hz pour une observation directe sur un oscilloscope, soit à 300 Hz, mais avec une amplitude réduite (de l'ordre du 1/4 de la largeur de la raie) pour un enregistrement graphique.

La détection s'effectue sur les lignes de plaques. La B.F. est amplifiée au moyen d'un amplificateur passe-bas (fréquence de coupure 1 KHz), de gain 100, uniquement alimenté sur piles. La tension de sortie de cet amplificateur peut être aiguillée, soit sur l'amplificateur vertical d'un oscilloscope, soit sur un système composé successivement, d'un amplificateur sélectif (310 Hz), d'un détecteur de phase, d'un amplificateur continu débitant sur un milliampèremètre enregistreur. Avec ce dernier système, on obtient la dérivée de la raie.

Le but de nos mesures étant de déterminer l'aire des raies et de comparer entre elles les aires des raies de différents échantillons, nous avons été amené à prendre diverses précautions.

a) Stabilité. Le temps d'enregistrement d'une raie varie entre 10 et 20 minutes. L'étude d'une série d'échantillons s'étale donc en général sur plusieurs heures. Nous verrons ultérieurement (Chap. V) que l'étude de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  broyé, nécessite des temps

beaucoup plus longs. Le maximum de stabilité est donc désirable. Là, où les piles et accus n'étaient pas nécessaires, nous avons utilisé des alimentations stabilisées, alimentées par le secteur au travers d'un régulateur de tension. Malgré cela, le contrôle de la stabilité était périodiquement effectué au cours de chaque expérience, en enregistrant la raie d'un échantillon pur de référence. La reproductibilité était en général de l'ordre de 5 %.

b) Linéarité. Cette condition est absolument indispensable, pour comparer entre elles les intensités des diverses raies. Nous avons vérifié expérimentalement la linéarité de nos appareils de la façon suivante :

Nous avons enregistré successivement les raies produites par deux échantillons demi-cylindriques de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  pur, d'abord pris séparément, puis mis ensemble dans la self. Le dernier signal obtenu, était égal à la somme des deux premiers avec une erreur inférieure à 5 %. Nous avons observé, en passant, un léger effet lié à l'orientation de l'échantillon demi-cylindrique par rapport à l'axe de la ligne. Il y a donc, vraisemblablement d'autres paramètres plus complexes que le simple coefficient de remplissage, qui interviennent. Quoiqu'il en soit, il était nécessaire de veiller à l'identité de forme et de position des échantillons d'une même série. Nous avons réalisé ces conditions de la manière suivante :

1) en utilisant des échantillons de même masse, refroidis de façon identique et contenus dans des tubes de verre de même diamètre.

2) en centrant nos échantillons au moyen d'un dispositif très simple en plexiglass.

c) Profondeur de modulation. Sans chercher à la déterminer exactement, nous avons vérifié dans tous les cas, qu'elle n'introduisait pas un élargissement artificiel des raies.

d) Saturation des raies. A aucun moment nous n'avons observé un début de saturation de la raie. Nous allons montrer rapidement qu'il est nécessaire d'être loin de la saturation : si l'on veut que les aires des courbes intégrées soient comparables entre elles

et proportionnelles au nombre de noyaux résonants.

En résonance nucléaire l'absorption  $\chi''(\omega)$  vaut (27) :

$$\chi''(\omega) = \pi |\gamma| M_0 g(\omega)$$

avec  $\gamma$  = rapport gyromagnétique.

$$2\pi \omega = \nu = \text{fréquence de résonance.}$$

$M_0$  = aimantation statique proportionnelle au nombre de noyaux  
 $g(\omega)$  = facteur de forme de la raie.

Dans la théorie de BLOCH :

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

on voit que  $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega = 1$  est indépendant de  $T_2$  (temps de relaxation lié à la largeur de raie) et de  $T_1$  (temps de relaxation spin-milieu) si  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  c'est à dire, dans des conditions expérimentales telles qu'on soit loin de la saturation. Quand cette condition est réalisée  $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\omega) d\omega$  est proportionnel à  $M_0$ , c'est à dire, uniquement au nombre de noyaux résonants.

e) Méthode d'intégration des raies. L'enregistrement fournit la dérivée de la raie d'absorption. On obtient aisément l'aire de cette raie et son second moment, en intégrant par parties de la façon suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} g'(\omega) (\omega - \omega_0) d\omega$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^2 g(\omega) d\omega = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} g'(\omega) (\omega - \omega_0)^3 d\omega$$

à condition que  $g(\omega)$  converge plus vite que  $(\omega - \omega_0)^{-3}$

$\omega_0$  = pulsation au centre de la raie.

Nous avons intégré les courbes  $(\omega - \omega_0) g'(\omega)$  et  $(\omega - \omega_0)^3 g'(\omega)$ ; déduites de l'enregistrement,  $g'(\omega)$ ; à l'aide d'un intégrateur à roulette.

Remarque : Le fonctionnement de l'oscillateur à super-réaction est mal connu du point de vue théorique. Dans le cas général, on observe, non pas des raies d'absorption pure, mais un mélange d'absorption et de dispersion. On peut montrer, que des conditions de parité valables dans le cas de raies symétriques, imposent l'élimination automatique de la composante parie de  $g'(\omega)$ , des intégrales précédentes.

Nous tenons à signaler que nos échantillons ont été préparés par Mlle MOESCH du Laboratoire de M. BERTAUT. Le mélange était fondu sous une couche d'eau pour éviter la sublimation partielle d'un des constituants. M. ROBERT du Laboratoire de M. TRAYNARD, a bien voulu se charger de la purification par dissolution dans l'alcool à chaud, de notre p-Br<sub>2</sub>-φ.

Pour les expériences entre 20°C et 80°C, nous avons utilisé un thermostat à circulation d'eau, assurant la constance de la température à 1/10ème de degré près.

## II- Résultats et discussion

A) RAISONS DU CHOIX DE p-Br<sub>2</sub>-φ. Notre étude a porté principalement sur l'étude de la raie de résonance de <sup>79</sup>Br dans les solutions solides de p-Cl<sub>2</sub>-φ ; p-Br Cl-φ et p-I<sub>2</sub>-φ, dans p-Br<sub>2</sub>-φ. Les considérations suivantes sont à la base de ce choix :

1) La fréquence de résonance de <sup>79</sup>Br placé dans une liaison covalente est relativement élevée ( ~ 270 MHz), par rapport à la fréquence de résonance de <sup>35</sup>Cl placé dans les mêmes conditions ( ~ 35 MHz). Or l'intensité des raies de résonance est proportionnelle à  $\gamma^2$ .

D'autre part, les lignes de LECHER ont des coefficients de surtension supérieurs à ceux des selfs utilisées à 35 MHz.

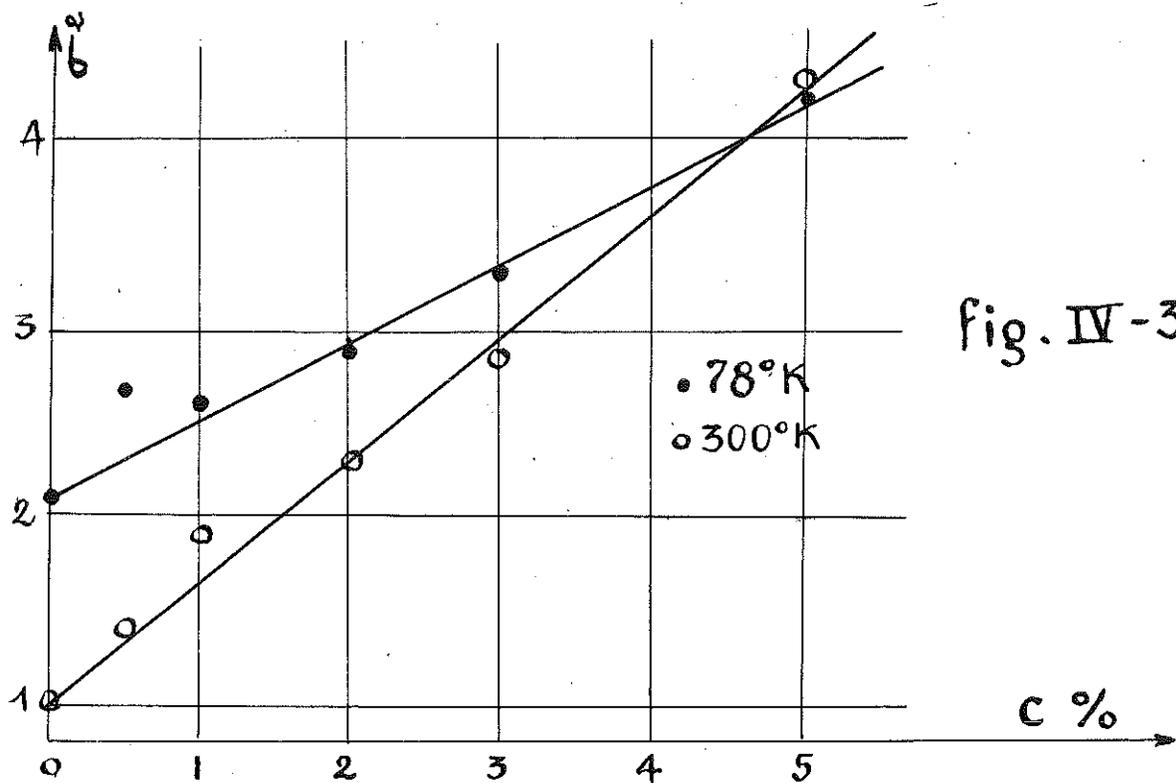
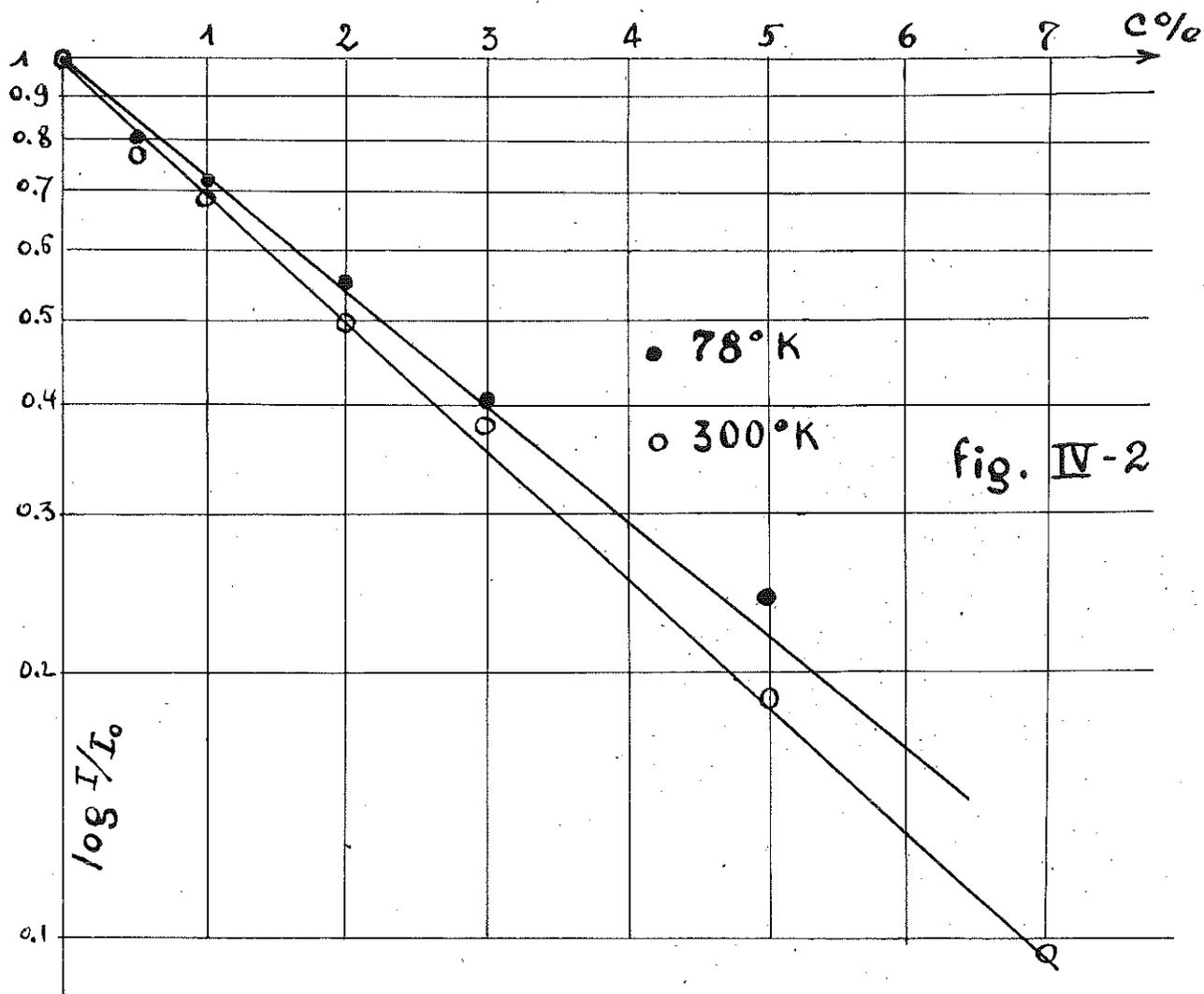
L'importance du rapport signal sur bruit de fond est à considérer, dans des expériences comme les nôtres, où nous étudions la disparition d'une raie (fig. III-1).

2) Le temps de relaxation spin-milieu T<sub>1</sub> de <sup>79</sup>Br dans p-Br<sub>2</sub>-φ est nettement plus faible que celui de <sup>35</sup>Cl dans p-Cl<sub>2</sub>-φ même à la température de l'azote liquide ; de ce fait nous ne sommes pas gênés par la saturation.

3) Enfin des raisons communes à la plupart des dérivés halogénés du benzène :

-p-Br<sub>2</sub>-φ est un cristal moléculaire ; la molécule conserve dans le cristal une certaine individualité, et on ne note pratiquement pas de différence entre sa structure à l'état gazeux et à l'état solide. Dans un tel cristal les actions intermoléculaires sont à priori faibles et agissent peu sur le gradient de champ au niveau d'un noyau.





- p-Br<sub>2</sub>-φ syncristallise aisément avec p-Cl<sub>2</sub>-φ p-Br Cl-φ , et p-I<sub>2</sub>-φ . Les structures de p-Cl<sub>2</sub>-φ et p-Br Cl-φ (monocliniques) sont identiques à celles de p-Br<sub>2</sub>-φ avec des paramètres très voisins. p-I<sub>2</sub>-φ a une structure différente, mais des paramètres également proches de ceux de p-Br<sub>2</sub>-φ.

Les encombrements et les formes de ces impuretés sont à peu de chose près, identiques à ceux de p-Br<sub>2</sub>-φ , et on doit s'attendre à des effets progressifs, se prêtant bien à une étude quantitative.

D'autre part, nous avons déjà sur ces dihalogénés du benzène, un certain nombre de renseignements ; structures, mesures RAMAN et effets de pression, variation des fréquences RAMAN, étudiés antérieurement avec D. DAUTREPPE.

#### b) SOLUTION DE p-Cl<sub>2</sub>-φ DANS p-Br<sub>2</sub>-φ

Les enregistrements de la figure IV-1, montrent comment varie la raie de résonance d'échantillons de p-Br<sub>2</sub>-φ en fonction de la concentration en impureté c; déjà pour 5 % d'impureté le signal est à peine visible. Nous avons intégré ces raies pour avoir l'aire de la courbe d'absorption, donc le nombre de noyaux résonants I. Fig IV-2, nous avons représenté, pour les diverses concentrations étudiées, la moyenne de nos résultats (chaque point est au moins la moyenne de deux enregistrements). Conformément à la formule (II-3) nous avons porté en abscisse c, et en ordonnée log (I/I<sub>0</sub>). L'allure du phénomène est en excellent accord avec la formule (II-3) ; par conséquent, l'hypothèse d'une solution solide parfaitement désordonnée est très bien vérifiée ici.

Le coefficient N (nombre de molécules du domaine critique) vaut 32 à température ordinaire, et 28 à la température de l'azote liquide. Bien que l'effet de diminution de l'aire de la raie soit nettement moins fort à 78°K qu'à 300°K (cela se voit plus nettement encore sur les enregistrements que sur le diagramme semi-logarithmique), nous résumerons en disant ; une molécule de p-Cl<sub>2</sub>-φ empêche la résonance de 30 molécules de p-Br<sub>2</sub>-φ et ce nombre dépend peu de la température (avec une légère tendance à diminuer en même temps que celle-ci)

Il n'est pas aisé, à partir de la structure connue du cristal, de déterminer par leur nombre total, quelles sont les molécules dont la résonance est affectée par l'impureté. Il n'est même pas certain qu'il s'agisse de molécules entières ; leur forme allongée, permet en effet, d'imaginer qu'aux deux extrémités d'une même molécule, on ait un noyau de  $\text{Br}^{79}$  qui résonne, alors que son partenaire, plus proche de l'impureté, soit trop affecté pour le faire. Ceci est justifié par la longueur relativement grande de la molécule ( $\text{Br}-\text{Br} \sim 6 \text{ \AA}$ ). Par exemple nous avons trouvé 61 atomes ( $N = 30,5$ ) qui sont à une distance inférieure ou égale à  $9,7 \text{ \AA}$  d'une des extrémités d'une molécules impure quelconque. Ces 61 atome sont groupés en 20 molécules entières et 21 demi-molécules. Mais on n'est pas davantage certain de la forme du domaine critique il est peut-être ellipsoïdal ou assez voisin d'une sphère ; cela dépend très intimement des forces d'action intermoléculaires et de la structure du cristal. Il est sans espoir d'obtenir par le calcul quelques précisions à ce sujet.

Nous assimilerons donc dans un but de simplification le domaine critique, à une sphère dont le rayon pour  $N = 32$  vaut  $10,85 \text{ \AA}$ .

ORDRE DE GRANDEUR DES DEFORMATIONS DU RESEAU. A une distance assez grande de la molécule impure, il est possible de remplacer le réseau cristallin par un milieu matériel continu, et de lui appliquer les méthodes de la théorie macroscopique de l'élasticité. Le procédé est certainement criticable à l'intérieur du domaine critique car son rayon n'est pas très grand vis à vis des dimensions de la maille du cristal. Néanmoins il faut signaler que dans certain cas (énergie d'un atome interstitiel ou d'une dislocation) on applique la méthode élastique jusqu'à une distance interatomique de l'imperfection, et que les résultats obtenus sont d'un ordre de grandeur correct.

Nous imaginerons que l'introduction de l'impureté se fait de la manière suivante : on creuse dans le milieu matériel continu une sphère de volume égal à celui d'une molécule du solvant, et on introduit à sa place, une sphère "impénétrable" de volume égal à celui de l'impureté. On impose la condition que le milieu matériel et la sphère s'appliquent l'un à l'autre, sans laisser de vide.

Soit  $R_0$  le rayon de la cavité

$R_1$  le rayon de la sphère qu'on introduit

la tension radiale  $\sigma_r$  à la distance  $R$  du centre vaut :

$$\sigma_r = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \frac{2E}{1 + \sigma} \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 = -2 \sigma_t$$

où  $\sigma_t$  = tension tangentielle

$E$  = module d'Young

$\sigma$  = coefficient de Poisson

Le coefficient de compressibilité est donné par :

$$\chi = 3(1 - 2\sigma)/E$$

Les déformations radiales et tangentielles valent :

$$\epsilon_r = -2 \epsilon_t = \frac{1 + \sigma}{E} \sigma_r$$

Comme on le voit la déformation n'est pas isotrope et ne saurait se comparer à l'effet d'une pression hydrostatique (la dilatation est même nulle, au moins au premier ordre). Nous admettrons pour simplifier une variation relative du paramètre cristallin de :

$$\frac{|\Delta a|}{a} = 2 |\epsilon_r| = |\epsilon_r| + 2 |\epsilon_t|$$

Grâce à cet ordre de grandeur, nous pourrions utiliser une relation contrainte-effet de gradient extrapolée à partir des résultats de Dean et Lindstrand - Chapitre II.

Des données cristallographiques nous tirons :

Rayon de la molécule de p-Cl<sub>2</sub> : 3,4112 Å

" p-Br<sub>2</sub> : 3,4181 Å

valeurs que nous adopterons pour  $R_1$  et  $R_0$   $\frac{R_1 - R_0}{R_0} \sim -2 \cdot 10^{-3}$

La valeur de  $\epsilon_r$  à la limite de la zone critique ( $R_{crit} = 10,85$  Å) vaut environ  $6 \cdot 10^{-5}$

Admettant  $\chi = 10 \cdot 10^{-12}$  cgs (naphtalène) et des effets de gradient proportionnels à la fréquence de résonance (pour passer de la résonance de Cl<sup>35</sup> à Br<sup>79</sup>), les résultats de Dean et Lindstrand permettent de prévoir une variation de 110 kHz pour une variation du paramètre de  $6 \cdot 10^{-3}$ . Nous obtenons ainsi pour les molécules à la limite du domaine critique un déplacement de 2,2 kHz. Cette

valeur est faible devant la largeur de raie (5 à 10 kHz) mais l'ordre de grandeur est correct, et l'accord n'est pas trop mauvais compte tenu des nombreuses approximations faites dont la plus critique est sans doute l'utilisation de la théorie de l'Elasticité.

La contraction du domaine critique (N passe de 32 à 28) lorsque l'on va de la température ordinaire à l'air liquide, est à mettre sur le compte des effets dynamiques soit du type de ceux décrits du Chapitre III, soit parce que la relation contrainte-fréquence fait également intervenir la température (cf. fig.II-2)

ELARGISSEMENT DE LA RAIE. Figure (IV-3) sont représentés les résultats expérimentaux relatifs aux seconds moments  $\sigma^2$  des raies à 300°K et 78°K. Il est difficile d'avoir une bonne précision sur l'intégration des courbes, surtout à cause de l'importance accordée aux ailes par le facteur en  $(\omega - \omega_c)^3$ .

La loi linéaire prévue par la formule (II-8) est bien vérifiée, confirmant ainsi le caractère désordonné de la solution.

Le coefficient  $\Delta_2$  des droites décroît de 300°K à 78°K, beaucoup plus que N. On a

$$\frac{\Delta_2(300^\circ)}{\Delta_2(78^\circ)} = 1,54$$

Il faut tenir compte également de la circonstance selon laquelle 4 nouvelles molécules participent à la résonance à 78°K :  $\Delta_2(78^\circ)$  correspond à une somme de termes (II-7) plus étendue que  $\Delta_2(300^\circ)$  par suite la diminution des  $\Delta_2$  avec la température est en réalité plus grande que ne semble l'indiquer le simple rapport des  $\Delta_2$  :

Nous avons ainsi une preuve qualitative certaine de l'existence des effets dynamiques. Le fait que  $\Delta_2 y$  soit plus sensible que N tient à ce que  $\Delta_2$  correspond à des effets faibles sur lesquels nous pouvons déceler une variation. Au contraire les effets par "tout ou rien" qui conduisent à la définition de N ne sont qu'exceptionnellement affectés par une variation des  $\Delta \gamma_{[e]}$ .

ORDRE DE GRANDEUR DES COEFFICIENTS. Nous continuons d'appliquer le modèle du milieu continu à l'extérieur du domaine critique ( $R > R_{crit}$ )? Les déformations et les variations de fréquence varient en  $R^{-3}$ . Admettons que les régions situées sur la sphère critique soient décalées en fréquence de  $\sigma_c$  (voir § précédent);  $\sigma_c^2$  étant le second moment de la raie pure,  $\sigma_c$  correspond approximativement à la demi-largeur de raie (exactement dans le cas d'une

gaussienne). On a alors la relation :

$$\Delta v = \sigma_0 \left( \frac{R_{\text{crit}}}{R_0} \right)^3$$

Il est aisé de remplacer la somme (II-7) par une intégration à l'extérieur de R :

$$\Delta_2 = \int_{R_{\text{crit}}}^{\infty} (\Delta v)^2 \frac{4\pi R^2 dR}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \sigma_0^2 \left( \frac{R_{\text{crit}}}{R_0} \right)^3 = \sigma_0^2 N$$

Cette relation est particulièrement simple :  $\Delta_2$  exprimé en unités  $\sigma_0^2$  doit dans nos hypothèses être égal à N.

Or les valeurs expérimentales trouvées sont :

$$\Delta_2 (300^\circ \text{K}) = 66 \sigma_0^2 (300^\circ)$$

$$\Delta_2 (78^\circ) = 20 \sigma_0^2 (78^\circ)$$

Les nombres 66 et 20 sont à comparer avec  $N = 30$ . Il ne faut pas oublier que la loi est en  $\sigma_0^2$  et que si nous avons pris  $\sqrt{2} \sigma_0$  pour déplacement de fréquence à la limite du domaine critique nous aurions eu :  $\Delta_2 = 2N \sigma_0^2 \sim 60 \sigma_0^2$ . L'accord peut donc être considéré comme satisfaisant.

DEPLACEMENT DE LA RAIE. Nous avons recherché systématiquement à 300°K et 78°K, le déplacement de la raie prévu par (II-6). Pour cela nous avons placé dans le même tube que l'échantillon impur, une pastille de p-Br<sub>2</sub>- $\psi$  pur. L'égalité de température est évidemment indispensable, pour que l'effet BAYER, ne fausse pas les mesures. Le résultat de ces recherches a été négatif. Nous allons montrer que cela n'a rien de surprenant, le déplacement prévisible étant inférieur à ce qu'on pourrait déceler.

On peut évaluer  $\Delta_1$  (II-6) par l'intégrale

$$\Delta_1 = \int_{R_{\text{crit}}}^{\infty} \sigma_0 \left( \frac{R_{\text{crit}}}{R} \right)^3 \frac{4\pi R^2 dR}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$$

Sous cette forme  $\Delta_1$  diverge, mais, physiquement, on ne peut étendre l'intégration jusqu'à l'infini, car il arrive un moment où l'action d'une autre impureté interfère avec celle de la première, et la méthode n'est plus valable ; la décroissance devenant plus

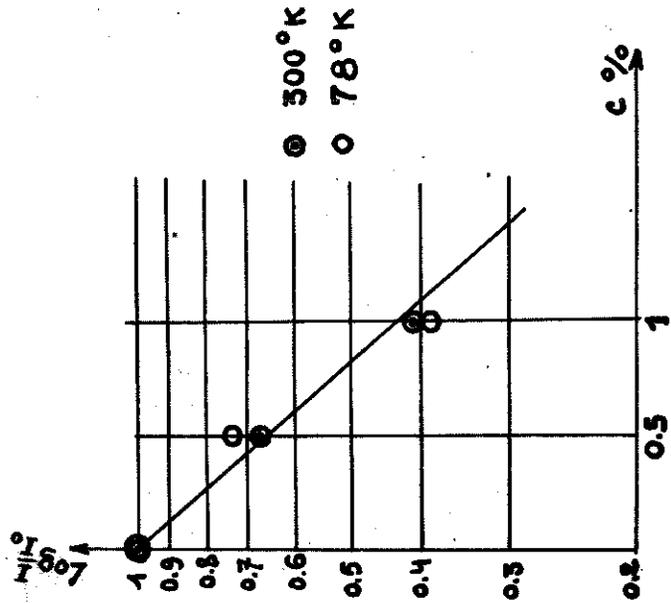
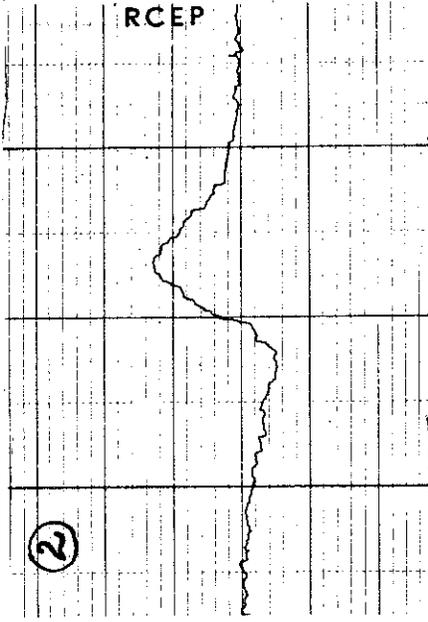
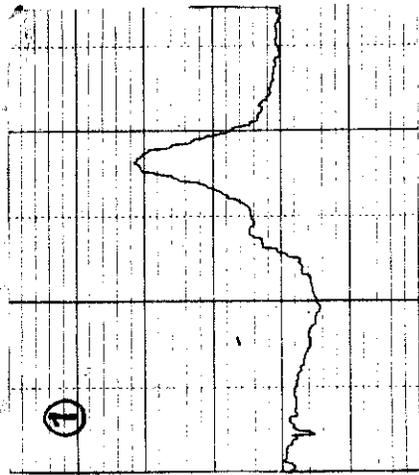


fig IV-4  $p\text{-I}_2\text{-}\gamma$  dans  $p\text{-Br}_2\text{-}\gamma$

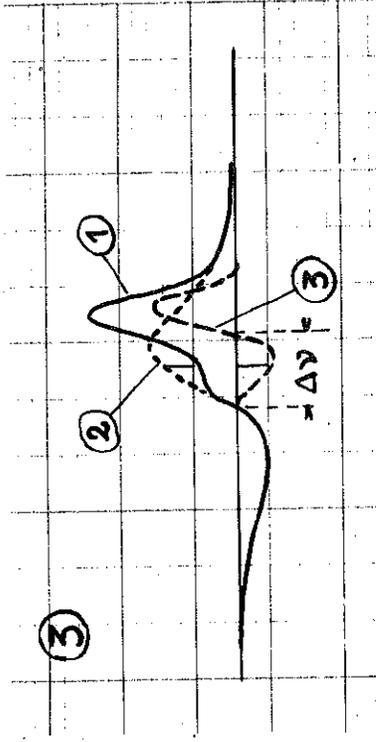


fig IV-5

Déplacement de la raie - Cas de 1% de  $p\text{-I}_2\text{-}\gamma$  dans  $p\text{-Br}_2\text{-}\gamma$

①- échantillon 1%  $p\text{-I}_2\text{-}\gamma$  dans  $p\text{-Br}_2\text{-}\gamma$  plus une pastille de  $p\text{-Br}_2\text{-}\gamma$  pur

②- idem ① mais sans la pastille

③- Deduction de la raie due à la pastille et  $\Delta\nu$

rapide que  $R^{-1}$ . Le plus simple est de limiter l'intégration au volume moyen occupé par une seule impureté. Ce volume est une sphère de rayon  $R_p = \sqrt[3]{\frac{1}{c}} R_0$  ( $c$  = concentration en impureté). D'où :

$$\overline{\Delta v} = c \Delta_1 = \sigma_0 c N |\log c N|$$

Or  $c N \log c N$  tend vers 0 quand  $c$  tend vers 0 ou vers  $\frac{1}{N}$   
 pour  $c = 10^{-8}$  Le maximum est atteint pour  $c N = \frac{1}{e}$  et  $\overline{\Delta v} = \frac{\sigma_0}{e} \frac{1}{e}$

Dans ce dernier cas le déplacement vaut environ 18 % seulement de la largeur de la raie pure, et est donc pratiquement inobservable.

### c) SOLUTIONS DE p-I<sub>2</sub>-φ DANS p-Br<sub>2</sub>-φ

La diminution de l'intensité avec la concentration en impureté est ici plus rapide qu'avec p-Cl<sub>2</sub>-φ. Nos résultats sont représentés fig (IV-4). On voit qu'il n'y a pas de différence essentielle entre la température ordinaire et l'azote liquide. L'ordre de grandeur du volume critique est donné par la pente de la droite tracée. On trouve  $N = 82$ .

La théorie de l'élasticité permet de prévoir le rapport des nombres  $N$  et  $N'$  pour deux impuretés de rayon  $R_1$  et  $R'_1$  introduites dans le même solvant :

$$\frac{N}{R_1 - R_0} = \frac{N'}{R'_1 - R_0}$$

D'après la structure cristallographique de p-I<sub>2</sub>-φ, on trouve que le rayon de la sphère occupée par une molécule est 3,596 Å. L'application de la formule précédente, conduirait à prévoir, à partir des résultats sur p-Cl<sub>2</sub>-φ, une valeur de  $N$  de l'ordre de 850; pour l'action de p-I<sub>2</sub>-φ. Cette valeur est environ 10 fois plus grande que celle trouvée expérimentalement ( $N = 82$ )

Ce désaccord peut s'interpréter de deux manières différentes et qui ne s'excluent pas.

a) La valeur expérimentale  $N' = 32$  ( p Cl<sub>2</sub>φ ) est la plus grande que ne peut l'expliquer la théorie de l'élasticité. Deux arguments sont en faveur de cette hypothèse : le rayon du domaine critique n'est pas grand devant la distance intermoléculaire, et d'autre part l'application numérique dans le cas du modèle continu nous a donné, à la limite du domaine critique, une valeur du déplacement de fréquence (2 kHz) plus faible que la largeur de raie.

b) La molécule de  $p\text{-I}_2\varphi$  peut occuper en solution dans  $p\text{-Br}_2\varphi$  un volume inférieur à celui occupé dans  $p\text{-I}_2\varphi$  pur. Cette conclusion est rendue plausible par la différence de structure cristalline des deux corps purs. Il est donc probable que  $p\text{-I}_2\varphi$  introduit en petites quantités dans  $p\text{-Br}_2\varphi$  s'adapte à la structure de ce dernier, et qu'il faille prendre une valeur plus petite pour  $R_i\text{-}R_o$ .

Dans les deux cas le produit  $(R_i\text{-}R_o) N'$  est diminué et conduit à des valeurs plus acceptables pour  $N$ .

La mesure du second moment d'élargissement fournit  $\Delta_2 \sim 200 \sigma_o^2$  (ce n'est qu'un ordre de grandeur, la mesure étant peu précise dans le cas de ces raies très élargies).

On remarque le rapport de  $\Delta_2$  à  $N$ , à température ordinaire, donne à peu près la même valeur dans le cas de  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$  et  $p\text{-I}_2\text{-}\varphi$  soit respectivement :  $2,1 \sigma_o^2$  et  $2,4 \sigma_o^2$  qui conduisent à un déplacement, à la limite du domaine critique, de  $1,45 \sigma_o$  et  $1,55 \sigma_o$ .

Nous n'avons pas trouvé une grande variation de ce coefficient dans l'azote liquide, contrairement au cas de  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$ . Cela peut être dû au fait que les actions dynamiques du chap. III décroissent très vite à mesure que l'on s'éloigne de l'impureté. Toutefois nos mesures de seconds moments étant peu précises, nous ne tirons aucune conclusion de ce comportement.

Malgré la faible concentration de  $p\text{-I}_2\text{-}\varphi$ , nous avons observé (à température ordinaire seulement) un déplacement de la raie de résonance. Fig. (IV-5) nous montrons deux enregistrements d'un échantillon de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  avec 1 % de  $p\text{-I}_2\text{-}\varphi$  mais dans l'un des tubes (le premier) nous avons ajouté une pastille de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  pur. Par différence il est aisé d'en déduire la participation de chacun des constituants, ce qui est fait en pointillé sur (IV-5 a). En fait les centres de gravité de chacune des raies sont moins séparés que les zéros des dérivées d'absorption, ce qui est en meilleur accord avec les calculs qui prévoient un déplacement négligeable. La netteté de l'effet serait surtout due ici à un élargissement particulièrement asymétrique de la raie, auquel la dérivée est évidemment très sensible.

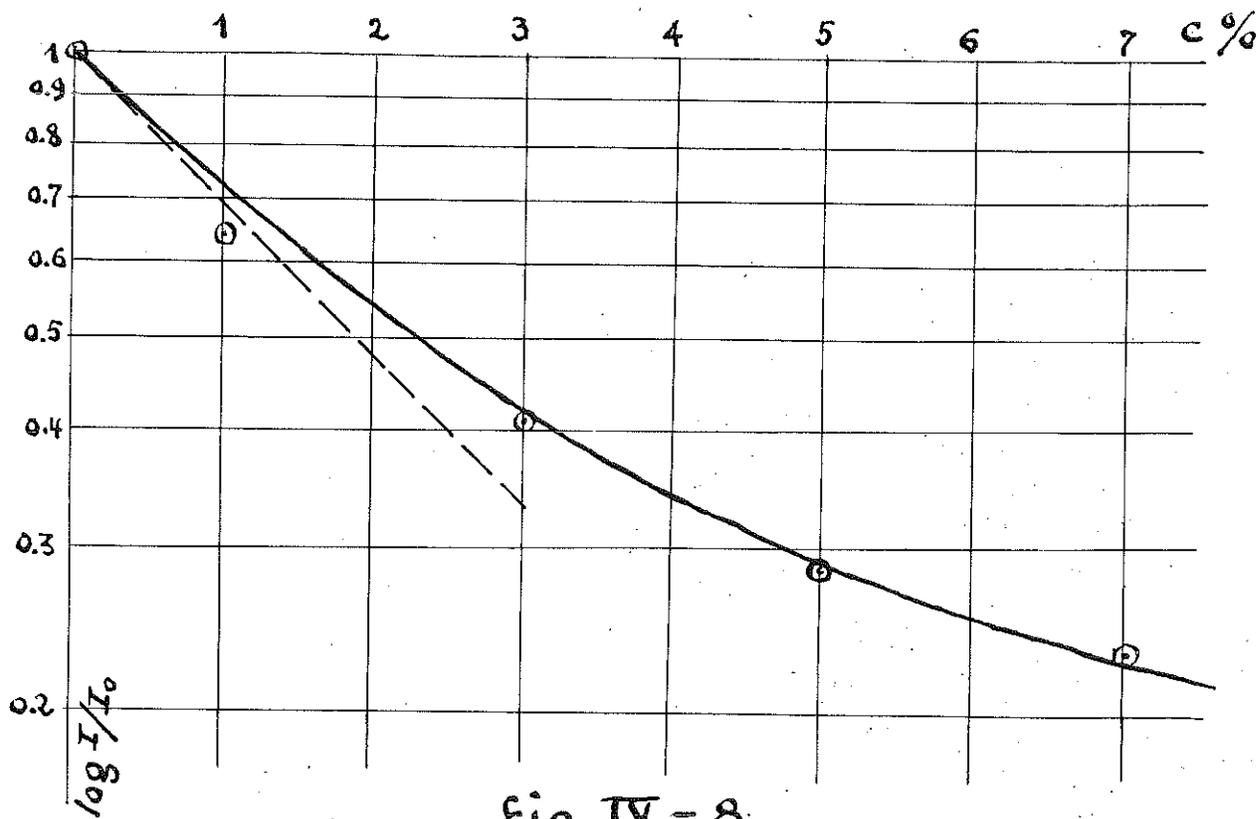
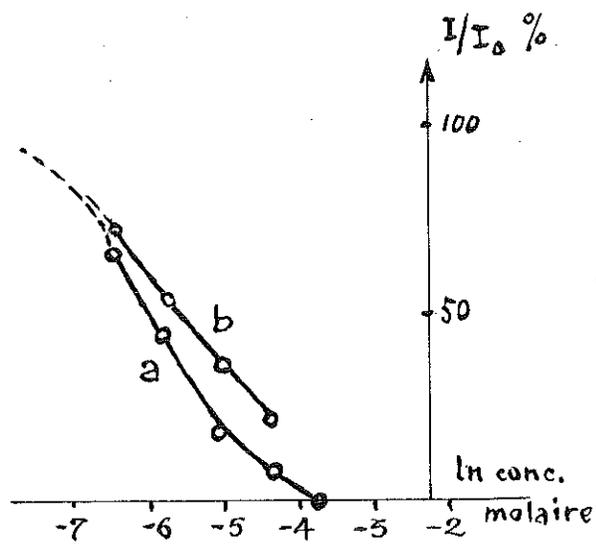


fig IV-8



a : rapport hauteurs raies  
 b : rapport intensités tenu compte de la largeur

fig IV-6

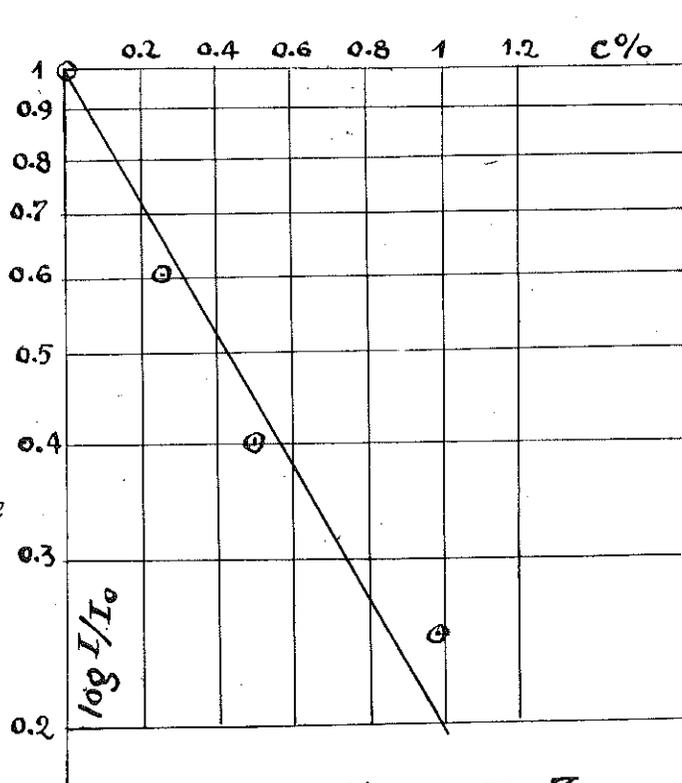


fig IV-7

d) SOLUTIONS DE p-Br<sub>2</sub>-φ DANS p-Cl<sub>2</sub>φ

Nous nous servons des résultats expérimentaux de DUCHESNE et MONFELS (10). Ils ont étudié, à température ordinaire la résonance de <sup>35</sup>Cl (fréquence de résonance ~ 34 MHz), à l'aide d'un oscillateur à superréaction.

Leur courbe expérimentale est reproduite fig. IV-6, mais le choix de leurs coordonnées donne automatiquement à la courbe une forme en S difficilement interprétable. Dans notre représentation par contre (fig. IV-7), la loi prend un aspect plus simple. La droite tracée correspond à  $N \sim 160$ , qui est un ordre de grandeur du volume critique.

Nous n'avons aucun renseignement sur le comportement à l'azote liquide et sur  $\Delta_2$ .

La valeur de N, 5 fois plus grande que celle obtenue dans les solutions solides complémentaires, appelle quelques commentaires. Les solvants sont bien entendu différents, et peuvent avoir des relations contrainte-déplacement de la résonance différentes. Mais nous ne pensons pas que cela seul puisse rendre compte du facteur 5. Plus important nous semble-t-il, est le fait que dans un cas, l'impureté (p-Cl<sub>2</sub>-φ) est plus petite que la molécule du solvant (p-Br<sub>2</sub>-φ) alors qu'on a l'inverse dans l'autre cas (p-Br<sub>2</sub>-φ) dans p-Cl<sub>2</sub>-φ). La forme des potentiels intermoléculaires (genre courbe de MORSE par exemple) fait qu'une dilatation des couches est plus aisée à produire qu'une compression. Ainsi pour un  $R_1 - R_0$  égal en valeur absolue (c'est le cas) une impureté plus grosse que la molécule du solvant, pourrait avoir un effet notablement plus grand qu'une impureté plus petite. C'est un fait bien connu dans les métaux : par exemple un site vacant produit une mois forte perturbation, qu'un atome de rayon double d'un atome du solvant.

REMARQUE SUR LES NOMBRES N. Bien que la théorie du milieu continu donne, dans certains cas, un ordre de grandeur correct, il est probable que les nombres N observés ne peuvent varier d'une manière continue. La limite du domaine critique passera entre deux couches de molécules, et si la perturbation devient plus forte, il ne se passera rien jusqu'à ce que, assez brutalement, la couche suivante

soit incorporée au domaine critique.

Les cristaux de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  et  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$  ont deux molécules par maille et sont topologiquement équivalents à un réseau cubique centré. Or dans un tel réseau, il est aisé de calculer le nombre d'atomes appartenant à des cubes de plus en plus grands, centrés sur un site du cristal :

:Arête du cube	0	1	2	3	4
:Nombre d'atomes sur le cube	1	8	26	56	98
:Nombre d'atomes à l'intérieur du cube (N)	0	8	34	90	188

On voit que les nombres 32, 82, 160 obtenus précédemment sont à peu près comme 34, 90 et 188, nombre de sites à l'intérieur de cubes dont les arêtes valent 2, 3 et 4 fois le paramètre cristallin.

Malgré la schématisation du problème, l'accord entre les deux séries n'est pas une simple coïncidence, et montre qu'au moins pour ces faibles valeurs, le domaine critique est composé d'un certain nombre de couches discontinues.

#### e) SOLUTIONS DE $p\text{-Br Cl-}\varphi$ DANS $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$

Nous avons réservé une place à part, pour ces solutions solides ; à cause de la différence de leur comportement. Fig.(IV-8) sont portés les résultats des mesures. La courbe passant par les points expérimentaux a pour équation :

$$\text{Log I} = - c (33,6 - 180 c)$$

Aux faibles concentrations, le parabole admet pour tangente la droite tracée en pointillé, dont la pente correspond à  $N = 32,6$ . Ce coefficient est le même, à très peu près, que celui des solutions de  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$  dans  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$ . Cela n'a rien de surprenant car les différences relatives des volumes sont respectivement  $+ 2,4 \cdot 10^{-3}$  et  $- 2 \cdot 10^{-3}$ , c'est à dire très voisins en valeur absolue. Le fait nouveau réside dans la loi de diminution de l'intensité ; elle est moins rapide que ne le voudrait (II-3). Nos mesures semblent confir-

mées par celles de SEGEL et LUTZ (11) sur les solutions de p-Br Cl- $\varphi$  dans p-Cl<sub>2</sub>- $\varphi$ . Malgré l'imprécision de leur appareillage (qui les a conduit à penser que l'intensité intégrée du signal se conservait au cours de l'élargissement), on notera la similitude des nombres qu'ils donnent avec nos résultats.

concentration moléculaire en %		0,05	0,10	0,4	1,2	2,5
amplitude max. du signal	p-Br <sub>2</sub> -	0,86	0,75	0,48	0,24	0,15
	p-Br Cl-	0,88	0,82	0,60	0,40	0,33

Là encore le comportement aux faibles concentrations tend vers celui de p-Br<sub>2</sub>- $\varphi$ , alors qu'aux concentrations plus élevées, il décroît moins vite.

Deux hypothèses peuvent expliquer un tel comportement.

- 1) Un ordre à courte distance. Le paramètre d'ordre serait proportionnel à la concentration (II-12) et pour  $c = 5 \cdot 10^{-2}$  on aurait  $\bar{\alpha} = 0,26$ ;  $\bar{\alpha}$  n'est qu'un paramètre d'ordre moyen valable à l'intérieur du domaine critique. Pour se rendre compte de la grandeur de ce paramètre d'ordre, disons qu'une molécule impure a, dans le cas d'une solution désordonnée et pour  $c = 5 \cdot 10^{-2}$  en moyenne 1,6 molécules impures dans le domaine critique ( $N = 32$ ) l'entourant; au contraire ici ce nombre serait de 9,5. On voit qu'en gros, les molécules impures se toucheraient toutes et qu'on aurait pratiquement une précipitation. Ceci est infirmé par le fait qu'en augmentant encore la concentration en impureté, on a une nouvelle diminution du signal, et que, d'autre part, l'allure du phénomène ne dépend pas, ainsi que nous l'avons vérifié, de la température.
- 2) Une non additivité des effets de gradient. Les molécules de p-Br Cl- $\varphi$  sont en effet très "impures" par l'extrémité Br et beaucoup moins par l'extrémité Cl. Il est possible que si l'extrémité Cl "pointe" vers la molécule dont on étudie la résonance, le déplacement de fréquence soit assez petit. Il peut être compensé en partie, par l'action d'une autre impureté.

Appliquant la formule (II-15), on trouve  $Z = 180$ . C'est à dire que pour une impureté donnée, il y aurait environ 10 sites dans le domaine critique, qui peuvent donner lieu à une compensation suffisante pour restituer le signal, si l'un d'entre eux est occupé également par une impureté.

Ce nombre de 10 (sur environ 30 sites possibles), est grand mais non invraisemblable. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'absence de variation avec la température.

Signalons avant d'en terminer avec  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  que nous avons cherché la résonance de  $^{79}\text{Br}$  dans des solutions solides de 1 à 5 % de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  dans  $p\text{-Cl}_2\text{-}\varphi$ . La sensibilité de nos appareils était telle que nous aurions dû voir la résonance, à condition que la largeur de raie soit du même ordre de grandeur que celle de  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  pur. Or malgré nos recherches dans un domaine de 20 MHz, à  $300^\circ\text{K}$  et  $78^\circ\text{K}$ , nous n'avons rien observé. De même nous n'avons pu observer la résonance de  $^{79}\text{Br}$  dans  $p\text{-Br Cl}\varphi$  pur. Ceci est en accord avec nos expériences sur l'effet des impuretés en RQN, car les études aux rayons X ont montré que l'orientation Cl-Br des molécules étaient purement au hasard.

INTERACTION ENTRE LES IMPURETES. Les molécules de  $p\text{-I}_2\varphi$  et de  $p\text{-Cl}_2\varphi$  ont l'une un volume plus grand, l'autre petit que  $p\text{-Br}_2$ . Nous avons pensé qu'en solution solide, il pouvait y avoir une interaction entre ces deux impuretés, conduisant à des corrélations de position et donc décelable par la RQN.

Nous avons préparé 4 échantillons, l'un de  $p\text{-Br}_2\varphi$  pur, les autres contenant les impuretés suivantes : (1) = 1 % de  $p\text{-Cl}_2\varphi$  (2) = 0,5 % de  $p\text{-I}_2\varphi$  et (3) = 1 % de  $p\text{-Cl}_2\varphi$  + 0,5 % de  $p\text{-I}_2\varphi$

Si la solution est parfaitement désordonnée on doit avoir :

$$\text{Log } \frac{I_3}{I_0} = -N_1 c_1 - N_2 c_2 = \text{Log } \frac{I_1}{I_0} + \text{Log } \frac{I_2}{I_0}$$

Nos mesures pour  $I_0$ ,  $I_1$ , et  $I_2$  et  $I_3$  ont respectivement donné 90, 72, 67, 50.

$$\text{d'où } I_0 I_3 = 4\ 500 \quad \text{et} \quad I_1 I_2 = 4\ 830$$

Aux erreurs d'expériences près, ces quantités sont égales. On en conclut qu'il n'y a pas de corrélations entre les positions des impuretés.

f) SOLUTIONS DANS p-I<sub>2</sub>φ . Nous avons profité de la proximité des résonances de <sup>127</sup>I dans p-I<sub>2</sub>φ (280 MHz) et de Br<sup>79</sup> pour étudier également les solutions solides dans p-I<sub>2</sub>φ . Malheureusement nous ne disposons que de 5 g de substance avec lesquelles nous avons préparé 4 échantillons. Nous n'avons pu faire varier les concentrations de chaque impureté ; néanmoins les résultats sont prometteurs et nous indiquons ci-dessous, très brièvement, les résultats de nos mesures.

Les solutions contenant 1 % de p-Cl<sub>2</sub>φ ou de p-Br Cl φ présentent cette particularité de renforcer le signal de résonance le nombre de noyaux résonants de <sup>127</sup>I est augmenté par rapport au nombre correspondant dans p-I<sub>2</sub> pur. Ceci ne peut s'expliquer que si dans la substance pure on n'observe pas la totalité des noyaux présents, par suite de dislocations créant des tensions internes. Nous reviendrons sur ce point du Chapitre V. Aux faibles concentrations les impuretés sont attirées par les dislocations, et les tensions créées à longue distance par celles-ci sont réduites. Ces phénomènes sont bien connus dans les métaux (vieillissement des contraintes par migration des impuretés vers les dislocations). Expérimentalement, nous avons la certitude que les impuretés se dissolvent dans p-I<sub>2</sub>φ , car ayant rajouté du p-Cl<sub>2</sub>φ à notre premier échantillon, pour arriver maintenant à une concentration de 5 %, nous avons observé une diminution de la raie, avec un N correspondant égal à 30. Pour le même échantillon N passe à environ 8 dans l'air liquide.

Pour 1 % de p-Br<sub>2</sub>φ le comportement est le suivant : une forte diminution à 300°K (N ≈ 170) alors que pour 78°K on n'a plus que N ≈ 20.

Ces résultats prouvent que, ou bien les effets dynamiques sont ici très importants et expliquent les grandes variations du domaine critique (N) avec T, ou bien la répartition des impuretés est commandée par la présence de dislocations. Pour choisir entre ces deux hypothèses (dont la seconde nous paraît plus vraisemblable), de nouvelles expériences sont nécessaires.

## CHAPITRE V

### LES TENSIONS INTERNES

INTRODUCTION . Ce qui a été dit dans les chapitres précédents, notamment à propos de l'influence sur la raie de RQN, de la pression et des impuretés, suggère que celle-ci doit être sensible à toutes les imperfections altérant l'homogénéité du cristal. Au nombre de celles-ci, il faut citer en premier lieu les différentes variétés de dislocations (29) ainsi que les sites vacants (on peut raisonnablement penser que les molécules ne peuvent prendre une position intersticielle dans un cristal organique).

Des effets analogues ont été observés en résonance magnétique nucléaire sur les métaux (13). Dans ces corps à symétrie cubique, les effets quadrupolaires n'affectent pas la raie dans le cristal parfait. Par contre, les impuretés introduites en solution, ou les tensions internes créées par un "travail à froid", font apparaître des gradients de champ électrique non nuls en moyenne. Il en résulte une diminution de l'intensité de la raie. Celle-ci ne disparaît pas complètement car la transition centrale ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) n'est touchée qu'au second ordre par les effets quadrupolaires et reste pratiquement non perturbée. Bloembergen et Rowland ont ainsi réussi à évaluer la densité des lignes de dislocation créée par écrouissage.

Alors qu'il n'existe par ailleurs aucune preuve de l'existence des dislocations dans les cristaux organiques, il était tentant d'utiliser la RQN pour les déceler.

RESULTATS EXPERIMENTAUX . Pour les raisons énumérées au chapitre IV notre choix s'est porté sur  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  ; nous avons broyé environ 4 g de substance dans un simple mortier à température ordinaire. Le broyage a été effectué à la main pendant une durée de 4 minutes. Autant que possible nous avons essayé d'effectuer cette opération dans des conditions toujours identiques. Le  $p\text{-Br}_2\text{-}\varphi$  utilisé était sous forme de petits cristaux, obtenus par refroidissement d'une

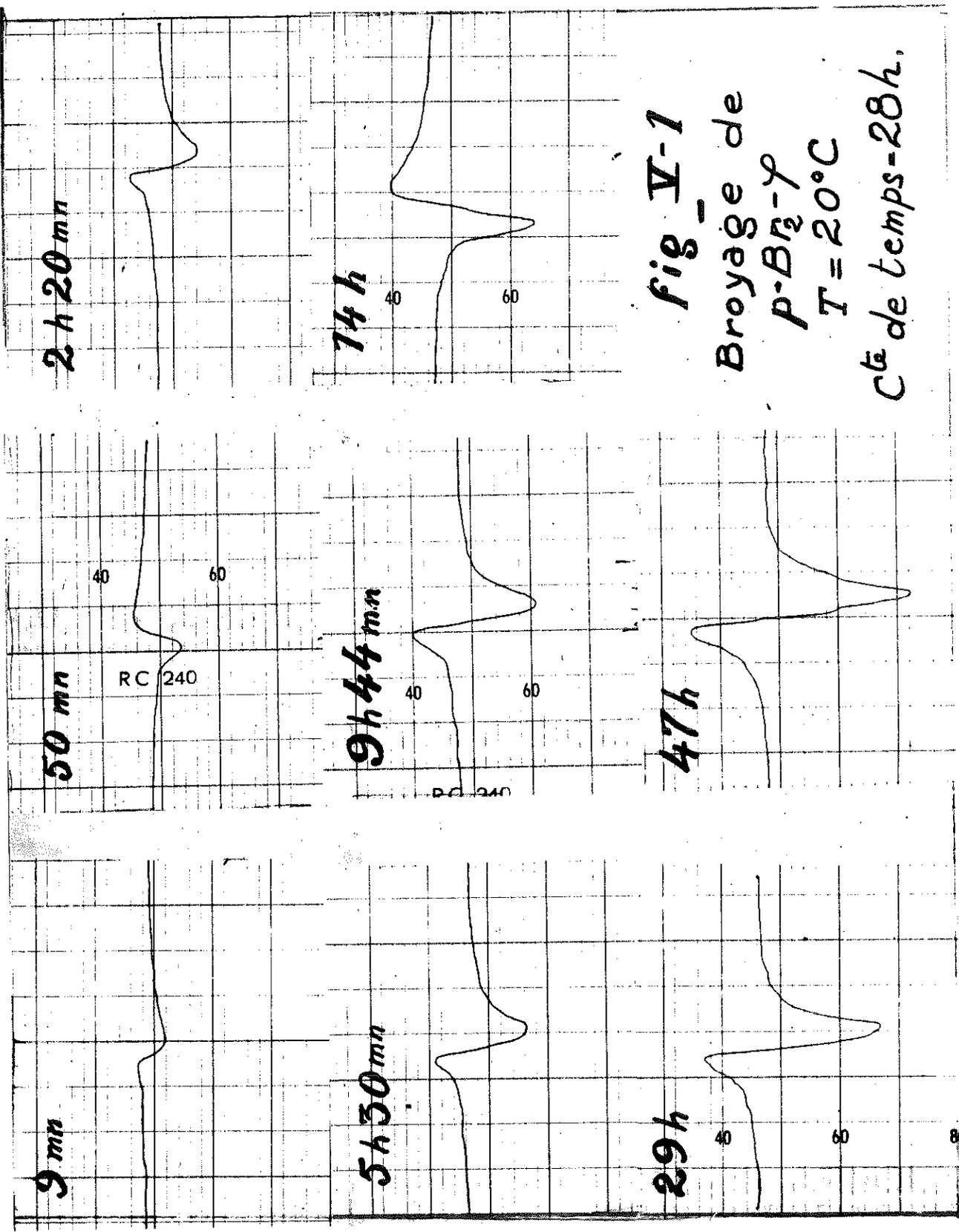


fig. V-1

Broyage de

$P-Bi_2-\gamma$

$T = 20^\circ C$

C<sup>te</sup> de temps = 28 h.

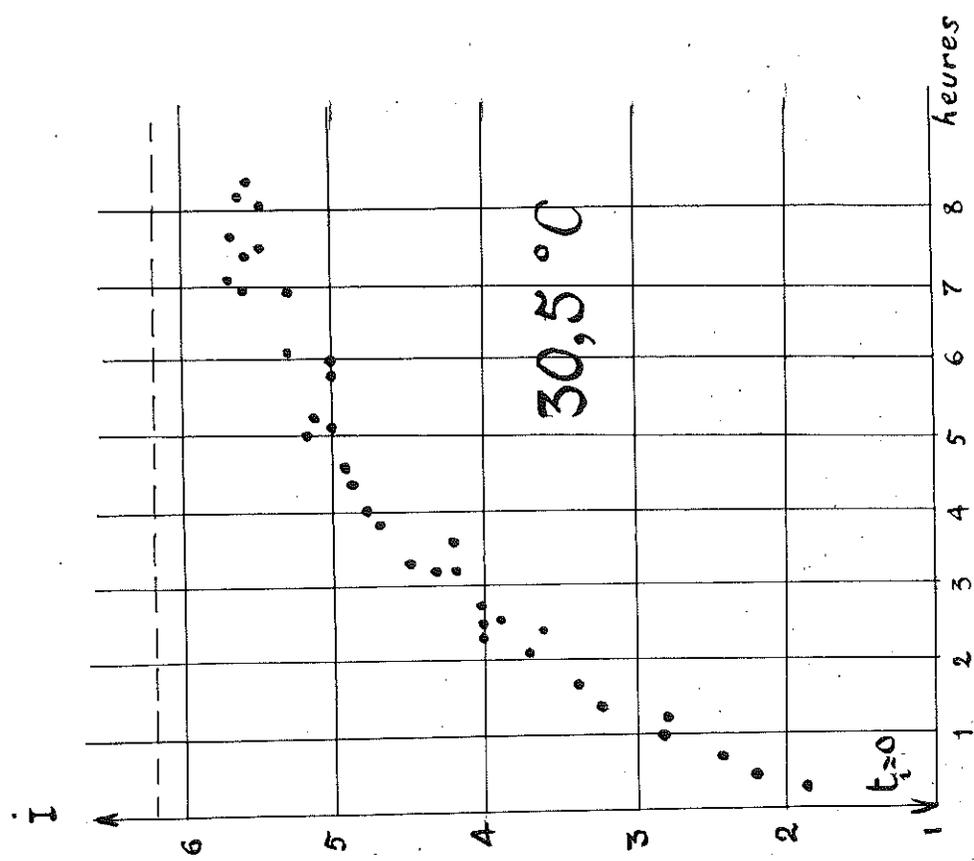
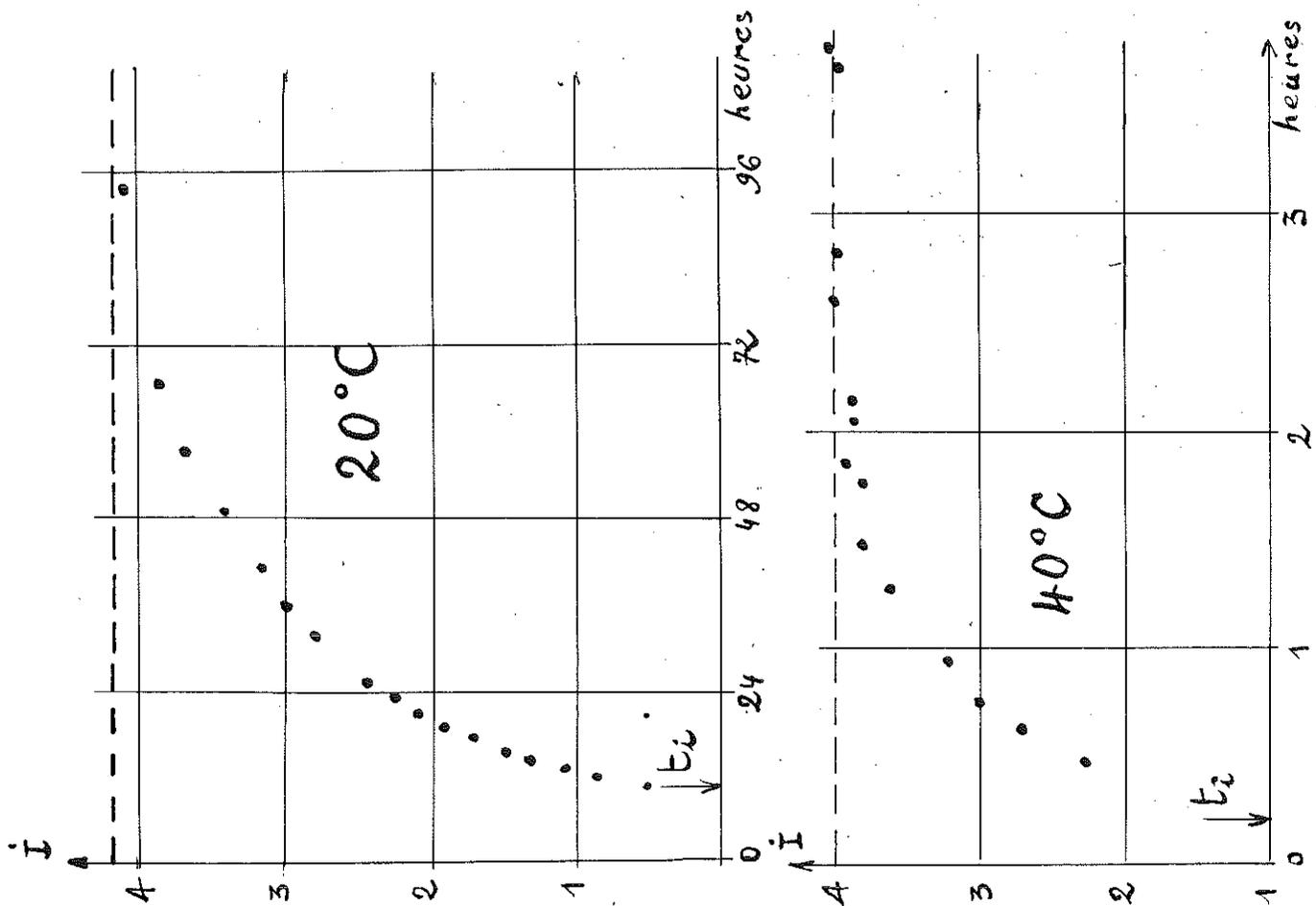


Fig. V - 2  
 restitution du signal à  
 différentes températures

solution saturée dans l'alcool. Ils étaient vierges de tout écroutissage et de tout traitement thermique.

L'échantillon réintroduit dans le spectrographe hertzien, fig. (V-1) accuse une diminution d'intensité d'un facteur 10. Sur l'écran de l'oscilloscope, par observation directe, le signal a disparu dans le bruit de fond.

La restitution du signal, au cours du temps, a été étudiée à trois températures différentes : 40°C, 30,5°C et 20°C. La température était maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience à 1/10 ème de degré près.

Au début de la restitution, le signal est plus large que celui d'un échantillon non broyé. Cet élargissement ne peut être mis sur le compte d'une inhomogénéité de température consécutive au broyage, car jamais au cours de nos expériences sur p-Br<sub>2</sub>  $\psi$  il n'a fallu plus de dix minutes à un échantillon pour prendre la température du thermostat.

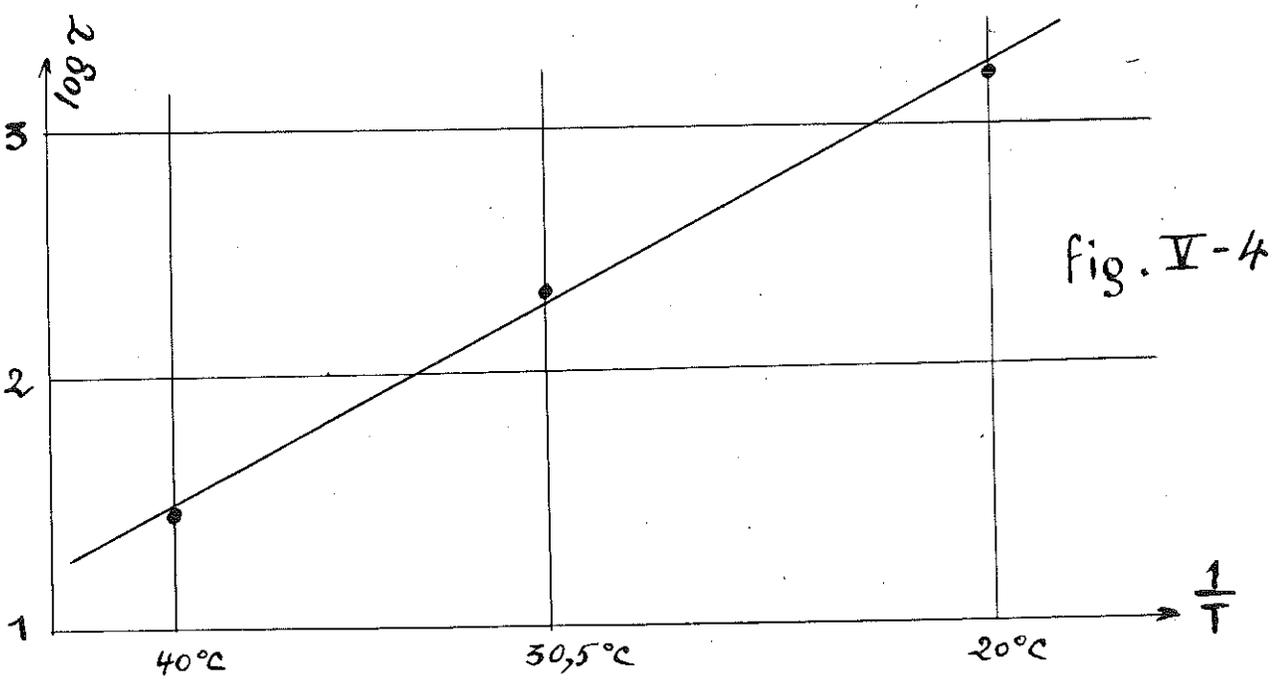
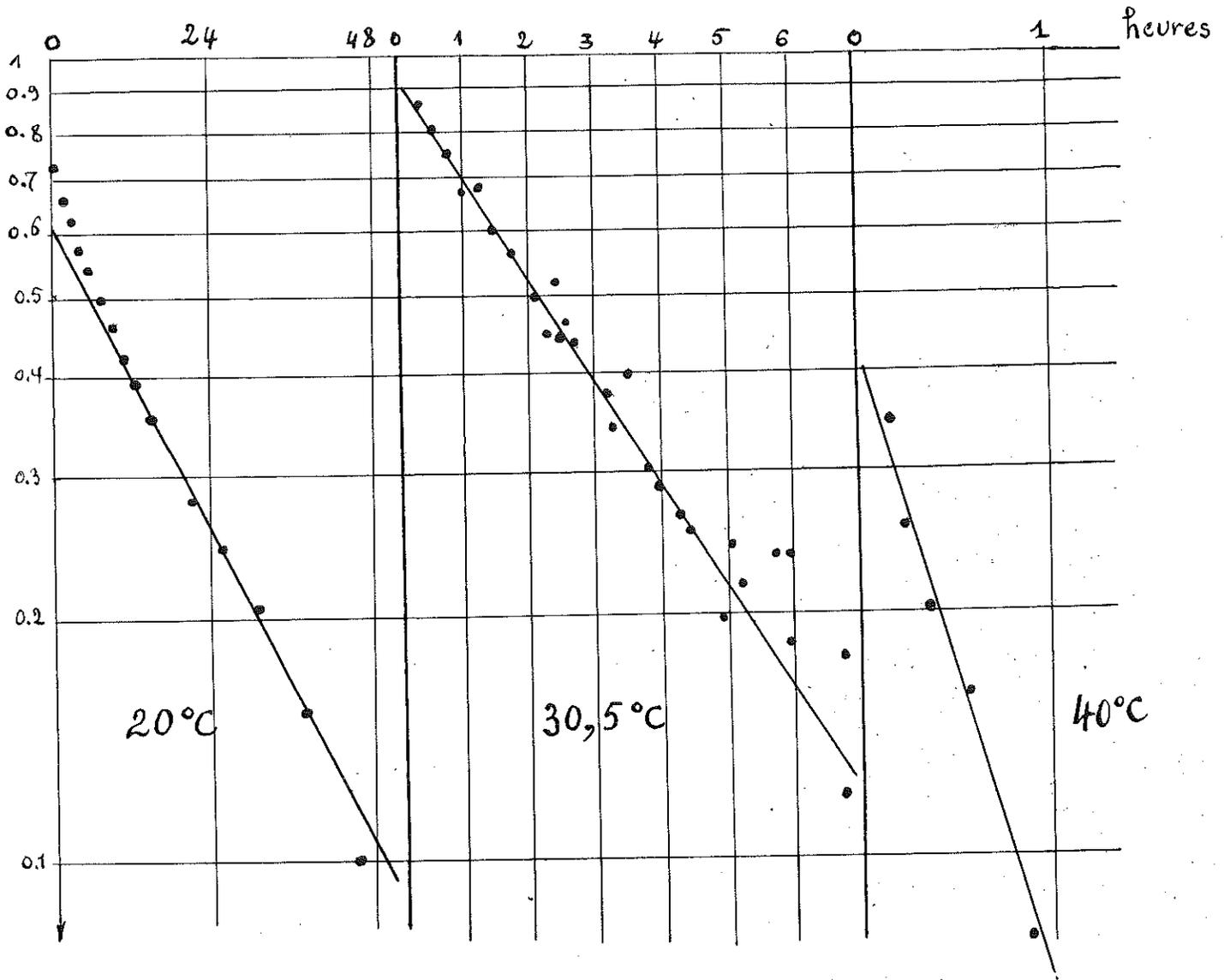
Rapidement le signal reprend sa forme normale et croît simplement en intensité. Nous avons porté figure (V-2) l'intensité du signal au cours du temps. Par intensité, nous entendons non pas l'aire intégrée mais la distance entre les maxima positifs et négatifs de la dérivée ; sauf audébut du phénomène, les deux définitions reviennent au même.

Au bout d'un certain temps le signal tend asymptotiquement vers une certaine valeur. Figure (V-3) nous avons porté en fonction du temps t le logarithme de la différence entre l'intensité du signal à t et son intensité finale. On voit que les points expérimentaux se placent sur des droites. Donc si x (t) est l'intensité du signal au temps t, en unités arbitraires.

$$(V-I) \quad X(t) = I - e^{-t/\tau}$$

La constante de temps du phénomène vaut :

température	: 20°C	: 30°5	: 40°C
	:	:	:
$\tau$	: 28 h	: 3 h 30'	: 30'



On voit immédiatement que  $\tau$  varie très rapidement avec la température (c'est d'ailleurs une chance pour nous d'avoir trouvé un corps où, à la température ordinaire, la restitution n'était ni trop rapide ni trop lente ; sans cela le phénomène aurait pu nous échapper).

Figure (V-4) nous avons représenté  $\log \tau$  en fonction de  $1/T$  inverse de la température absolue. Les trois valeurs expérimentales définissent une droite. Ceci nous permet d'écrire pour

$$(V-2) \quad \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{W}{RT}}$$

où  $\tau_0$  inverse du facteur de fréquence =  $1,6 \cdot 10^{-24}$  Sec

$W$ , énergie d'activation =  $1,95 \cdot 10^4 R = 39 \text{ k cal mole}^{-1}$

Nous avons également étudié la restitution à  $30^\circ\text{C}$  du signal d'un échantillon contenant 1 % de  $p\text{-Cl}_2\varphi$ . La constante de temps trouvée est exactement la même que pour  $p\text{-Br}_2\varphi$  pur. Par contre, le temps de restitution d'un échantillon contenant 5 % de durène (non soluble dans le réseau : voir à la fin du chapitre) nous a semblé légèrement plus long (d'environ 15 %). En tout état de cause, il n'apparaît pas que les impuretés aient une grande influence sur  $\tau_0$  ni sur  $W$ .

La valeur asymptotique du signal ne correspond pas à la totalité de la restitution. Après avoir réchauffé les échantillons quelques minutes à  $80^\circ\text{C}$  (fusion à  $86,9^\circ\text{C}$ ), nous avons constaté une nouvelle croissance d'environ 30 %, en des temps comparables à ceux donnés par (V-2). Nous n'avons pas étudié systématiquement ces phénomènes.

LES PROCESSUS DE RESTITUTION. En l'absence d'autres renseignements que nos mesures sur les cristaux organiques, nous nous inspirerons des travaux consacrés en grand nombre depuis une vingtaine d'années aux problèmes analogues dans les métaux. On admet généralement qu'un métal déformé peut revenir à sa structure normale de deux manières différentes qualifiées d'homogène et d'hétérogène.

Le revenu correspond au premier de ces deux processus. Ce terme recouvre en fait un ensemble de phénomènes mal connus, au cours desquels les tensions internes disparaissent sur place.

Le mécanisme le plus fréquemment invoqué est le mouvement, puis l'annihilation des dislocations, créées par le travail à froid. Il fait appel à la diffusion activée thermiquement, des molécules dans le cristal.

La recristallisation est un processus plus radical, il a lieu lorsque le réseau est incapable de se réorganiser localement. Des germes de régions libérées peuvent se produire alors, soit en des endroits privilégiés (germination hétérogène), soit n'importe où dans la masse par suite de l'agitation thermique (germination homogène). Ces germes croissent ensuite, par leur frontière, au détriment des régions contraintes métastables.

Bien que la loi exponentielle trouvée expérimentalement, soit plutôt en faveur du revenu, processus homogène, nous n'écartons pas a priori l'hypothèse d'une recristallisation. Ce dernier processus serait même normal si le broyage conduisait à la création d'une autre phase cristalline, instable à pression normale. Il ne faut pas oublier que  $p\text{-Cl}_2\varphi$ , dont la structure est très analogue de  $p\text{-Br}_2\varphi$ , possède 3 phases (18), dont l'une ( $\gamma$ ) n'existe que sous une forte pression. Nous avons d'ailleurs cherché une telle phase hypothétique dans un domaine de 5 MHz entourant la fréquence normale. Le fait que nous n'ayons rien trouvé, n'est pas une preuve définitive de son inexistence.

Signalons également qu'au cours de notre première mesure (30) la courbe de restitution avait une forme en  $\delta$ "S", d'équation :  $1 - e^{-B t^{2,6}}$  explicable seulement par une recristallisation. Ayant repris plusieurs fois cette mesure, et trouvant des lois exponentielles, nous en avons conclu à un dérangement de nos appareils. Mais un léger doute subsiste, car entre temps, nous avons purifié notre  $p\text{-Br}_2\varphi$  ; or il se peut que certains types d'impuretés aient une influence considérable sur la cinétique de la restitution.

LA RECRISTALLISATION. Nous n'exposerons pas en détail la méthode générale de Johnson, Mehl et Avrami (31).

On part d'un volume initial égal à l'unité : soit  $X(t)$  la fraction de volume recristallisé à l'instant  $t$ , on trouve :

$$(V-3) \quad X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t G_x G_y G_z (t-\tau)^3 \dot{N}(\tau) d\tau\right)$$

$G_x, G_y, G_z$  sont les vitesses de recristallisation suivant les axes  $f$  est un facteur dépendant de la forme des grains.  $\dot{N}(\tau)$  = nombre de germes créés entre les temps  $\tau$  et  $\tau+d\tau$ , dans un  $cm^3$  de substance non recristallisée.

La forme explicite de  $X(t)$  dépend des hypothèses faites sur  $\dot{N}(t)$  mais dans tous les cas, on trouve des lois du type

$$(V-4) \quad X(t) = 1 - e^{-Bt^k} \quad \text{avec } k \gg 3$$

qui on par conséquent la forme d'une courbe en "S". Il semble donc que la recristallisation ne puisse pas expliquer une loi du type (V-1). Mais avant de rejeter ce processus, il est nécessaire de comprendre la signification physique de l'inégalité  $k \gg 3$ . Supposons que des germes existent à  $t = 0$  ; au début  $X(t)$  croîtra comme le volume des grains, c'est à dire en  $Gt^3$ . Si d'autres germes naissent au cours du temps, la loi ne peut être que plus rapide, car au volume des premiers viendra s'ajouter le volume des nouveaux grains. Ainsi la valeur de  $k$  est liée à la croissance des germes. Pour que  $k$  puisse devenir  $< 3$ , il faudrait que  $G$  diminue au cours du temps ; or toutes les expériences faites sur les métaux tendent à prouver que  $G$  est constant (à température donnée) jusqu'à ce que deux grains recristallisés entre<sup>nt</sup> en contact, auquel cas  $G$  devient nul.

Mais la théorie précédente n'est valable que dans un milieu de grandes dimensions, où de nombreux germes naissent simultanément. Or dans notre poudre les particules ont des dimensions le plus souvent inférieures à  $30\mu$ . Il se peut fort bien que le temps mis par un germe pour envahir une particule soit petit devant la durée de l'expérience. A la limite, on peut considérer que le processus est instantané et que  $X(t)$  sera sensible seulement au nombre de particules dans lesquelles un germe a été créé ; plus précisément, soit  $n(v,t) dv$  le nombre de particules au temps  $t$ , dont le volume est compris entre  $v$  et  $v + dv$ , et non recristallisées. On a :

$$\int_0^\infty v n(v,0) dv = 1$$

et :

$$X(t) = 1 - \int_0^\infty v n(v,t) dv$$

Si  $\dot{N}(t) dt$  est le nombre de germes apparaissant par  $cm^3$  de

de substance non recristallisée, entre  $t$  et  $t + dt$ , la probabilité pour qu'un germe apparaisse dans une particule de volume  $v$  est  $v \dot{N}(t) dt$  ; on en tire :

$$m(v,t) = m(v,0) \exp\left(-v \int_0^t \dot{N}(t) dt\right)$$

A quelle condition la loi qui en découle pour  $X(t)$  peut-elle être du type (V-I) ? Cela dépend de l'hypothèse sur  $\dot{N}(t)$ . La condition la plus naturelle, mathématiquement et physiquement, est de supposer  $\dot{N}(t) = \text{constante}$  (germination homogène). Alors :

$$X(t) = 1 - \int_0^\infty v m(v,0) \exp(-v \dot{N}t) dv$$

$X(t)$  est une somme d'exponentielles et aura le type (V-I) à condition qu'il y ait une faible dispersion dans la distribution des volumes  $m(v,0)$  des particules de la poudre.

L'examen au microscope de la poudre est peu aisé car les particules ont une nette tendance à s'agglutiner en amas, où il est difficile de distinguer les particules constituantes. Il ne semble pas cependant que l'homogénéité soit assez bonne pour que  $X(t)$  ait le type (V-I).

En conclusion, sans rejeter absolument la possibilité d'une recristallisation, nous avons montré que ce processus ne pourrait expliquer (V-I) que dans des circonstances assez exceptionnelles : germination homogène et uniformité des particules de la poudre.

LE REVENU. C'est un phénomène très mal défini, dont il est difficile de dégager les traits tant expérimentaux que théoriques.

Il existe une théorie purement phénoménologique de Kuhlmann Cottrel et Aytakin (29) selon laquelle la vitesse de revenu est donné par :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -C \exp\left\{\frac{u - \beta\sigma}{kT}\right\}$$

$\sigma$  est la tension à l'intérieur du cristal. Cette formule a trouvé une vérification dans l'étude des cristaux de zinc. Malheureusement elle ne peut pas conduire à une loi exponentielle pour  $X(t)$ . Bien plus, il faut souligner que nos expériences ne peuvent s'accomoder d'une libération progressive des contraintes, car la raie d'absorption devrait alors apparaître très élargie au début et se rétrécir

progressivement avec une intensité constante (ou croissante selon l'ordre de grandeur de  $\sigma$ ). Ceci est en contradiction avec nos observations sauf peut être au tout début de la restitution.

Cook et Richards (31), développant une théorie de la recristallisation, indépendante de celle citée plus haut, ont postulé une loi du type (V-I) pour la fraction de volume revenu, mais ils ne donnent aucun éclaircissement sur le mécanisme élémentaire, ni sur l'ordre de grandeur de .

Bref, bien qu'il soit loisible par la formule de Cook et Richards, de ranger le phénomène observé par nous sous la rubrique "revenu", nous ne sommes guère renseignés sur la nature intime du processus.

Nous pouvons nous laisser guider par l'analogie entre (V-I) et la loi d'une réaction du premier ordre. Utilisant la théorie cinétique des réactions développées par Eyring (32), nous écrivons la vitesse de la réaction sous la forme :

$$\frac{1}{X(t)} \frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{\frac{S^+}{R}} e^{-\frac{W^+}{RT}}$$

où  $k$  = constante de Boltzmann

$h$  = constante de Planck

$S^+$  = entropie d'activation

$W^+$  = énergie d'activation (enthalpie)

Avec nos résultats expérimentaux:

$$S^+ = 51 \text{ cal Mole}^{-1} \text{ d}^{\circ} \text{ }^{-1}$$

$$W^+ = 39 \text{ kcal mole}^{-1}$$

A titre indicatif, donnons la chaleur latente de fusion (33) de p-Br<sub>2</sub>  $\varphi$   $F = 4,83 \text{ k cal mole}^{-1}$

La comparaison est instructive. Notons tout d'abord une très forte énergie d'activation qui est probablement de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation pour la self-diffusion ; elle indique que la molécule doit franchir une barrière de potentiel élevée, par suite d'un changement considérable de son orientation ou de sa position par rapport à ses voisins.

L'entropie d'activation est à comparer avec l'entropie de fusion qui vaut :  $132 \text{ cal mole}^{-1} \text{ d}^{\circ} \text{ }^{-1}$ . On voit que, sans aller

jusqu'à un désordre comparable à celui du liquide, le cristal au cours de l'activation, doit passer par un état très désordonné ;

Les considérations ci-dessus sont en faveur d'une sorte de fusion "in situ" du cristal déformé, sous l'influence de l'agitation thermique et restituant la phase normale.

ACTION DU DURENNE SUR LA RESONANCE DE p-Br<sub>2</sub>φ . Notre attention a été attirée par le durène (1-2-4-5- tétraméthylbenzène) dont la structure est très voisine de celle de p-Br<sub>2</sub>φ . Une série d'échantillons a été préparée contenant de 0 à 5 % de durène dans p-Br<sub>2</sub>φ . Le mélange se fait aisément, car les points de fusion sont voisins (80°C et 86,9°C). On a laissé les échantillons refroidir à l'air ambiant.

Les enregistrements des dérivées à 20°C ont un comportement nouveau (figure V-5) : à mesure que la concentration en durène croît le signal croît, jusqu'à une certaine limite. Voici, par exemple la distance entre les maxima de la dérivée:

c en %	0	0,25	0,5	1	1,5	2	5
intensité:	7,5	9,9	10,4	11,9	12	13,3	13

Il semble qu'il y ait une légère tendance à un rétrécissement de la raie lorsque c croît, et l'augmentation du nombre de noyaux résonnants serait moins grande que ne l'indique le tableau ci-dessus.

Nous avons ensuite enregistré les signaux à 76°C : tous les échantillons résonnent alors dans des conditions identiques : ce comportement se maintient si l'on ramène la température à 20°C : le durène n'a plus d'influence sur la résonance.

Par contre, si l'on fond à nouveau, les échantillons et qu'on les refroidisse dans des conditions analogues à celles du début on retrouve une variation égale à celle déjà indiquée sur le tableau

Quelques conclusions qualitatives peuvent se déduire de nos observations. Tout d'abord il apparaît que le durène ne se dissout pas dans p-Br<sub>2</sub>φ comme le prouve l'expérience à 76°C, et le fait qu'à 20°C, la raie n'est pas diminuée pour 5 % de durène.

D'autre part, il est certain que la résonance observée sur l'échantillon pur à 20°C ne concerne pas la totalité des molécules présentes. Un certain nombre d'entre elles doivent se trouver dans le champ d'imperfections structurales (probablement des dislocations, peut être des sites vacants). Les contraintes internes disparaissent par recuit à 76°C, et ne réapparaissent pas si de 76°C on refroidit (toujours dans les mêmes conditions) jusqu'à 20°C. Cela prouve que les dislocations se créent au moment même de la solidification et se maintiennent ensuite en équilibre instable. Nous pouvons rapprocher cette conclusion et l'hypothèse généralement admise maintenant, du rôle très important des dislocations dans le processus de cristallisation d'une substance.

Par contre dans les échantillons contenant du durène il y a visiblement une moins grande densité de dislocations. C'est la preuve que de petites inclusions de corps étrangers, non soluble peuvent remplacer, au cours du passage de l'état liquide à l'état solide, le rôle joué par les dislocations.

### CONCLUSION

L'étude de l'état solide, et en particulier des imperfections de l'état solide, est une branche importante et féconde de la Physique contemporaine. Nous pensons, par notre contribution expérimentale, avoir montré les possibilités qu'offre la Résonance Quadrupolaire Nucléaire des cristaux organiques pour l'étude du voisinage des impuretés en solution solide, et pour l'investigation de certaines imperfections structurales. L'intérêt de cette technique se trouve renforcé par le petit nombre des méthodes utilisables pour les cristaux moléculaires, alors qu'au contraire, le choix ne manque pas ni pour les métaux ni pour les cristaux ioniques.

Nous avons été amené à développer quelques considérations théoriques sur les facteurs par lesquels les imperfections agissent sur la fréquence de résonance ; certains d'entre eux (les effets de gradient) on trouvé une confirmation directe dans les expériences ; d'autres (les effets dynamiques) n'ont pu aussi clairement être mis en évidence. Nous en avons néanmoins exposé la théorie car ils jouent un rôle important en Résonance Quadrupolaire, et les conclusions obtenues ont un intérêt, pensons-nous, pour la dynamique générale des réseaux cristallins.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL, Directeur du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, qui a été pour moi le meilleur des guides. Ma reconnaissance va également à Messieurs Y. AYANT et D. DAUTREPPE à qui je dois beaucoup, le premier pour la partie mathématique, le second pour la partie expérimentale. De nombreuses autres personnes m'ont prodigué les conseils et l'aide sans lesquels ce travail n'aurait pu être accompli. Ne pouvant les citer toutes, qu'elles trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Bernard DREYFUS.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. G. DEHMELT et H. KRUGER.  
Naturwiss. 37, 111, 1950
- 2 - Y. AYANT.  
Ann. de Phys. 10, 487, 1955
- 3 - M. BUYLE-BODIN.  
Ann. de Phys. 10, 533, 1955
- 4 - D. DAUTREPPE.  
Thèse. Grenoble 1956 (à paraître).
- 5 - H. BAYER.  
Zeits. F. Phys. 130, 227, 1951
- 6 - B. DREYFUS et D. DAUTREPPE.  
C. R. 239, 1618, 1954
- 7 - D. DAUTREPPE et B. DREYFUS.  
C. R. 241, 795, 1955.
- 8 - D. DAUTREPPE et B. DREYFUS.  
C. R. 242, 766, 1956
- 9 - D. DAUTREPPE et B. DREYFUS.  
C. R. 241, 1751, 1955
- 10 - J. DUCHESNE et A. MONFELS.  
C. R. 238, 1801, 1954
- 11 - S. L. SEGEL et B. C. LUTZ.  
Phys. Rev. 98, 1183, 1955
- 12 - C. DEAN.  
J. Chem. Phys. 23, 1734, 1955
- 13 - N. BLOEMBERGEN.  
Techn. Report n°199. Cruft Lab. Harvard Univ.
- 14 - J. H. VAN VLECK.  
Phys. Rev. 74, 1168, 1948
- 15 - J. M. COWLEY.  
Phys. Rev. 77, 669, 1950
- 16 - CROETTO, BZZI et BUA.  
Acta Cryst. 5, 825, 1952
- 17 - S. KOJIMA, K. TSUKADA, S. OGAWA et A. SHIMANCHI.  
J. Chem. Phys. 21, 1415, 1953

- 18 - C. DEAN et E. LINSTRAND.  
J. Chem. Phys. 24, 1114, 1956
- 19 - R. E. PEIERLS.  
Quantum theory of solids Oxford 1955
- 20 - Y. AYANT.  
Séminaire de Physique Théorique. Grenoble 1955.
- 21 - P. M. MORSE et H. FESHBACK.  
Methods of theoretical physics. McGraw Hill New-York 1953
- 22 - J. PERETTI.  
C. R. 242, 1852, 1956.
- 23 - E. W. MONTROLL et R. B. POTTS.  
Phys. Rev. 100, 525, 1955
- 24 - R. J. DUFFIN.  
Duke math. Jour. 20, 233, 1953
- 25 - M. LAX.  
Phys. Rev. 94, 1391, 1954
- 26 - A. ROUSSET et R. LOCHET.  
Journ. Phys. Rad. 3, 146, 1942
- 27 - A. ABRAGAM.  
Résonance Nucléaire. C. E. A. Paris 1955
- 28 - STRUKTURBERICHT 111, 757.
- 29 - A. H. COTTREL.  
Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford 1953
- 30 - B. DREYFUS.  
Colloque de l'I. F. F. Louvain 4 Septembre 1956
- 31 - J. E. BURKE et D. TURNBULL.  
Prog. in Met. Phys. 3, 220, 1952
- 32 - GLASSTONE, LAIDLER et EYRING.  
Theory of rate processes N.Y. 1941
- 33 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS.

CHAPITRE I : GENERALITES .....

page 1

Introduction.

La RQN et l'état cristallin

Plan général

CHAPITRE II: LES EFFETS DE GRADIENT

page 5

Les effets de gradient, effets dynamiques

Action d'une impureté dans le cristal

Diminution de l'intensité du signal

Elargissement de la raie d'absorption

Influence de l'ordre à courte distance

Influence de la non-additivité des effets de gradient.

Interprétation des résultats de Dean et Linstrand.

CHAPITRE III: LES EFFETS DYNAMIQUES

page 19

1° Le cristal parfait

Relation entre  $\theta^2$  et la matrice dynamiques

Calcul de  $\theta^2$  en fonction des constantes de rappel

Formes asymptotiques et corrélations de position dans les réseaux

2° Effet isotopique

3° Dispersion des  $\theta^2$  au voisinage d'une impureté

Cas d'impureté réparties au hasard.

CHAPITRE IV : LES IMPURETES

page 34

I- Technique expérimentale

II- Résultats et discussion

Raisons du choix de p-Br<sub>2</sub>φ

Solutions de p-Cl<sub>2</sub>φ dans p-Br<sub>2</sub>φ

Elargissement de la raie

Solutions de p-I<sub>2</sub>φ dans p-Br<sub>2</sub>φ

Solutions de p-Br<sub>2</sub>φ dans p-Cl<sub>2</sub>φ

Remarques sur les nombres N

Solutions de p-Br Clφ dans p-Br<sub>2</sub>φ

Interaction entre les impuretés

Solutions dans p-I<sub>2</sub>φ

CHAPITRE V : LES TENSIONS INTERNES

page 50

Introduction

Résultats expérimentaux

Les processus de restitution

La recristallisation

Le revenu

Action du durène sur la résonance de p-Br<sub>2</sub>φ

CONCLUSION

page 59

BIBLIOGRAPHIE

page 60