

Anisotropie de la diffusion Rayleigh dans un cristal plastique: le succinonitrile

L. Boyer, R. Vacher, L. Cecchi

▶ To cite this version:

L. Boyer, R. Vacher, L. Cecchi. Anisotropie de la diffusion Rayleigh dans un cristal plastique : le succinonitrile. Journal de Physique, 1975, 36 (12), pp.1347-1352. 10.1051/jphys:0197500360120134700 . jpa-00208382

HAL Id: jpa-00208382 https://hal.science/jpa-00208382

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. Classification Physics Abstracts 7.150 — 8.822

ANISOTROPIE DE LA DIFFUSION RAYLEIGH DANS UN CRISTAL PLASTIQUE : LE SUCCINONITRILE (*)

L. BOYER, R. VACHER et L. CECCHI

Laboratoire de Spectrométrie Rayleigh-Brillouin, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. Nº 460 place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 2 mai 1975, révisé le 10 juillet 1975, accepté le 16 juillet 1975)

Résumé. — L'étude expérimentale de la raie Rayleigh dépolarisée révèle une forte anisotropie de l'intensité diffusée. L'effet, attribué à l'existence d'orientations privilégiées des molécules dans le réseau, est utilisé pour orienter l'échantillon. Le paramètre d'ordre orientationnel et deux temps de relaxation sont mesurés.

Abstract. — A strong anisotropy of the intensity with crystal orientation is observed in the depolarized Rayleigh line. This effect is attributed to the existence of preferred orientations of molecules in the lattice and allows the determination of crystal orientation. The orientational order parameter and two relaxation times have been measured.

1. Introduction. — La raie de diffusion quasi élastique due aux fluctuations d'anisotropie, souvent observée dans les liquides [1], a été mise en évidence récemment dans les cristaux plastiques (réf. [2-10]). Dans ces matériaux les molécules peuvent tourner autour de leur centre de gravité situé à un nœud du réseau [11]. Ces mouvements de rotation sont responsables de la diffusion Rayleigh dépolarisée. A l'inverse des liquides dans lesquels toutes les orientations de la molécule sont équiprobables, dans les cristaux plastiques seules certaines directions privilégiées sont autorisées : le temps pendant lequel la molécule occupe l'une de ces directions est lié directement à la largeur de la raie.

L'objet de cet article est de montrer que l'existence d'orientations préférentielles implique l'anisotropie de l'intensité de la lumière diffusée; le facteur de dépolarisation dépend alors de l'orientation du cristal par rapport aux directions des champs incident et diffusé.

Une théorie phénoménologique simple est proposée : elle rend compte en première approximation des variations d'intensité observées. On décrit ensuite un procédé d'orientation du cristal *in vitro* à partir des mesures d'intensité.

Les expériences ont été effectuées dans le succinonitrile. Les résultats expérimentaux sont présentés. Outre les variations d'intensité, l'étude expérimentale révèle des variations du profil spectral et dans certains cas l'existence de raies très peu intenses attribuées aux ondes transversales [5].

2. Considérations théoriques. — Le champ $E^{'m}$ diffusé par une molécule (ou un segment rigide moléculaire) assimilée à un dipôle centré à l'origine des coordonnées est donné par l'expression [12].

$$\mathbf{E}^{\prime m} = (\omega^2 / 4 \pi \varepsilon_0 c^2 R) (\mathbf{q} \times \mathbf{P}^{\prime m}) \times \mathbf{q} , \qquad (1)$$

où ω est la fréquence de la radiation excitatrice, c la vitesse de la lumière, R la distance de la molécule au point d'observation, **q** le vecteur unitaire définissant la direction de diffusion et \mathbf{P}^{m} le moment dipolaire induit.

A l'instant t le moment dipolaire est une fonction linéaire des composantes du champ électrique incident

$$P_i^{\prime m} = \alpha_{ij}^{\prime m} E_{0j} = \alpha_{ij}^{\prime m} u_j E_0 .$$
 (2)

Les indices représentés par des lettres latines peuvent prendre les valeurs 1, 2 ou 3. α'_{ij} est le tenseur de polarisabilité de la molécule et **u** le vecteur unitaire colinéaire au champ incident \mathbf{E}_0 , exprimés dans le référentiel des axes cristallographiques Ox_i . **u** est choisi parallèle à l'une des deux directions de vibration possibles pour le champ électrique. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}^{m} &= (\alpha_{ij}^{m} - \frac{1}{3} \,\delta_{ij} \,\alpha_{kk}^{m}) + \frac{1}{3} \,\delta_{ij} \,\alpha_{kk}^{m} \\ &= \beta_{ij}^{m} + \frac{1}{3} \,\delta_{ij} \,\alpha_{kk}^{m} \,. \end{aligned} \tag{3}$$

^(*) Cet article est le développement d'une communication présentée à la 5^e Rencontre Electronique Quantique de la Société Européenne de Physique *Light Scattering studies of motion in molecular systems.* Verbier (décembre 1974).

Dans cette expression, $\alpha_{kk}^{\prime m}$ est la trace du tenseur $\alpha_{ij}^{\prime m}$, invariante dans la rotation. Le terme β_{ij}^{\prime} représente la partie anisotrope du tenseur α_{ij}^{\prime} ; le terme $(\frac{1}{3}) \delta_{ij} \alpha_{kk}^{\prime m}$ est à l'origine de la diffusion polarisée. Dans la suite, nous ne retiendrons que le terme P_i^m responsable de la diffusion dépolarisée

$$P_i^m = \beta_{ij}^{\prime m} \, u_j \, E_0 \,. \tag{4}$$

L'expression (1) peut être mise sous la forme

$$\mathbf{E}^{m} = (\omega^{2}/4 \pi \varepsilon_{0} c^{2} R) (\mathbf{P}^{m} - \mathbf{q} P_{q}^{m}), \qquad (5)$$

où P_q^m est la projection de \mathbf{P}^m dans la direction \mathbf{q} .

On suppose que l'observation est faite en interposant un analyseur transmettant la lumière polarisée dans la direction v orthogonale à \mathbf{q} ($q_i v_i = 0$). v est supposée parallèle à l'une des deux directions de vibration. La composante analysée E_a est donnée par :

$$E_{a}^{m} = (\omega^{2}/4 \pi \varepsilon_{0} c^{2} R) P_{i} v_{i} =$$

= $(\omega^{2}/4 \pi \varepsilon_{0} c^{2} R) \beta_{ij}^{m} v_{i} u_{j} E_{0}.$ (6)

Le champ total est donc la somme sur les N molécules ou segments contenus dans le volume diffusant :

$$E_{a}(t) = (\omega^{2}/4 \pi \varepsilon_{0} c^{2} R) E_{0}(t) v_{i} u_{j} \sum_{m=1}^{N} \beta_{ij}^{m}(t) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_{m}},$$
(7)

Dans cette expression, \mathbf{r}_m repère la position de la molécule dans le trièdre de référence et K le vecteur de diffusion :

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_{\mathrm{d}} - \mathbf{K}_{\mathrm{0}}; \qquad (8)$$

 \mathbf{K}_0 et \mathbf{K}_d sont respectivement les vecteurs d'onde de la lumière incidente et diffusée. Le spectre de la lumière diffusée, transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du champ E_a est centré sur la fréquence ω_0 de la lumière excitatrice. Il est identique au spectre $S(\Omega, \mathbf{K})$ centré sur la fréquence nulle :

$$S(\Omega, \mathbf{K}) = \left\{ \mathbf{T} \cdot \mathbf{F} \left\langle \sum_{m,n}^{N} \beta_{ij}^{\prime m}(t) \beta_{kl}^{m}(0) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{mn}} \right\rangle \times v_{i} u_{j} v_{k} u_{l}, \right.$$

avec $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$. Le symbole $\langle \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. On peut donc écrire

$$S(\Omega, \mathbf{K}) = b_{ijkl}(\Omega, \mathbf{K}) v_i u_j v_k u_l.$$
(10)

Le tenseur b_{ijkl} dépend de Ω et de K en général. Les composantes b_{ijkl} sont liées aux fluctuations d'orientation dues aux rotations pures, aux ondes hypersoniques transversales et au couplage cisaillementrotation. Nous supposons en première approximation que seules les rotations pures contribuent sensiblement à la diffusion et que les corrélations d'orientations ne peuvent exister qu'à courte distance (de l'ordre de

quelques distances moléculaires). Dans ces conditions le terme $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_{mn}}$ est toujours voisin de 1 et b_{ijkl} est indépendant de **K**. L'intensité de la lumière diffusée est donc proportionnelle à

$$I = B_{ijkl} v_i u_j v_k u_l , \qquad (11)$$

$$B_{ijkl} = \int_{-\infty}^{\infty} b_{ijkl}(\Omega) \, \mathrm{d}\Omega \,. \tag{12}$$

Pour illustrer ce qui précède il nous paraît intéressant de calculer l'intensité dans le cas simple d'une molécule isolée. On obtient alors

$$I_{\mathbf{a}} \sim \beta_{ij}' \beta_{kl}' v_i v_k u_j u_l . \qquad (13)$$

Soient OX_i les axes principaux du tenseur β'_{ij} ; la molécule est fixe par rapport à ces axes. Les deux systèmes d'axes OX_i et Ox_i sont reliés par la matrice rotation a_{im} . On a alors.

$$\beta'_{ij} = a_{ir} a_{js} \beta_{rs}$$

$$\begin{cases} \beta_{rs} = 0 \quad \text{pour} \quad r \neq s \\ \beta_{rs} = \beta_r \quad \text{pour} \quad r = s \end{cases}$$

où le tenseur β est exprimé dans le référentiel des axes principaux OX_i . L'expression (13) devient :

$$I_{\mathbf{a}} = a_{ir} a_{js} a_{kf} a_{lq} \beta_{rs} \beta_{fq} v_i u_j v_k u_l .$$
(14)

L'intensité observée est la moyenne d'ensemble de I_a :

$$\langle I_{a} \rangle = \langle a_{ir} a_{js} a_{kf} a_{lg} \beta_{rs} \beta_{fg} \rangle v_{i} u_{j} v_{k} u_{l}, \quad (15)$$

$$I_{\mathbf{a}} \rangle = B_{ijkl}^0 v_i u_j v_k u_l . \tag{16}$$

Les composantes B_{ijkl}^0 sont ici calculées pour une molécule isolée en l'absence de toute corrélation. Dans ce cas simple, B_{ijkl}^0 apparaît comme une valeur moyenne de produits contractés de composantes de la matrice rotation et du tenseur β_{ij} . L'aptitude pour la molécule à s'orienter dans des directions privilégiées intervient dans le calcul sous la forme d'une densité de probabilité, les B_{ijkl} ont donc *a priori* des valeurs quelconques et la relation (15) montre que l'intensité dépend de l'orientation du cristal par rapport à **u** et **v**.

Considérons à nouveau un milieu constitué de N molécules. Le tenseur B_{ijkl} a les propriétés de symétrie évidentes :

$$B_{ijkl} = B_{jikl} = B_{ijlk} = B_{klij}$$

En outre, puisque la trace β_{kk} de β est nulle, les composantes B_{ijkl} sont reliées par les équations

$$B_{ijkl} \,\delta_{kl} = 0 \;. \tag{17}$$

Le tenseur **B** a donc quinze composantes indépendantes dans le cas général. On pourra utiliser la notation à deux indices courant de l à 6. La forme des

où

avec

<

matrices $B_{\alpha\beta}$, pour tous les systèmes cristallins est la même que celle des matrices $C_{\alpha\beta}$ des constantes élastiques modifiées en prenant en compte la relation (17). La plupart des cristaux plastiques appartiennent au système cubique, le tenseur B_{ijkl} dans ce système a deux composantes B_{11} et B_{44} avec la relation $B_{11} + 2 B_{12} = 0$, (18) obtenue à partir de (17).

tion $B_{11} + 2 B_{12} = 0$, (18) obtenue à partir de (17). Le tenseur B_{ijkl} doit être identifié à la fonction de corrélation G_{ijkl} introduite par T. Bischofberger et E. Courtens dans l'étude de l'effet Kerr du succinonitrile [13]; les deux tenseurs sont proportionnels.

3. Orientation de l'échantillon. — Le succinonitrile $(CH_2CN)_2$ appartient, dans sa phase plastique (233, 331 K), à la classe m3m du système cubique avec un réseau cubique centré. Il est constitué environ de 20 % d'isomère trans et de 40 % de chacun des isomères gauches [14, 15]. L'axe — C—C— central de la molécule est toujours aligné le long d'un des axes ternaires et chacun des atomes d'azote est situé sur un axe quaternaire.

Le cristal obtenu par la méthode de Bridgmann-Stockbarger nous a été donné par H. Fontaine. Le succinonitrile purifié par fusion de zone a été cristallisé dans une cellule scellée. Par conséquent il n'est pas possible de déterminer l'orientation des axes cristallographiques du matériau en utilisant les techniques habituelles.

Les expériences ont été faites à la température de 21 °C. Le schéma du dispositif est donné dans la figure 1. La source lumineuse est un laser à argon ionisé monofréquence.



Après réflexion sur un miroir, le faisceau incident traverse un diaphragme et une lame demi-onde qui permet d'obtenir les polarisations perpendiculaires (V) ou parallèle (H) au plan de diffusion. Le volume diffusant est conjugué des lames d'un interféromètre de Pérot et Fabry d'épaisseur 2,5 mm, d'intervalle spectral libre 60 GHz et de finesse 70. Pour éliminer des effets de polarisation éventuels du spectromètre une lame demi-onde et un analyseur de direction de polarisation fixe sont disposés sur le faisceau diffusé. Les polarisations (v) perpendiculaire et (h) parallèle au plan de diffusion sont obtenues en tournant la lame $\lambda/2$. Les spectres sont balayés par variation de pression.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE. - T. 36, Nº 12, DÉCEMBRE 1975

La cellule est immergée dans un mélange d'alcool et de tétrachlorure de carbone dont l'indice est rendu égal à celui du succinonitrile.

Une étude systématique de la diffusion Vh en fonction de la direction a été effectuée. En tournant la cellule (angles α et β), le champ incident a été orienté selon trente huit directions situées sur des cones (fixés par β). L'orientation de ces axes est évidemment inconnue (Fig. 2).



FIG. 2. — Orientations du champ incident en polarisation V par rapport au cristal. Les directions V_n sont des génératrices de cônes d'axe V_0 initialement inconnu. Cette direction est celle des axes de rotations α et γ confondus (pour $\beta = 0$). Le référentiel Oxyz est celui du cristal.

Supposons le champ incident polarisé dans la direction \mathbf{u}_1 . L'intensité diffusée est

$$I = B_{ijkl} u_i^1 u_k^1 v_j v_l = A_{jl}^1 v_j v_l , \qquad (19)$$

où V est la direction de polarisation du champ diffusé et A_{jl}^1 un tenseur d'ordre 2 dépendant du milieu et de l'orientation de \mathbf{u}_1 . Dans une rotation du cristal autour de \mathbf{u}_1 (angle α) la quadrique représentative du tenseur symétrique A_{jl}^1 tourne sans déformation.

La section elliptique de la quadrique par le plan de diffusion peut être obtenue en mesurant l'intensité $I_{\rm Vh}$ en fonction de l'angle de rotation α . Si V_2 est une direction symétrique de V_1 par rapport à un axe d'ordre 2 par exemple, les quadriques A_{jl}^{1} et A_{jl}^{2} et les sections elliptiques C_1 et C_2 sont symétriques par rapport à l'axe d'ordre 2 (Fig. 3). Le rayon vecteur des ellipses C_1 et C_2 est proportionnel à $(I_{\rm Vh})^{-1/2}$ et nous avons porté les valeurs de $(I_{\rm Vh})^{-1/2}$ pour chaque position du champ incident en coordonnées polaires sur une projection stéréographique (Fig. 4).

Sur cette figure nous avons essayé de déterminer l'emplacement des plans de symétrie et des axes de symétrie compte tenu de la forme des ellipses et de la direction de leurs axes. A partir d'une analyse soignée



FIG. 3. — Les quadriques des tenseurs A_{ij}^1 et A_{ij}^2 relatives à deux positions symétriques V_1 et V_2 du champ incident par rapport à un élément de symétrie sont symétriques. C_1 et C_2 sont les sections de la quadrique par le plan de diffusion.



FIG. 4. — Sections de la quadrique du tenseur A_{jl} par le plan de diffusion. Le centre des ellipses est la projection stéréographique des directions V_n . L'origine 0 est la projection de V_0 .

de la symétrie de cette figure et après vérification il nous a été possible d'identifier la direction des axes cristallographiques. Les plans de symétrie, représentés par des arcs de cercle en projection stéréographique sont identifiés dans un premier stade. L'axe ternaire est ensuite localisé. La détermination des axes d'ordre 2 permet d'orienter complètement le cristal. Les mêmes expériences ont été reprises en choisissant des orientations du champ incident distribuées sur des cônes ayant pour axes les axes A_3 et A_2 , déterminés à partir de la figure 4. La figure 5 représente l'ensemble des résultats. Les figures obtenues (forme et direction des axes des ellipses) permettent de confirmer l'orientation. La position des axes est évaluée avec une incertitude inférieure à 5°.



FIG. 5. — Sections de la quadrique du tenseur A_{ji} dans des directions distribuées sur des cônes d'axes parallèles aux axes d'ordre 2 et 3 du cube.

4. Détermination du paramètre d'ordre. Etude spectrale de B_{11} et B_{44} . — A partir des résultats précédents il est possible d'orienter les champs incident et diffusé dans des directions simples; nous avons choisi :

(110	polarisation V
u {100	polarisation H_1
$\left(1\overline{1}0\right)$	polarisation H_2
(110	polarisation v
v { 1 1 0	polarisation h_1
(100	polarisation h_2 .

La figure 6 représente les spectres enregistrés dans ces conditions. Les polarisations (1) et (2) sont obtenues



FIG. 6. — Spectres en polarisation Vv. Vh. Hv et Hh pour des directions V $\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$, 1) h₁ $\begin{bmatrix} 1 & \overline{1} \end{bmatrix}$, 2) h₂ $\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$.

en faisant tourner le cristal de 90° autour de la direction [1 1 0]. L'application de la relation (11) conduit aux égalités,

$$I_{\rm Vh(1)} = I_{\rm H(2)v}$$
, (20)

$$I_{\rm H(1)v} = I_{\rm Vh(2)}$$
 (21)

Les enregistrements montrent que ces égalités sont vérifiées à une excellente approximation. Les différences observées sont dues à l'apparition des raies Brillouin longitudinales et transversales dont l'intensité est proportionnelle à

$$I_{\mathbf{B}} = \left(P_{ijkl} \, u_i \, v_j \, d_k^{\mathbf{S}} \, Q_l \right),\,$$

où \mathbf{Q} est un vecteur unitaire colinéaire au vecteur de diffusion et $\mathbf{d}^{\mathbf{S}}$ un vecteur unitaire colinéaire à la direction de vibration de l'onde acoustique (le mode est repéré par la lettre S).

Cette expression est valable si les modes ne sont pas couplés. Le couplage est faible dans le cas de la raie longitudinale mais il peut être élevé dans le cas des modes transverses.

L'anisotropie de la raie Rayleigh est considérable. L'intensité $I_{\rm Vh}$ varie dans le rapport de 1 à 2 lorsque le cristal subit une rotation de 90° autour de **u** en polarisation V. Il est intéressant de calculer le paramètre d'ordre ζ_R défini par la relation

$$\zeta_R = \frac{1}{2} - B_{44} / (B_{11} - B_{12}), \qquad (22)$$

calqué sur le paramètre d'ordre d'orientation

$$C = \frac{1}{2} - G_{44} / (G_{11} - G_{12})$$
 (23)

défini par E. Courtens [5].

Dans le cas d'un milieu où les molécules sont indépendantes on trouve $B_{44} = \frac{3}{4} B_{11}$ (¹); le facteur

(¹) Pour effectuer ce calcul il est préférable d'utiliser la relation (13). On a : $B_{11} = \langle \beta_{12}^{\prime 2} \rangle$ et $B_{44} = \langle \beta_{12}^{\prime 2} \rangle$; les valeurs moyennes sont prises sur toutes les orientations avec une égale probabilité. Le calcul est classique et peut être trouvé dans les références [16, 17, 18] à condition de prendre en compte la nullité de la trace de β : $\beta_{ii} = 0$. Dans le formalisme utilisé ici le calcul des valeurs moyennes (relation (15)) s'effectue selon :

$$B_{ijkl}^{0} = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} a_{ir} a_{js} a_{kf} a_{lg} \beta_{rs} \beta_{fg} \sin \theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \, \mathrm{d}\psi$$

Les matrices a_{ir} sont les matrices rotation pour les angles d'Euler θ , φ , ψ .

On trouve après un calcul fastidieux,

$$\begin{split} B^{0}_{11} &\equiv B^{0}_{1111} = (3(\beta_{1}^{2} + \beta_{2}^{2} + \beta_{3}^{2}) + 2(\beta_{1} \beta_{2} + \beta_{2} \beta_{3} + \beta_{3} \beta_{1}))/15 \\ B^{0}_{44} &\equiv B^{0}_{1212} = ((\beta_{1}^{2} + \beta_{2}^{2} + \beta_{3}^{2}) - (\beta_{1} \beta_{2} + \beta_{2} \beta_{3} + \beta_{3} \beta_{1}))/15 . \\ \text{En prenant } X = \beta_{1}^{2} + \beta_{2}^{2} + \beta_{3}^{2} \text{ et } Y = \beta_{1} \beta_{2} + \beta_{2} \beta_{3} + \beta_{3} \beta_{1}, \\ \text{le facteur de dépolarisation s'écrit :} \end{split}$$

$$\rho = I_{\rm Vh}/I_{\rm Vv} = B_{44}^0/B_{11}^0 = X - Y/3 X + 2 Y.$$

On définit le facteur d'anisotropie δ tel que

$$\delta^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 - \beta_1 \beta_2 - \beta_2 \beta_3 - \beta_3 \beta_1 = X - Y.$$

Par ailleurs la nullité de la trace de β_{ij} s'écrit X + 2 Y = 0. D'où $X = (\frac{2}{3}) \delta^2$ et $Y = -\delta^2/3$. On en déduit $\rho = \frac{3}{4}$.

de dépolarisation $\rho = I_{\rm Vh}/I_{\rm Vv}$ a la valeur bien connue $\rho = \frac{3}{4}$ et le paramètre d'ordre ζ_R est nul : le désordre est total.

Le calcul de ζ_R pour le succinonitrile s'effectue immédiatement à partir des aires des courbes enregistrées. Les aires sont proportionnelles à I(K). On trouve, à 21 °C, $\zeta_R = 0,22 \pm 0,02$; cette valeur est sensiblement en accord avec la valeur $\zeta = 0,26$ trouvée par effet Kerr.

Par ailleurs les profils des raies enregistrées ne sont pas lorentziens. Ils peuvent être représentés à une excellente approximation par la somme de deux profils lorentziens dont la détermination a été effectuée par une méthode de moindres carrés. Dans tous les cas on trouve un profil de largeur faible (de l'ordre de la largeur de la fonction d'appareil) et dont la contribution est peu importante. Nous l'avons attribué à un résidu de diffusion élastique. La largeur du deuxième profil varie en fonction de la polarisation et de l'orientation du cristal.

Par ailleurs, les largeurs et les temps de relaxation mesurés dans le cas de la figure 6, donc associés aux coefficients B_{11} et B_{44} , ont pour valeur :

$$B_{11} \quad \Gamma(1) = 2,55 \text{ GHz} \qquad \tau_1 = 6,2 \times 10^{-11} \text{ s} ,$$

$$B_{44} \quad \Gamma(2) = 3,58 \text{ GHz} \qquad \tau_2 = 4,4 \times 10^{-11} \text{ s} .$$

5. Discussion. — Les expériences décrites ont montré une anisotropie très élevée. Ces observations n'avaient pas été faites dans nos premières expériences : le rapport signal/bruit n'était pas assez élevé (il est ici dix fois plus grand) et une étude systématique en fonction de l'orientation du cristal n'avait pas été abordée.

La sensibilité du montage a été améliorée et des précautions ont été prises pour augmenter la précision des mesures d'intensité. Il nous a donc été possible d'orienter le cristal selon une technique originale. Cette technique bien adaptée au succinonitrile peut s'appliquer à tous les cristaux plastiques suffisamment anisotropes.

La formulation proposée $(I = B_{ijkl} v_i u_j v_k u_l)$ est suffisamment générale pour inclure la diffusion Brillouin à condition de prendre en compte la partie isotrope de α_{ij} et paraît s'appliquer au cas du succinonitrile. En particulier l'identité des spectres $I_{\rm Vh}$ et $I_{\rm Hv}$ dans une rotation du cristal de 90° autour de V (relations (20) et (21)) est vérifiée à une excellente approximation. Toutefois le calcul de I_{vv} effectué à partir des valeurs de $I_{\rm Vh}$ et $I_{\rm Hv}$ (B_{11} et B_{44}) diffère de la valeur mesurée (après soustraction de la raie due aux fluctuations d'entropie et des raies Brillouin) d'une quantité supérieure aux erreurs expérimentales. Ce désaccord que nous n'avons pu expliquer jusqu'à présent n'infirme pas néanmoins la technique d'orientation du cristal, cette dernière pouvant être basée uniquement sur des considérations de symétrie.

Par ailleurs dans notre travail initial, le temps de

et

relaxation mesuré, $\tau = 6,4 \times 10^{-11}$ s à la température ordinaire, avait été attribué à la relaxation d'isomérisation du groupement nitrile. Les deux temps τ_1 et τ_2 liés aux coefficients B_{11} et B_{44} ne sont pas liés de façon aussi simple à des mouvements possibles des molécules ou des radicaux. Cette attribution doit être faite à partir d'une approche microscopique du calcul

[1] PINNOW, D. A., CANDAU, S. J. and LITOVITZ, T. A., J. Chem. Phys. 49 (1968) 347.

- [2] BOYER, L., VACHER, R., CECCHI, L., ADAM, M. et BERGÉ, P., Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1435.
- [3] JACKSON, D. A., BIRD, M. J., PENTECOST, H. T. A. et POWLES, J. G., Phys. Lett. 35A (1971) 1.
- [4] ADAM, M., BOYER, L., VACHER, R., BERGÉ, P. et CECCHI, L., J. Physique Colloq. 32 (1971) C5A-233.
- [5] BIRD, M. J., JACKSON, D. A. et PENTECOST, H. T. A., Proceedings of the International Conference on Light Scattering in Solids (Flammarion Paris) 1971, p. 493.
- [6] BOYER, L., VACHER, R., ADAM, M. et CECCHI, L., ibid., p. 498.
- [7] FONTAINE, H., FOURET, R., BOYER, L. et VACHER, R., J. Physique 33 (1972) 1115.
- [8] VACHER, R., BOYER, L. et LONGUEVILLE, W., C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B 274 (1972) 1383.
- [9] BIRD, M. J., JACKSON, D. A. et POWLES, J. G., Mol. Phys. 25 (1973) 1051.

de $b_{ijkl}(K, \Omega)$. Dans tous les cas il existe certainement deux temps de relaxation qui peuvent être liés soit au temps de résidence du groupement nitrile en position *trans* (τ_t) et en position gauche (τ_G), soit à une relaxation du groupement nitrile et une relaxation liée au désordre orientationnel créé par les ondes hypersoniques de cisaillement [5], [19].

Bibliographie

- [10] BEYSENS, D., VACHER, R., SEARBY, G. M., BOYER, L. et ADAM, M., Revue Phys. Appl. 9 (1974) 465.
- [11] TIMMERMANS, J., J. Phys. & Chem. Solids 18 (1961) 1.
- [12] LANDAU, L. et LIFTCHITZ, E., The classical theory of fields (Pergamon Press) 1960.
- [13] BISCHOFBERGER, T. and COURTENS, E., Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 163.
- [14] FITZGERALD, W. E. et JANZ, G. I., J. Mol. Spectros. 1 (1957) 49.
- [15] DESCAMPS, M., Solid State Commun. 14 (1974) 77.
- [16] CABANNES, J., La Diffusion Moléculaire de la Lumière (P.U.F.) 1929, p. 26.
- [17] FABELINSKII, I. L., Molecular Scattering of Light (Plenum Press) 1968, p. 67.
- [18] LANDAU, L. et LIFCHITZ, E., Electrodynamique des milieux continus (Ed. Mir) 1969, p. 391.
- [19] COURTENS, E., Light Scattering Studies of Motion in Molecular System, Verbier (Suisse), décembre 1974, non publié.