

N° d'ordre 484

50376
1980
62

50376
1980
62

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

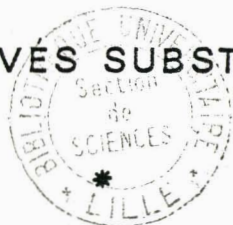
Jean Paul **AMOUREUX**

*

STRUCTURE ET MOUVEMENTS MONOMOLÉCULAIRES

DANS L'ADAMANTANE

ET SES DÉRIVÉS SUBSTITUÉS



Soutenue le 20 juin 1980 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. FOURET	Professeur à l'Université de Lille I	Président, Rapporteur
M. RIGNY	Chef du département de Physico-Chimie (CEA - Saclay)	Rapporteur
M. PRESS	Senior Scientist K.F.A. Institut (Julich)	Rapporteur
M. BEAUFILS	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur
M. LECHNER	Professeur associé à l'Université de Rennes	Examinateur
M. VIRLET	Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay)	Examinateur
M. FONTAINE	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur
M. SPRINGER	Directeur de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble)	Membre Invité
M. DACHS	Directeur du Hahn Meitner Institut (Berlin)	Membre Invité

Monsieur FOURET m'a accueilli dans son laboratoire. Je le remercie vivement de l'intérêt qu'il a porté à cette étude qu'il m'a laissé mener avec une grande liberté.

Messieurs SPRINGER, RIGNY, DACHS et BEAUFILS ont accepté de juger mon travail. Je suis sincèrement honoré qu'ils m'aient ainsi accordé une caution scientifique d'une exceptionnelle qualité et je tiens à les assurer de ma profonde gratitude.

Ma reconnaissance va également à Ruepp LECHNER. Je dois à ce "neutronicien" de classe internationale la plus grande partie de mes connaissances en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons.

Ce travail doit beaucoup à l'amicale collaboration de Joseph VIRLET. J'ai profité, au cours de fréquentes discussions, de sa grande expérience en résonance magnétique nucléaire, de son sens physique et de son intuition. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Werner PRESS et Alfred HÜLLER m'ont très souvent et efficacement conseillé dans mon étude sur les harmoniques de surface, je suis très heureux de pouvoir les en remercier.

Hubert FONTAINE a tenu à marquer son intérêt pour notre travail sur les adamantanes substitués en faisant partie du jury, c'est pour moi une grande joie.

Je suis très content de pouvoir remercier toute "l'équipe du P.3" qui m'a initié à l'absorption diélectrique et m'a toujours agréablement prêté son concours.

Monsieur SÔCHER a mis gracieusement à ma disposition un spectromètre de R.M.N large bande ; Mesdames ARNAUD et SCHOUTEENTEN ont effectué les mesures de R.M.N pulsée du cyano-adamantane et de l'adamantane, je suis heureux de pouvoir leur exprimer ma reconnaissance.

Ma gratitude va aussi à Chantal CARPENTIER, Michel MULLER, Gérard ODOU et Marius MARTIN pour toute l'aide incomparable qu'ils m'ont apportée avec sourire.

Parmi tous mes amis du laboratoire qui m'ont soutenu, aussi bien scientifiquement que psychologiquement, je tiens particulièrement à remercier Michel CASTELAIN avec lequel j'ai travaillé avec grand plaisir.

Je ne saurais oublier tous ceux qui ont participé à l'élaboration matérielle de ce mémoire au niveau de la frappe, des figures, des diapositives et de l'impression. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

TABLE DES MATIERES.

	page
Chapitre I : Introduction	1
II : Description de l'adamantane et de ses substitués	9
<u>Structure des cristaux plastiques</u>	
III : Introduction	21
IV : Modèle de Frenkel dans les cristaux plastiques	27
a) $C_{10}H_{16}$	35
b) $C_{10}H_{15}F$ et $C_{10}H_{14}O$	41
c) $C_{10}H_{15}CN$ et $C_{10}H_{15}Cl$	51
V : Analyse de la structure des cristaux plastiques à l'aide de fonctions adaptées aux symétries	61
a) $C_{10}H_{16}$	73
b) $C_{10}H_{14}O$	79
c) $C_{10}H_{15}CN$ et $C_{10}H_{15}Cl$	81
d) $C_{10}H_{15}F$	91
e) éthane : C_2H_6	97
VI : Conclusions	103
<u>Absorption diélectrique</u>	
VII : Relaxation diélectrique dans $C_{10}H_{15}CN$	111
<u>R.M.N</u>	
Introduction à la résonance magnétique nucléaire	129
VIII : Second moment M_2 de la raie d'absorption	131
IX : Relaxation longitudinale en R.M.N	141
X : Etude de quelques adamantanes substitués en R.M.N large bande	
1) $C_{10}H_{15}F$	151
2) $C_{10}H_{15}I$	155
3) $C_{10}H_{15}Br$	159
4) 1- $C_{10}H_{15}OH$	163
5) 2- $C_{10}H_{15}OH$	165
6) $C_{10}H_{15}Cl$	169
XI : Relaxation magnétique nucléaire de l'adamantanone : $C_{10}H_{14}O$	171

	Page
Chapitre XII : Relaxation magnétique nucléaire du cyano-adamantane : $C_{10}H_{15}CN$	181
XIII : Relaxation magnétique nucléaire du proton dans l'adamantane : $C_{10}H_{16}$	193
XIV : Conclusions	209
=====	
XV : Etude comparative de l'adamantane et de ses substitués	215
=====	
Annexe A : Fonctions adaptées aux symétries	227
Annexe B : Rotateurs	235
Annexe C : Décomposition du potentiel moyen $V(\omega)$ sur les rotateurs	245
Annexe D : Analyse du couplage translation - rotation	251
Annexe E : Correction des librations en R.M.N	255

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Dans les phases cristallines ordonnées, les positions moyennes des atomes sont parfaitement déterminées par leurs positions dans le motif élémentaire et par la répétition périodique de celui-ci.

On peut observer dans ces phases ordonnées des mouvements rapides de réorientation de certains groupes d'atomes autour de leurs axes de symétrie, mouvements par lesquels des atomes équivalents s'échangent entre eux. Dans les phases liquides, l'ordre cristallin à longue distance n'existe plus : les positions et les orientations des molécules et des ions sont aléatoires ; il en est de même pour leurs mouvements de réorientation ou de translation.

Il peut exister entre ces deux états des états intermédiaires où le désordre n'est pas complet : seul l'un des paramètres qui déterminent la position des groupes d'atomes devient aléatoire, tandis que subsiste un certain ordre. Ainsi dans les cristaux liquides l'ordre de position est perdu, tandis que l'ordre d'orientation subsiste. Au contraire, dans un cristal moléculaire, si seul l'ordre de position subsiste, tandis que l'orientation des molécules devient désordonnée, on aura affaire à un cristal plastique.

La forme de la molécule conditionne l'apparition du type de désordre. Les molécules longues et linéaires ont tendance à fournir des "cristaux liquides", tandis que les molécules dont l'enveloppe de Van der Waals est du type "sphérique ou globulaire" ont tendance à former des "cristaux plastiques" (1).

On peut donc dire que dans ces composés (cristaux liquides ou plastiques) la fusion se fait en plusieurs temps. Le désordre caractéristique de la phase liquide n'apparaît pas en une seule fois mais graduellement par étapes au cours d'une ou de plusieurs transitions ; la température de fusion étant en général plus élevée que celle des composés moléculaires similaires ordonnés.

L'origine de la dénomination "cristal plastique" provient du comportement particulier de beaucoup de ces cristaux : les déformations plastiques sont atteintes sous des contraintes constantes faibles.

En général, ces corps sont des cristaux moléculaires composés de molécules organiques (adamantane) ou minérales (CBr_4) (46) ; les forces de liaison inter-moléculaires (forces de Van der Waals) étant toujours beaucoup plus faibles que celles intra-moléculaires.

Dans la phase désordonnée des cristaux plastiques, la chaleur spécifique, la constante diélectrique statique, les coefficients de dilatation et les constantes élastiques, ont des valeurs proches de celles des liquides. Les taches de diffraction, peu nombreuses, permettent d'affirmer que les positions moyennes des centres de gravité des molécules suivent la triple périodicité d'un réseau cristallin qui est toujours de symétrie très élevée : parfois hexagonal mais généralement cubique. Cette symétrie élevée du réseau cristallin presque toujours supérieure à celle de la molécule, est la conséquence du désordre de la molécule.

La compréhension de la physique des cristaux plastiques nécessite initialement deux études primordiales : la première concerne ce qu'habituellement on appelle les "positions d'équilibre" de la molécule, la seconde la dynamique du mouvement individuel de cette molécule entre les "positions d'équilibre". Selon l'état de désordre des molécules (qui dépend de la nature des forces intermoléculaires, de la taille des molécules, de leur symétrie ...), différentes méthodes d'affinement des structures peuvent être utilisées. A la différence des affinements de structures ordonnées, où l'entité de base est très souvent l'atome, toutes ces méthodes partent du fait que l'on considère que la molécule est rigide où formée de groupes d'atomes rigides. Cette méthode permet de n'introduire dans l'affinement qu'un nombre de paramètres faible en comparaison du nombre de raies indépendantes de diffraction observées. Le critère physique de base permettant de considérer un groupement comme rigide est que les forces de cohésion entre atomes du groupement soient nettement plus grandes que celles qui lient les atomes du groupement aux autres atomes du cristal.

Lorsque les hauteurs des barrières du potentiel moyen sont beaucoup plus grandes que kT , la molécule est fortement localisée dans l'espace. On fait alors l'hypothèse (modèle dit de Frenkel (2)) que la molécule est soumise à l'agitation thermique sur chacune des "orientations d'équilibre" et se réoriente instantanément (temps de saut nul) entre celles-ci.

Lorsque les hauteurs des barrières du potentiel moyen sont de l'ordre de grandeur de kT , la molécule est peu localisée dans l'espace et le désordre devient important. Selon une méthode récente (3), il est alors

possible de développer la probabilité d'orientation moléculaire suivant des fonctions adaptées aux symétries du réseau et de la molécule. Ce développement converge d'autant plus vite que l'on s'éloigne du modèle de Frenkel précédent et que l'on se rapproche du modèle de Pawling-Fowler (4 - 5) qui suppose un état de rotation continue.

Les informations sur la nature dynamique du désordre d'orientation dans les cristaux plastiques, peuvent être obtenues à partir de différentes techniques expérimentales : relaxation diélectrique, résonance magnétique nucléaire (R.M.N), diffusion Rayleigh, Brillouin et Raman, dispersion des ondes acoustiques et diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (I.Q.N.S).

Pour un même cristal plastique les temps de corrélation obtenus à une même température avec ces différentes méthodes diffèrent souvent appréciablement. Ceci est lié au fait que ces différentes expériences ne sont pas sensibles exactement aux mêmes aspects des mouvements moléculaires.

Les définitions des temps de corrélation utilisés sont alors différentes les unes des autres et les divers résultats obtenus ne permettent pas une comparaison aisée.

C'est pourquoi, aussi longtemps que les résultats de divers types d'expériences n'ont pas été comparés entre eux, le problème difficile de la définition précise des temps de corrélation intervenant dans le modèle de mouvements utilisé pour l'interprétation, n'a pas été abordé.

La relaxation diélectrique, la dispersion des ondes acoustiques et les techniques de diffusion de la lumière, mesurent les effets dûs aux mouvements moléculaires sur des échelles souvent macroscopiques. C'est pourquoi on peut penser que la corrélation des mouvements entre molécules voisines doit avoir une influence directe sur les temps de corrélation mesurés par ces méthodes.

La diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons permet d'observer directement la fonction d'auto-corrélation du proton dans son environnement par l'intermédiaire de sa transformée de Fourier : la fonction de diffusion incohérent $S(\vec{Q}, \omega)$.

La principale contribution à la relaxation N.M.R spin-réseau du proton dans les cristaux plastiques est le terme intra-moléculaire dipolaire, qui de même que $S(\vec{Q}, \omega)$ n'est pas affecté par les mouvements corrélés des

molécules voisines.

Nous pouvons donc espérer obtenir des informations diverses, complémentaires et comparables sur les temps de résidence des divers mouvements de réorientation d'une même molécule particulière avec ces deux techniques : N.M.R. et I.Q.N.S.

Les travaux qui seront présentés par la suite sont le résultat d'une collaboration très étroite avec M. BEE. Pour une simple raison de clarté des exposés, ces travaux ont été regroupés par techniques expérimentales en deux mémoires distincts, la contribution personnelle de chacun des deux auteurs étant impossible à chiffrer.

Notre intérêt s'est concentré sur l'analyse des structures et sur la dynamique du mouvement mono-moléculaire dans les cristaux plastiques. Nous avons surtout été attirés par la mise au point comparative des diverses méthodes correspondantes plutôt que par l'étude particulière d'un cristal plastique bien défini.

C'est pourquoi nous avons étudié le plus connu des cristaux plastiques : l'adamantane, qui nous a donc servi de test dans la mise au point de ces diverses méthodes. Afin de ne pas susciter de confusion, nous utiliserons toujours par la suite deux types de notations différentes pour les symétries : celle de Schoenflies pour les molécules et celle de Hermann-Mauguin pour les groupes d'espace et du site.

★ Dans la première partie (chapitre II) nous procéderons à une rapide étude récapitulative des diverses propriétés physico-chimiques de l'adamantane et de ses substitués.

★ Dans la seconde partie (chapitres III, IV, V, VI) nous présenterons deux méthodes différentes d'analyse des structures des cristaux plastiques utilisant une probabilité d'orientation moléculaire continue ou non. Dans le premier cas, nous verrons comment les symétries du réseau moyen et de la molécule interviennent dans la décomposition de la probabilité d'orientation $f(\omega)$. Dans le second cas (modèle de Frenkel), nous montrerons au chapitre IV comment il est possible d'introduire l'anisotropie des mouvements thermiques de translation et de rotation. Nous utiliserons ces deux méthodes pour étudier successivement les struc-

tures de l'adamantane, de quatre de ses substitués (fluoro, chloro, cyano-adamantane et adamantanone), ainsi que de l'éthane.

Cette analyse des structures des adamantanes substitués nous permettra d'observer un phénomène très important dans les cristaux plastiques : celui du couplage translation - rotation.

L'étude de ces six composés nous permettra de comparer dans le chapitre VI, suivant les amplitudes de libration et suivant les "positions d'équilibre", les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes d'analyse des structures des cristaux plastiques.

* Le chapitre VII est consacré à une analyse de la relaxation diélectrique dans le cyano-adamantane. Les résultats phénoménologiques obtenus avec cette technique n'ont pas à priori de valeur microscopique, mais ont le grand intérêt d'être uniquement liés aux mouvements de réorientation du dipole, ce qui est rarement le cas en R.M.N. ou en I.Q.N.S. Nous verrons par ailleurs comment cette technique permet d'accéder à l'ordre local par l'intermédiaire du facteur de Kirkwood : g .

* La quatrième partie (chapitres VIII à XIV) est consacrée à l'étude en R.M.N de l'adamantane et de ses substitués. Nous procéderons tout d'abord (chapitre X) à une étude qualitative en température des mouvements moléculaires de chacun de ces composés par l'interprétation du second moment M_2 de la raie d'absorption. Cette méthode par tout ou rien permet de dire s'il existe un mouvement (et lequel), ayant une fréquence supérieure à 10 kHz. Nous continuerons (chapitre XI, XII) par des études quantitatives des temps de relaxation spin-réseau, à l'aide de modèles plus ou moins élaborés, à un ou deux temps de corrélation. Nous finirons par une analyse très détaillée (chapitre XIII) des temps de résidence des molécules d'adamantane : $C_{10}H_{16}$. Cette dernière étude effectuée expérimentalement à l'aide de solutions solides de $C_{10}H_{16}$ dans $C_{10}D_{16}$ sera interprétée à l'aide d'un formalisme identique à celui utilisé en I.Q.N.S.

* La cinquième partie de notre travail concerne la diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons dans les cristaux plastiques. Cette analyse très conséquente fait à elle seule l'objet du mémoire présentée par M. BEE (24).

★ Pour terminer nous profiterons des quelques études que nous avons menées, pour essayer de relier (chapitre XV) les propriétés physico-chimiques de l'adamantane et de ses substitués à la symétrie ainsi qu'à l'encombrement stérique des molécules.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE L'ADAMANTANE ET DE SES SUBSTITUES

L'adamantane : $C_{10}H_{16}$, est le plus simple des hydrocarbures saturés. Ce composé connu depuis très longtemps (près de 50 ans) est le cristal plastique dont les propriétés physiques et chimiques ont été les plus étudiées (6). Cinq paramètres seulement (tableau 2) permettent de décrire complètement la structure de la molécule de symétrie T_d par rapport au système moléculaire d'axes orthonormés correspondant aux trois axes $\bar{4}$ de la molécule (figure 1).

Par rapport à ce système d'axes, qui est celui utilisé lors de l'étude des structures de ces composés à l'aide d'un modèle de Frenkel, la molécule est composée de :

★ 4 carbones tertiaires suivant les axes $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Le centre de gravité O_{CT} de ces 4 carbones tertiaires est situé à l'origine du système moléculaire.

★ 4 hydrogènes liés aux 4 carbones tertiaires suivant les mêmes axes $[111]$.

★ 6 carbones secondaires suivant les axes $[001]$.

★ 12 hydrogènes liés aux 6 carbones secondaires.

Depuis près de 30 ans, l'intérêt des scientifiques s'est progressivement élargi de l'adamantane à ses dérivés. Jusqu'en 1970 environ, les chimistes ont étudié les synthèses de ces composés, dont la plupart ont été mises au point par R. SCHLEYER et ses collègues (7).

Depuis quelques années les propriétés physiques de ces éléments commencent à être étudiées ; c'est ainsi qu'on a effectué des mesures de calorimétrie différentielle (8) et de moment dipolaire (9).

Les adamantanes substitués que nous avons étudiés sont obtenus à partir de l'adamantane en remplaçant 1 ou 2 hydrogènes (liés au même carbone) par 1 ou 2 atomes différents. Suivant le fait que la substitution s'effectue sur un hydrogène lié à un carbone tertiaire ou secondaire la dénomination du composé obtenu commence respectivement par le chiffre 1 ou 2, c'est ainsi que par la suite nous étudierons (chapitre X) le 1 et le 2 - adamantanol : figures 2 et 3. Le squelette obtenu à partir des carbones tertiaires et secondaires est très rigide et n'est certainement pas déformé



composé	formule	T _f (fusion) (°K) T _t (transition)	Δ H kJ.mole ⁻¹	Δ S J.K ⁻¹ .mole ⁻¹	μ (Debye)		(h) densité T = 300°K
					(f) calculé	(g) mesuré	
adamantane	C ₁₀ H ₁₆	T _f = 541 (a) T _t = 208.6 (b)	3.38	16.18	0	0	1.07
1-fluoro-adamantane	1-C ₁₀ H ₁₅ F	T _f = 525 (a) T _t = 221.6 (c)	1.50	6.77	1.8	2.11	1.18
1-chloro-adamantane	1-C ₁₀ H ₁₅ Cl	T _f = 442.5 (c) T _t = 244.2	4.87 6.01	11.01 24.61	1.9	2.39	1.14
1-bromo-adamantane	1-C ₁₀ H ₁₅ Br	T _f = 396.5 T _t = 310.5 (c) T _{t'} = 279.0	3.83 6.93 0.88	9.74 22.32 3.16	1.9	2.55	1.51
1-iodo-adamantane	1-C ₁₀ H ₁₅ I	T _f = 347.0 T _t = 211.0 (c)	10.22 2.14	29.45 10.14	1.7		1.69
1-cyano-adamantane	1-C ₁₀ H ₁₅ CN	T _f = 458 (a) T _t = 228 (d)	1.02	4.47	4	3.92	1.13
1-adamantanol	1-C ₁₀ H ₁₅ OH	T _f = 513 T _t = 353 (e)	14.4	40.7	.9		1.17
2-adamantanol	2-C ₁₀ H ₁₅ OH	T _f = 538 T _t = 387 (e)	12.9	33.5	1.3		
2-adamantanone	2-C ₁₀ H ₁₄ O	T _f = 529 T _t = 178 (d)	4.85	27.2	2.7		1.16

Tableau 1 : Description de l'adamantane et de ses substitués

- (a) point de fusion mesuré en tube scellé : composé trop volatil
 (b) CHANG & WESTRUM (12), (c) CLARK et al. (8), (d) RICHOUX (13)
 (e) mesuré par nos soins sur un calorimètre différentiel Perkin-Elmer
 (f) calculé avec les valeurs données par C.P. SMYTH (14)
 (g) valeurs obtenues par DEADY et al. (9) pour les adamantanes substitués en solution dans CCl₄
 (h) densité théorique calculée à partir des données cristallographiques, sans tenir compte des lacunes.

par la substitution d'un ou deux hydrogènes. Cette hypothèse a été confirmée par les études effectuées sur les "shifts" des atomes de C^{13} en R.M.N (10), et par une analyse en spectrométrie micro-onde (11).

La façon la plus simple d'obtenir un composé du type : 1-X-adamantane, est de remplacer l'hydrogène correspondant par un halogène : F, Cl, Br, I ou par un groupement cyano $C \equiv N$. La symétrie moléculaire de ces composés est donc C_{3v} , comme celle du 1-adamantanol : $1-C_{10}H_{15}OH$, si l'on considère que la position moyenne de l'hydrogène du radical hydroxyl O-H est suivant C-O : figure (2).

Nous n'avons étudié que deux composés du type : 2-X-adamantane : le 2-adamantanone dont la symétrie moléculaire est C_{2v} (figure 4) et le 2-adamantanol (figure 3).

Puisque le squelette formé par les carbones tertiaires et secondaires n'est pas déformé par rapport à celui de l'adamantane, tous ces composés peuvent être décrits à partir d'un nombre très restreint de paramètres (tableau 2). Sur les figures 2 à 6 les molécules de ces adamantanes substitués ont été représentées dans le système d'axes orthonormés utilisé précédemment pour l'adamantane (figure 1).

Les études calorimétriques ont montré que ces composés possèdent tous une ou deux transitions de phase : solide - solide : tableau 1. Dans les halogéno-adamantane, les valeurs expérimentales (9) des moments dipolaires sont supérieures aux valeurs théoriques ; cette différence a été attribuée à une très grande polarisabilité du groupe adamantyl. Tous les adamantanes substitués que nous avons étudiés sont des solides moléculaires assez durs comme l'adamantane, à l'exception du chloro-adamantane qui est à la température ambiante un composé mou et collant comme le succinonitrile (44) et l'acide pivalique (45). La plupart des halogéno-adamantanes sont peu stables : ils se décomposent lorsqu'on les chauffe. C'est ainsi qu'il est difficile de préparer des monocristaux de fluoro-adamantane par sublimation, l'ampoule de verre contenant ce composé étant attaquée lors de la décomposition.

Comme beaucoup de cristaux plastiques, certains des adamantanes substitués peuvent subir des retards de température très importants à la

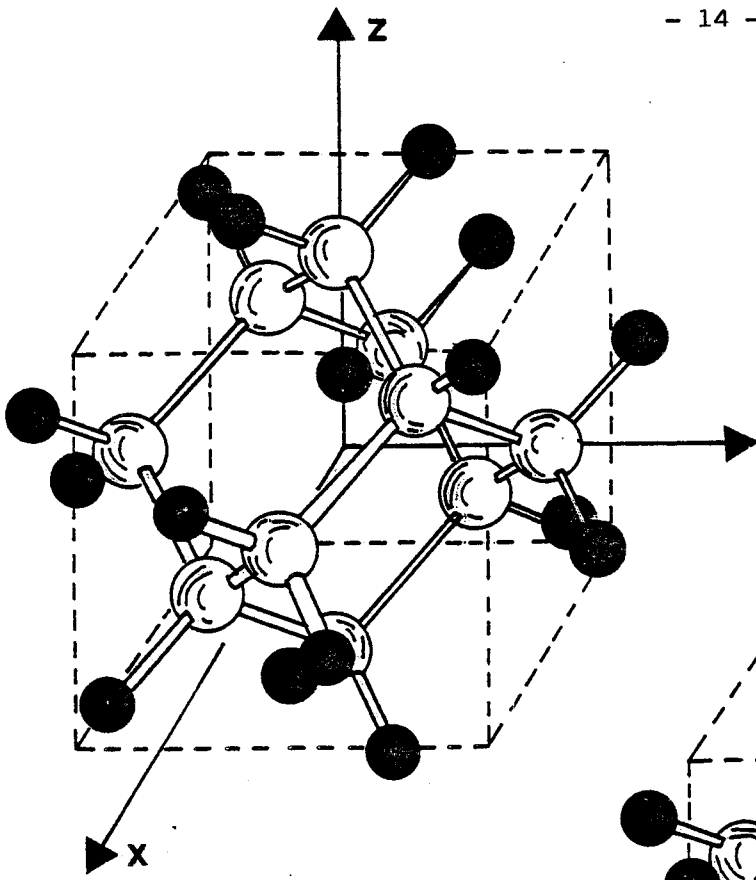


Figure 1 : $C_{10}H_{16}$

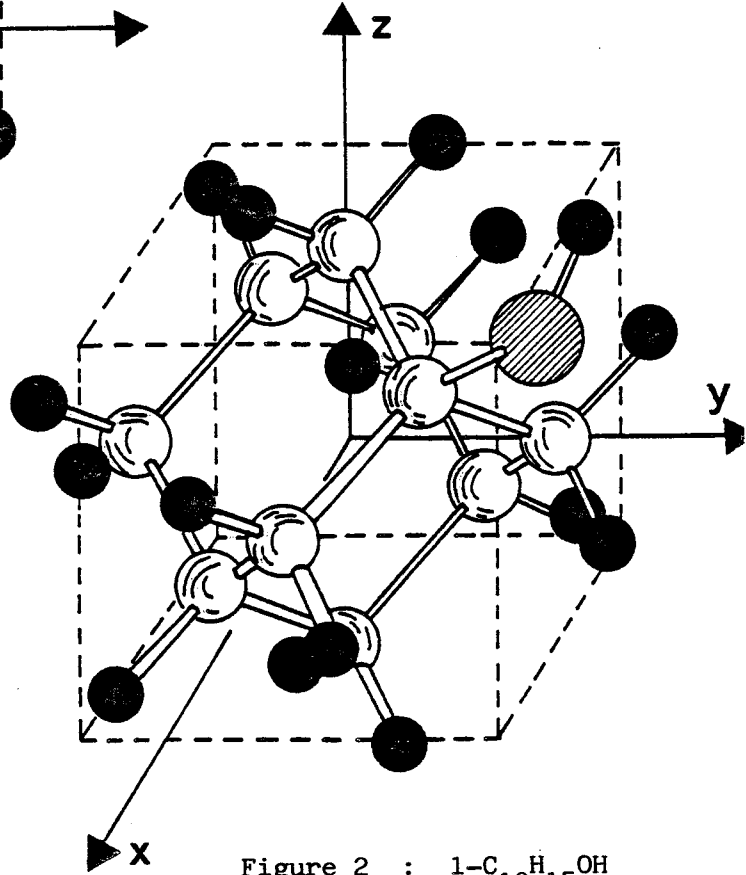


Figure 2 : $1-C_{10}H_{15}OH$

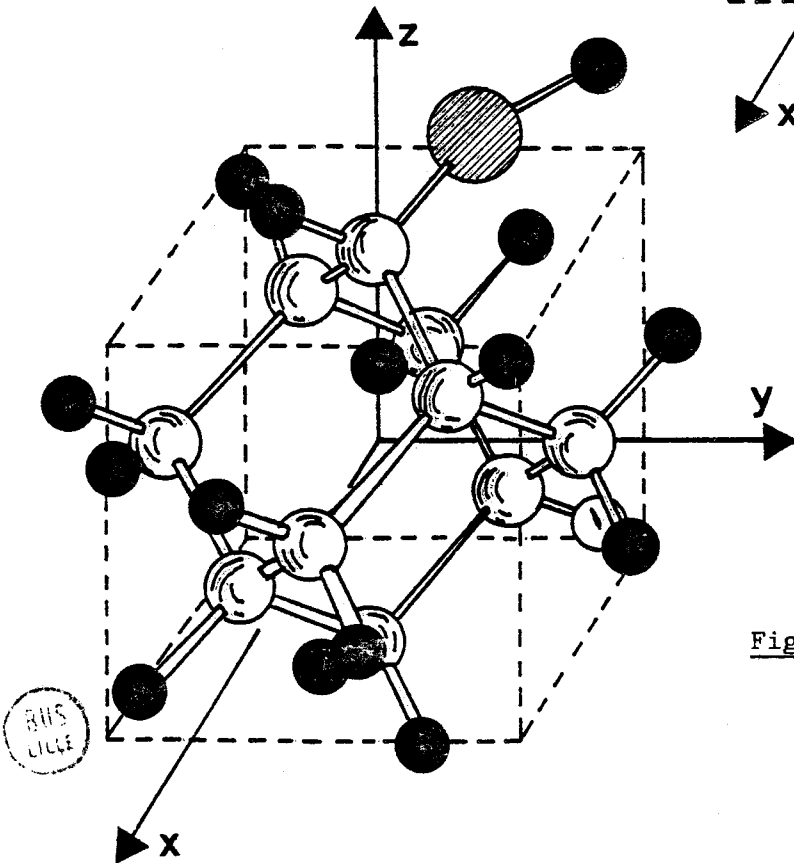


Figure 3 : $2-C_{10}H_{15}OH$

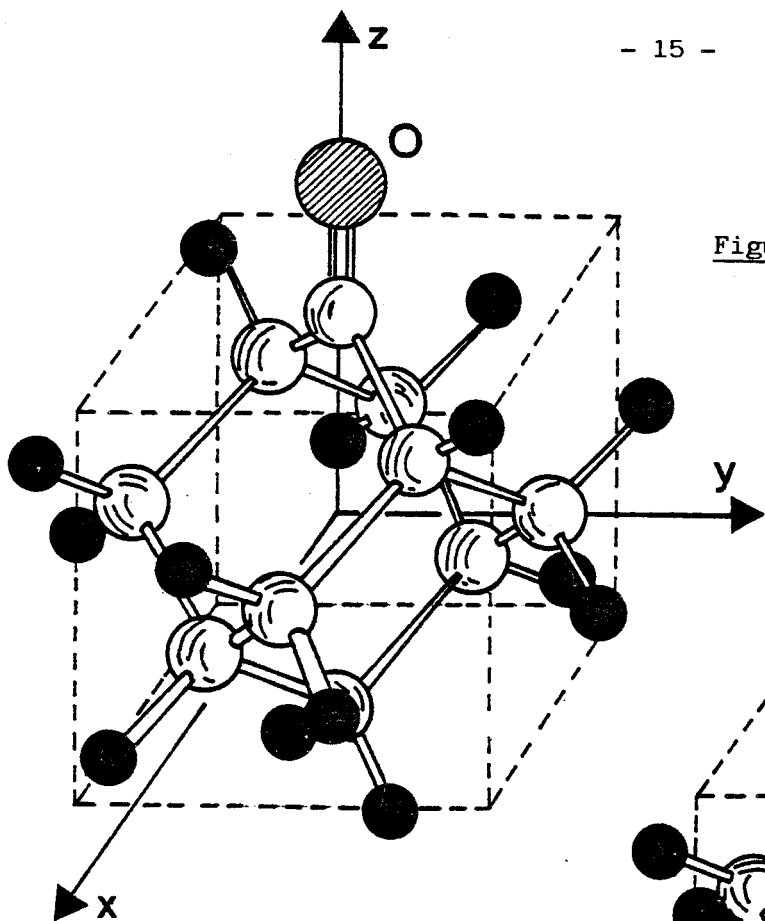


Figure 4 : $2-C_{10}H_{14}O$

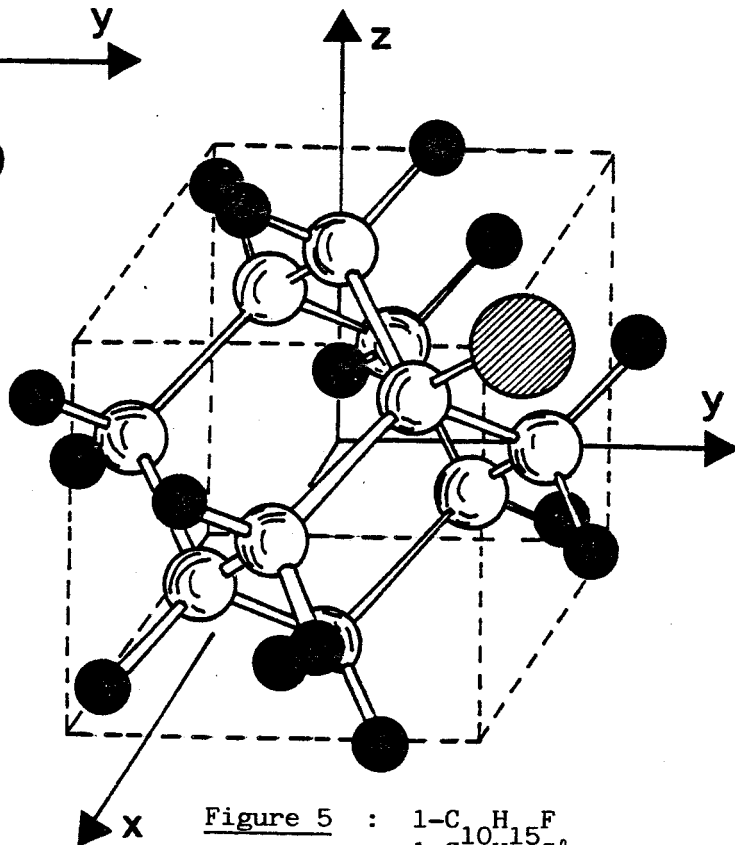


Figure 5 : $1-C_{10}H_{15}F$
 $1-C_{10}H_{15}Cl$
 $1-C_{10}H_{15}Br$
 $1-C_{10}H_{15}I$

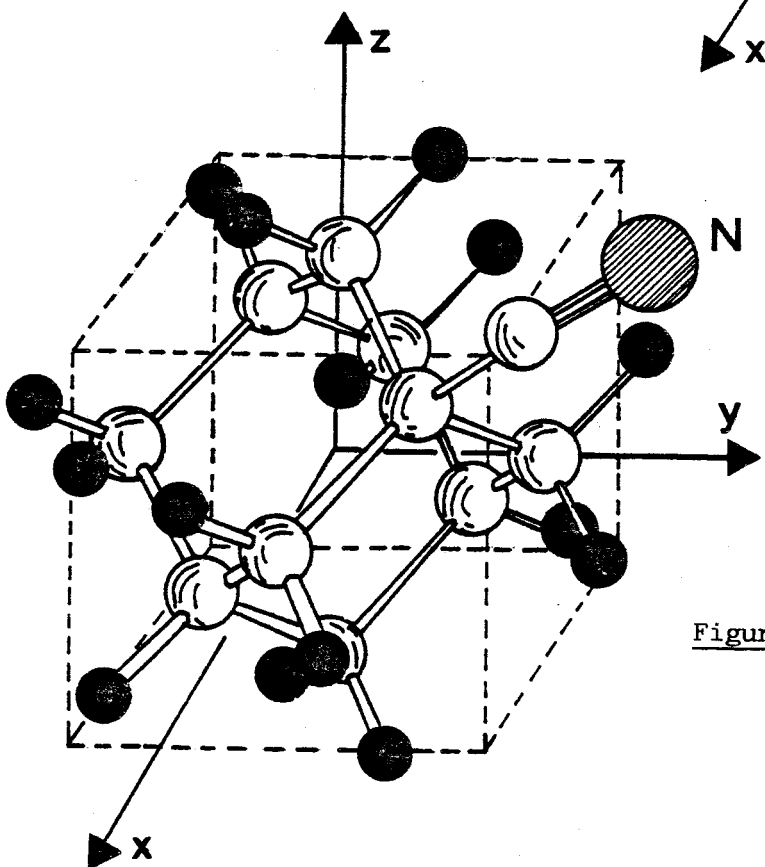


Figure 6 : $1-C_{10}H_{15}CN$



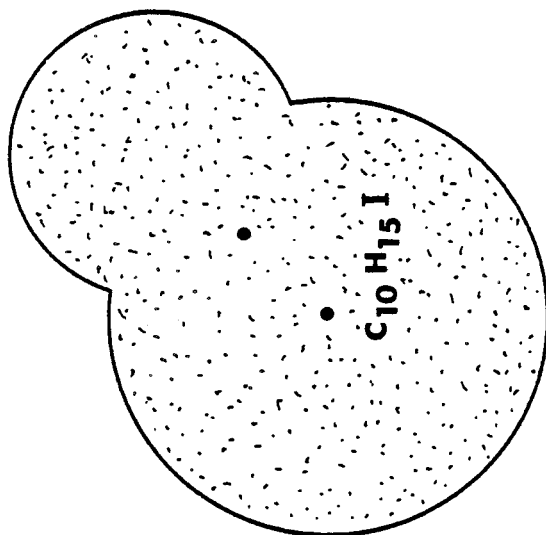
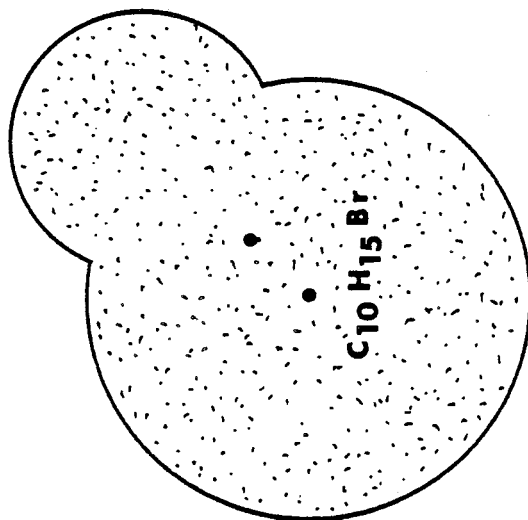
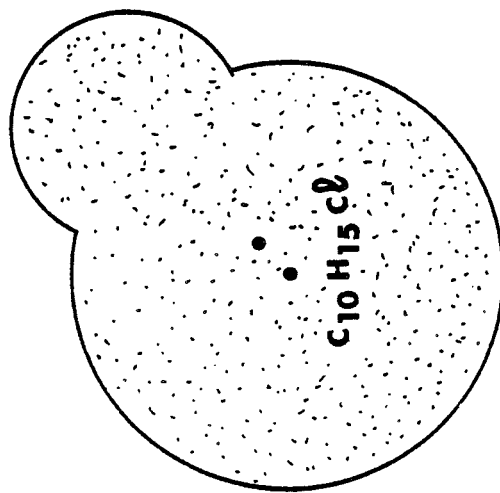
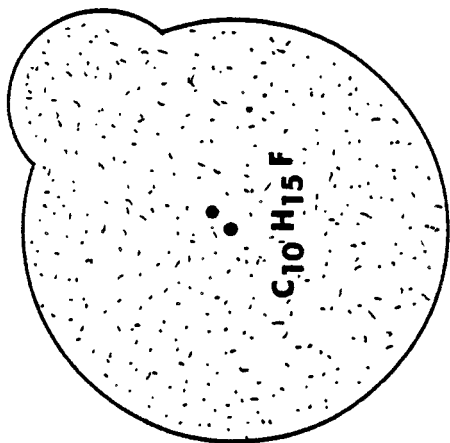
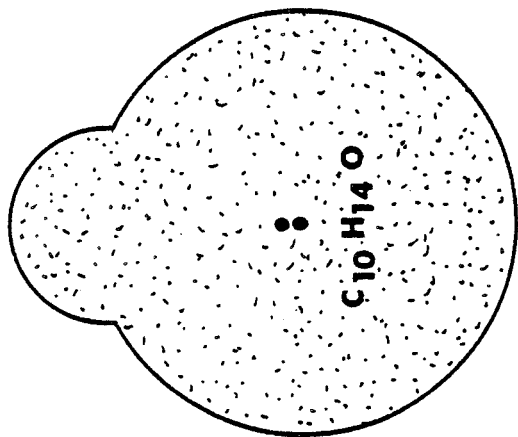
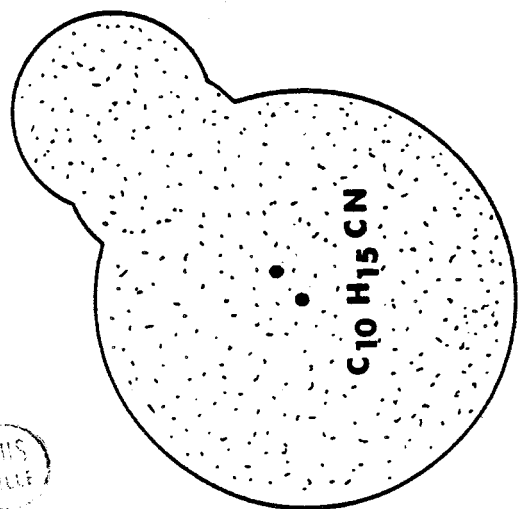


Figure 7 : Envelopes de Van der Waals des molécules des adamantanes substitués.

transition de phase. Dans l'adamantanone et l'iodo-adamantane, la transition de phase se manifeste toujours sans retard respectivement à 178°K et 211°K par abaissement de la température. Mais cette transition peut accuser jusqu'à 50°K de retard lors du passage inverse de la phase ordonnée à la phase désordonnée dans ces deux composés.

STRUCTURE DES CRISTAUX PLASTIQUES

CHAPITRE III

INTRODUCTION

La plupart des structures cristallines des cristaux plastiques étudiées jusqu'à ce jour ont été effectuées à l'aide d'un modèle de Frenkel (2). Dans ce modèle les atomes occupent des positions d'équilibre bien définies, et les probabilités de position des atomes sont représentées par des pics de Dirac.

L'effet des mouvements thermiques (supposés harmoniques) sur les facteurs de structure est pris en compte par un facteur de température de Debye-Waller : e^{-W} . Cependant cette description par un modèle de Frenkel, n'est possible que si les atomes effectuent des petits mouvements par rapport aux positions d'équilibre.

On peut donc s'attendre à ce que ce modèle de Frenkel ne convienne plus lorsque les déplacements des atomes sont de grande amplitude et lorsque des effets anharmoniques importants interviennent. Dans ce cas qui correspond à la plupart des cristaux plastiques, il devient alors nécessaire d'utiliser une méthode qui analyse la probabilité de position atomique en la développant sur des fonctions continues adaptées aux symétries de la molécule et du cristal.

Si la molécule est centrée ou si elle possède plusieurs éléments de haute symétrie (T_d , O , D_{3h} ..) les centres de gravité des molécules moyennes (O) et individuelles (G) sont à priori confondus s'il n'y a pas de couplage translation - rotation.

Dans les autres cas, ces deux centres de masse ne sont pas à priori identiques et il est nécessaire d'introduire un vecteur excentrement $\vec{e} = \overline{OG}$ comme paramètre dans la procédure d'affinement.

Si la symétrie moléculaire est C_{2v} ou C_{3v} , par raison de symétrie, le vecteur excentrement \vec{e} est porté par l'axe d'ordre 2 ou 3 de cette molécule. Les deux méthodes d'étude des structures des cristaux plastiques qui seront étudiées par la suite correspondent aux deux types de probabilité de position des atomes : continue ou non, et ne sont valables que pour des molécules rigides. Une molécule peut être traitée comme une unité rigide, si les fréquences de ses modes internes ou de ses vibrations sont élevées en comparaison de celles des modes de réseau (externes).

Lorsque les cristaux étudiés sont ordonnés, l'affinement de leur structure est souvent effectué en minimisant un facteur de reliabilité R non pondéré donné par la formule [1]. De plus, si σ est l'écart

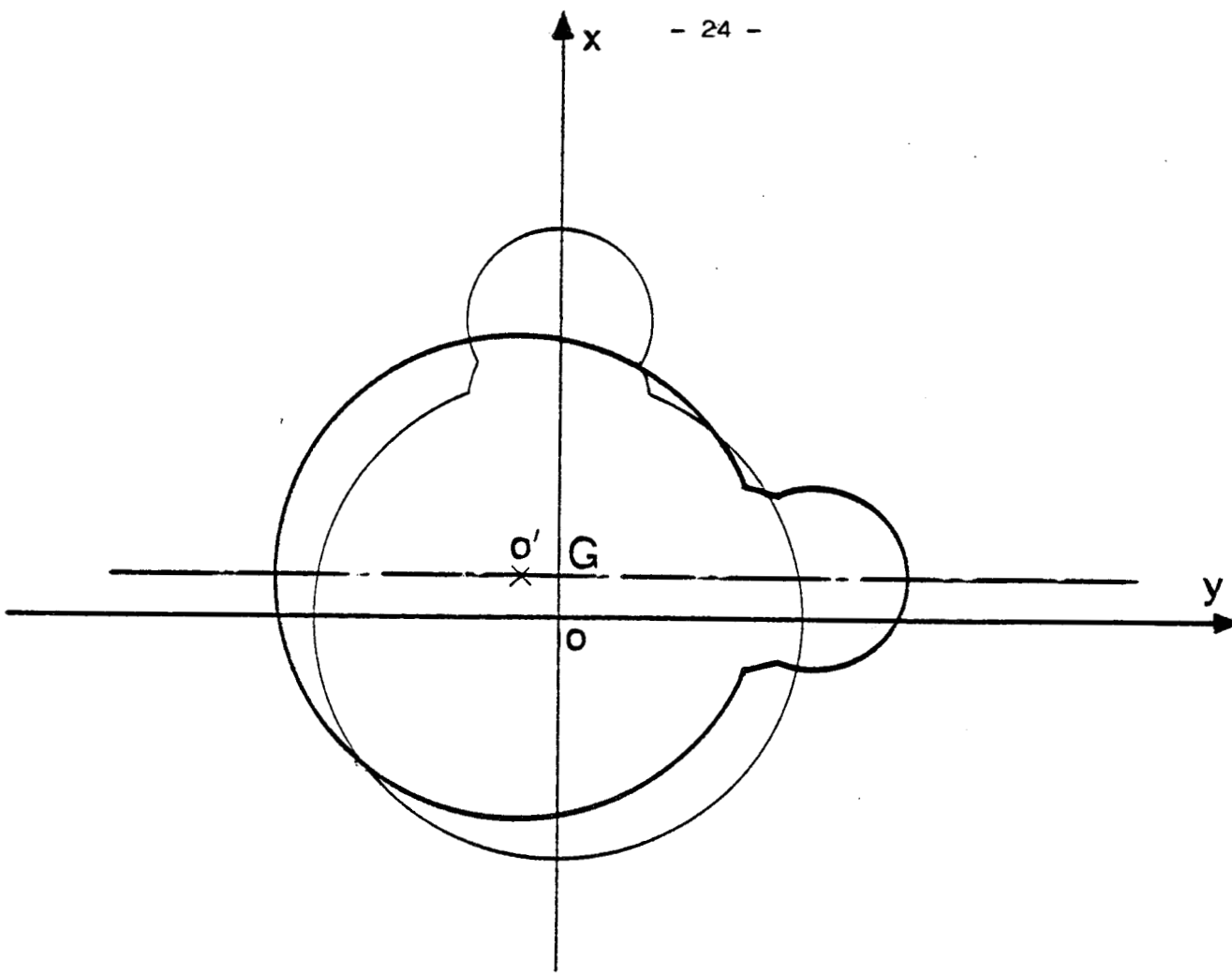


Figure 8 : Un exemple d'une molécule de cyano-adamantane, avant et juste après sa réorientation autour de G.

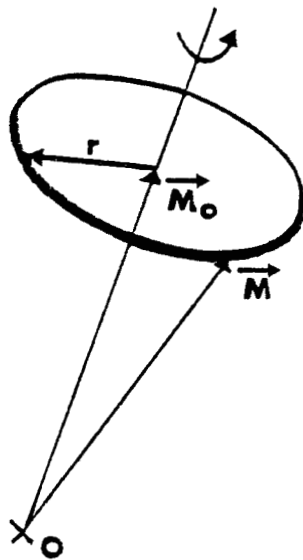


Figure 9 : Définition de \vec{M} , \vec{M}_o et r pour une libre rotation uniaxiale.

quadratique moyen des facteurs de structures observés F_0 , seules les réflexions de Bragg telles que $F_0/\sigma \geq 3$ sont généralement utilisées dans l'affinement. Dans les cristaux plastiques que nous avons étudiés, parmi la centaine de réflexions indépendantes observées, seules quelques dizaines d'entre elles correspondent à $F_0/\sigma \geq 3$. Afin d'augmenter la précision de nos résultats, nous avons tenu à utiliser tous les facteurs de structure expérimentaux des réflexions indépendantes observées. C'est pourquoi nous avons minimisé le facteur de reliabilité pondéré R_w suivant :

$$R_w^2 = \frac{\sum (F_0 - |F_c|)^2 \sigma^{-2}}{\sum F_0^2 \sigma^{-2}} \quad R = \frac{\sum |F_0 - |F_c||}{\sum F_0} \quad [1]$$

Les mesures ont été enregistrées à la température ambiante (sauf dans le cas de l'éthane), sur un diffractomètre automatique à rayons X (Philips P W 1100) avec la radiation $M_o K \alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), en utilisant un collimateur de 0.8 mm de diamètre. Afin d'éviter la sublimation, les monocristaux (taille $\approx 0.3 \text{ mm}$) ont toujours été scellés dans des tubes capillaires en verre. Afin de s'assurer qu'il n'y avait pas d'extinction secondaire, une comparaison des réflexions importantes de plusieurs monocristaux de tailles très différentes a toujours été effectuée (sauf dans le cas de l'éthane). Les rapports des intensités intégrées expérimentales ayant toujours été identiques, aucune correction d'absorption ou d'extinction n'a été appliquée. Nous avons utilisé (sauf dans le cas de l'éthane) des balayages $\theta - 2\theta$ avec une vitesse minimum variant suivant les composés de 0.5 à 0.7 degré par minute. Les données expérimentales F_0 et σ ont été regroupées et moyennées afin de n'introduire dans l'affinement que les valeurs correspondant à des réflexions indépendantes.

Toutes les phases plastiques des cristaux que nous avons étudiés ont un réseau cristallin cubique faces centrées avec $Z = 4$; sauf l'éthane qui est cubique centré avec $Z = 2$.

A ces groupes cristallins correspondent 5 groupes du site : $m \ 3 \ m$, $\bar{4} \ 3 \ m$, $4 \ 3 \ 2$, $m \ 3$ et $3 \ 2$. La condition $F_0(h, k, \ell) = F_0(\bar{k}, h, \ell)$ ayant toujours été vérifiée expérimentalement, nous avons pu écarter les deux groupes du site $m \ 3$ et $3 \ 2$. Il y aura en général un couplage translation - rotation qui retentira sur la densité électronique moyenne vue par diffraction lorsque au cours d'une réorientation par le jeu des forces répulsives la molécule recule, ce qui entraîne une distorsion locale du réseau cristallin.

Une des conséquences de ce couplage est que les centres de masse des molécules moyennes et individuelles ne coïncident pas obligatoirement (figure 8) ; ce qui peut être pris en compte par le paramètre excentrement \vec{e} . Le couplage translation - rotation existe aussi lorsque les amplitudes de translation et de libration sont très importantes et lorsque l'ordre local est non centré (17).

Les molécules des adamantanes substitués peuvent effectuer deux types de mouvements différents : une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire et une réorientation endosphérique de cet axe. Le premier mouvement correspond certainement à un couplage translation - rotation très faible puisque cette rotation uniaxiale n'introduit ni encombrement stérique entre molécules voisines ni réorientation du vecteur excentrement \vec{e} . A l'opposé le second mouvement peut apporter un couplage conséquent surtout pour les molécules qui font intervenir un encombrement stérique important ce qui correspond à une grande valeur de l'excentrement e . Le calcul de ce couplage étant très difficile à effectuer, nous supposerons par la suite que les mouvements thermiques de translation et de libration sont découplés les uns des autres.

CHAPITRE IV

MODELE DE FRENKEL DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES CUBIQUES

I) POSITIONS D'EQUILIBRE

Les atomes sont d'abord définis par rapport à un repère ortho-normé lié à la molécule dont l'origine 0 correspond au centre de gravité de la molécule moyenne. Ce système de coordonnées moléculaires est ensuite mis en position générale par rapport au réseau cristallin cubique en utilisant la rotation décrite par les angles d'Euler $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ (16). Si $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ est une orientation d'équilibre pour la molécule, les positions équivalentes sont obtenues en appliquant les opérations de symétrie du groupe du site du cristal moyen. C'est ainsi que nous obtenons 48 positions d'équilibre pour une molécule particulière en position générale si le groupe du site est $m\bar{3}m$ et seulement 24 si ce groupe est $\bar{4}3m$ ou 432 .

II) FACTEUR DE TEMPERATURE : $\exp(-w)$

Dans le cadre du modèle de Frenkel on suppose implicitement que les mouvements d'agitation thermique des atomes (supposés harmoniques), s'effectuent à des fréquences beaucoup plus élevées que les réorientations des molécules.

Pour une configuration donnée quelconque on commence donc par effectuer la moyenne sur l'agitation thermique, ce qui à priori introduit (17) des tenseurs T , L et S tout à fait généraux.

Le facteur de Debye-Waller correspondant comporte 20 paramètres : 6 pour les tenseurs de translation T et de libration L et 8 pour celui S décrivant le couplage translation - rotation.

La moyenne est ensuite effectuée sur l'ensemble des configurations.

Même si l'on ne tient pas compte du couplage translation - rotation, il n'est pas possible d'introduire dans l'affinement les 12 paramètres correspondant aux tenseurs T et L , alors que l'on ne dispose que de quelques dizaines de réflexions mesurées avec précision.

On effectue souvent des hypothèses simplificatrices guidées par des considérations physiques afin de n'introduire qu'un nombre restreint de paramètres significatifs.

Dans les adamantanes substitués deux mouvements moléculaires existent : celui de rotation autour de l'axe dipolaire et celui de réorientation de cet axe dipolaire. La moyenne pourra être effectuée en deux temps dans la mesure où ces deux mouvements peuvent être considérés comme découplés. Cette façon de calculer le facteur de température avait déjà été utilisée par H. FONTAINE (44) dans le succinonitrile. Lorsque les molécules étudiées ont une symétrie C_{2V} ou C_{3V} , leur tenseur d'inertie est uniaxial et il est alors logique de définir deux amplitudes quadratiques moyennes de libration par rapport au centre de masse G de la molécule individuelle :

★ la première $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ représente les librations par rapport à l'axe d'ordre 2 ou 3 de la molécule.

★ la seconde $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ représente les librations perpendiculaires aux premières.

De la même façon, il est logique de définir deux amplitudes quadratiques moyennes de translation :

★ $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ caractéristique de la translation suivant l'axe d'ordre 2 ou 3 de la molécule.

★ $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ caractéristique de la translation suivant n'importe quel axe perpendiculaire au premier.

L'amplitude quadratique moyenne totale de translation $\langle u^2 \rangle$ suit donc la relation suivante :

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_{\parallel}^2 \rangle + 2 \langle u_{\perp}^2 \rangle \quad [2]$$

Nous appellerons :

★ \vec{M} et \vec{M}_G les vecteurs joignant chacun des atomes aux centres de masse 0 et G des molécules moyennes et individuelles.

★ $(\vec{X}_{\Lambda} \vec{M}_G)_{\parallel}$ et $(\vec{X}_{\Lambda} \vec{M}_G)_{\perp}$ les projections suivant et perpendiculairement à l'axe d'ordre 2 ou 3 de la molécule (C_{2V} ou C_{3V}) du produit vectoriel du vecteur \vec{X} de diffusion et de \vec{M}_G .

★ $\vec{X}_{//}$ et \vec{X}_{\perp} les projections suivant et perpendiculairement à l'axe d'ordre 2 ou 3 de la molécule du vecteur de diffusion \vec{X} .
En généralisant le calcul de WILLIS et PAWLEY (18) on peut montrer que lorsque les mouvements thermiques harmoniques précédents sont découplés, le facteur de température $\exp(-w)$ est tel que :

$$w/2\pi^2 = X_{//}^2 \langle u_{//}^2 \rangle + X_{\perp}^2 \langle u_{\perp}^2 \rangle + (\vec{X}_{\Lambda} \cdot \vec{M}_G)_{//}^2 \langle \theta_{//}^2 \rangle + (\vec{X}_{\Lambda} \cdot \vec{M}_G)_{\perp}^2 \langle \theta_{\perp}^2 \rangle + \frac{1}{2} \left[\langle \theta_{//}^2 \rangle^2 + \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^2 \right] \left\{ (\vec{X} \cdot \vec{M}_G)^2 + (\vec{X}_{\Lambda} \cdot \vec{M}_G)^2 \left[2i\pi (\vec{X} \cdot \vec{M}_G) - \frac{17}{12} \right] \right\} \quad [3]$$

Lorsque les mouvements thermiques de translation et de libration sont supposés isotropes, il est alors possible de définir deux amplitudes quadratiques moyennes isotropes de translation et de libration :

$$\begin{aligned} \langle \theta_i^2 \rangle &= \langle \theta_{//}^2 \rangle = \langle \theta_{\perp}^2 \rangle \\ \langle u_x^2 \rangle &= \langle u_{//}^2 \rangle = \langle u_{\perp}^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3 \end{aligned} \quad [4]$$

Dans ce cas, l'équation [3] se simplifie et redonne l'approximation de WILLIS et PAWLEY (18) :

$$w/2\pi^2 = X^2 \langle u_x^2 \rangle + (\vec{X}_{\Lambda} \cdot \vec{M}_G)^2 \langle \theta_i^2 \rangle + \langle \theta_i^2 \rangle^2 \left\{ (\vec{X} \cdot \vec{M}_G)^2 + (\vec{X}_{\Lambda} \cdot \vec{M}_G)^2 \left[2i\pi (\vec{X} \cdot \vec{M}_G) - \frac{17}{12} \right] \right\} \quad [5]$$

Parallèlement au facteur de température $\exp(-w)$, les librations introduisent un effet de "raccourcissement" des distances entre les atomes et le centre de gravité G de la molécule individuelle. Le vecteur \vec{M}_G est multiplié par le facteur de réduction suivant :

$$1 - \frac{\langle \theta_{//}^2 \rangle + \langle \theta_{\perp}^2 \rangle}{2} + \frac{5}{24} \left[\langle \theta_{//}^2 \rangle^2 + \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^2 \right] \quad [6]$$

L'analyse de la structure d'un cristal plastique s'effectue en deux étapes ; on utilise tout d'abord les termes de Debye-Waller isotropes :

$\langle u_x^2 \rangle$ et $\langle \theta_i^2 \rangle$, puis on introduit les termes anisotropes $\langle u_{//}^2 \rangle$, $\langle u_{\perp}^2 \rangle$, $\langle \theta_{//}^2 \rangle$ et $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$.

La variation de R_w consécutive à l'introduction dans l'affinement de ces termes anisotropes, ainsi que les valeurs finales $\langle u_{//}^2 \rangle - \langle u_{\perp}^2 \rangle$ et

paramètre moléculaire	Atomes	valeur	molécule	e_{CT} (Å)	masse	direction
R_{CT}	carbone tertiaire	1.52 Å	$C_{10}H_{16}$	0.0	136.24	[111]
R_{CS}	carbone secondaire	1.77 Å				[001]
R_{HT}	hydrogène méthyle	2.60 Å				[111]
R_{HS}	hydrogène méthylène	2.55 Å				
η_h	hydrogène méthylène	109°47'				
R_{NT}	azote	4.14 Å	$1-C_{10}H_{15}CN$.56	161.25	[111]
R_{CNT}	carbone lié à l'azote	2.98 Å				[111]
R_{FT}	fluor	2.90 Å	$1-C_{10}H_{15}F$.34	154.23	[111]
R_{ClT}	chlore	3.29 Å	$1-C_{10}H_{15}Cl$.67	170.68	[111]
R_{BrT}	brome	3.46 Å	$1-C_{10}H_{15}Br$	1.28	215.14	[111]
R_{IT}	Iode	3.65 Å	$1-C_{10}H_{15}I$	1.76	262.14	[111]
R_{OS}	oxygène	3.01 Å	$2-C_{10}H_{14}O$.29	150.22	[001]

Tableau 2 : Description de l'adamantane et des ses substitués par rapport au repère moléculaire de l'adamantane

- R_j : distance entre l'atome j et le centre de masse des 4 carbones tertiaires
 R_{jT} : l'atome j est lié à un carbone tertiaire
 R_{jS} : l'atome j est lié à un carbone secondaire
 η_h : angle entre un carbone secondaire et les deux hydrogènes méthylènes qui lui sont liés.



$\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle - \langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ caractérisent l'anisotropie des mouvements thermiques.

III) ROTATION UNIAXIALE LIBRE

Lorsque la molécule a une symétrie C_{2v} ou C_{3v} , la molécule peut passer d'une position d'équilibre à une autre par une rotation autour de l'axe d'ordre 2 ou 3. Lorsque l'angle de cette rotation et l'amplitude R.M.S $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle^{1/2}$ sont du même ordre de grandeur, la notion de position d'équilibre autour de l'axe d'ordre 2 ou 3 de la molécule perd en partie sa signification. Il est alors possible de décrire les positions moléculaires par rapport au cristal en utilisant un modèle de rotation uniaxiale libre.

Dans un tel modèle (19), la fonction de diffraction pour un atome est (figure 9) :

$$\exp(-w) f(X) \exp \left[2i\pi \vec{M}_0 \cdot \vec{X} \right] J_0(2\pi \cdot t \cdot r) \quad [7]$$

- ★ $f(X)$ est le facteur de diffusion atomique pour les rayons X
- ★ t est la distance dans le réseau réciproque du vecteur de diffusion \vec{X} à un axe parallèle à l'axe de rotation passant par l'origine.
- ★ r est la distance entre l'atome et l'axe de rotation.
- ★ \vec{M}_0 est la projection du vecteur \vec{M} sur l'axe de libre rotation.
- ★ J_0 est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre zéro.

Dans ce modèle seules les librations perpendiculaires à l'axe de rotation uniaxiale libre, d'amplitude quadratique moyenne $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ doivent être prises en compte dans le facteur de température. Il suffit donc de fixer $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle = 0$ dans l'équation [3].

IV) REPÈRE MOLECULAIRE DE L'ADAMANTANE ET DE SES SUBSTITUES UTILISE AVEC LE MODELE DE FRENKEL

La molécule d'adamantane $C_{10}H_{16}$ est composée de 4 différents types d'atomes : 4 carbones tertiaires liés à 4 hydrogènes et 6 carbones secondaires liés à 12 hydrogènes.

La symétrie très élevée de la molécule : Td ($e = 0$), nous permet de choisir le trièdre moléculaire (figure 1) tel que les six carbones secondaires soient suivant les axes de ce repère et les quatre carbones tertiaires suivant les directions $[111]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Par rapport à ce repère moléculaire, la molécule d'adamantane peut être définie par cinq paramètres (4 rayons et un angle) dont les valeurs sont connues avec précision (tableau 2).

Le squelette formé par les dix carbones de la molécule d'adamantane étant très rigide, il est logique de penser que la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes ne distord pas le reste de la molécule (10), (11).

La symétrie moléculaire des adamantanes substitués plus faible que celle de l'adamantane, nécessite l'introduction du vecteur excentrement \vec{e} dans la procédure d'affinement.

Nous appellerons \vec{e}_{CT} la valeur de ce vecteur lorsque les centres de gravité des quatre carbones tertiaires O_{CT} et de la molécule moyenne O , sont confondus.

Lorsque les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} sont égaux, le repère moléculaire des adamantanes substitués est choisi identique à celui de l'adamantane défini précédemment. Dans ce cas ($\vec{e} = \vec{e}_{CT}$), les atomes ou les groupes d'atomes substitués à l'hydrogène lié à un carbone tertiaire (F, Cl, Br, I, C \equiv N) sont placés sur l'axe $[111]$ de ce trièdre, et l'oxygène ($C_{10}H_{14}O$) substitué aux deux hydrogènes liés au même carbone secondaire est suivant la direction $[001]$. Les distances de ces atomes substituants au centre de gravité O_{CT} des quatre carbones tertiaires sont résumées dans le tableau 2.

Dans le cas général ($\vec{e} \neq \vec{e}_{CT}$) il suffit d'effectuer sur les vecteurs positions atomiques précédents une translation de $\vec{e} - \vec{e}_{CT}$, qui laisse les atomes substituants alignés respectivement suivant les directions $[111]$ et $[001]$, compte tenu des symétries moléculaires C_{3v} et C_{2v} .

CHAPITRE IV.A

STRUCTURE DE L'ADAMANTANE : C₁₀H₁₆

I) INTRODUCTION

La structure de l'adamantane a déjà été étudiée 3 fois à température ambiante, mais les divers résultats ne sont pas satisfaisants. Les deux premières analyses en 1945 de NOWACKI (20) et GIACOMELLO et ILLUMINATI (21) ont été effectuées par diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins. Leurs conclusions ont conduit à une structure ordonnée avec un groupe d'espace $F \bar{4} 3 m$.

En 1960, une transition de phase est mise en évidence par CHANG et WESTRUM à partir de mesures thermodynamiques (12).

En 1965, NORDMAN et SCHMITKONS (22) sont revenus sur le problème de la structure à partir de diagrammes de précession et de Weissenberg effectués sur des petits monocristaux en dessous et au dessus de la température de transition.

Dans la phase désordonnée ils ne purent mesurer, avec une faible précision, que 39 réflexions indépendantes, et leur article n'est donc pas définitif quoique crédible : la structure est désordonnée ($F m 3 m$) mais avec une très faible amplitude R.M.S de translation de 0.06 Å environ.

En 1978, REYNOLDS (23) publie un article dans lequel à température ambiante l'adamantane est de nouveau un cristal ordonné avec un groupe spatial $F \bar{4} 3 m$.

Afin de pouvoir analyser les différentes mesures que nous avons effectuées sur ce composé : R.M.N (chapitre XIII) et I.Q.N.S (24), nous avons décidé de reprendre l'analyse de cette structure (25).

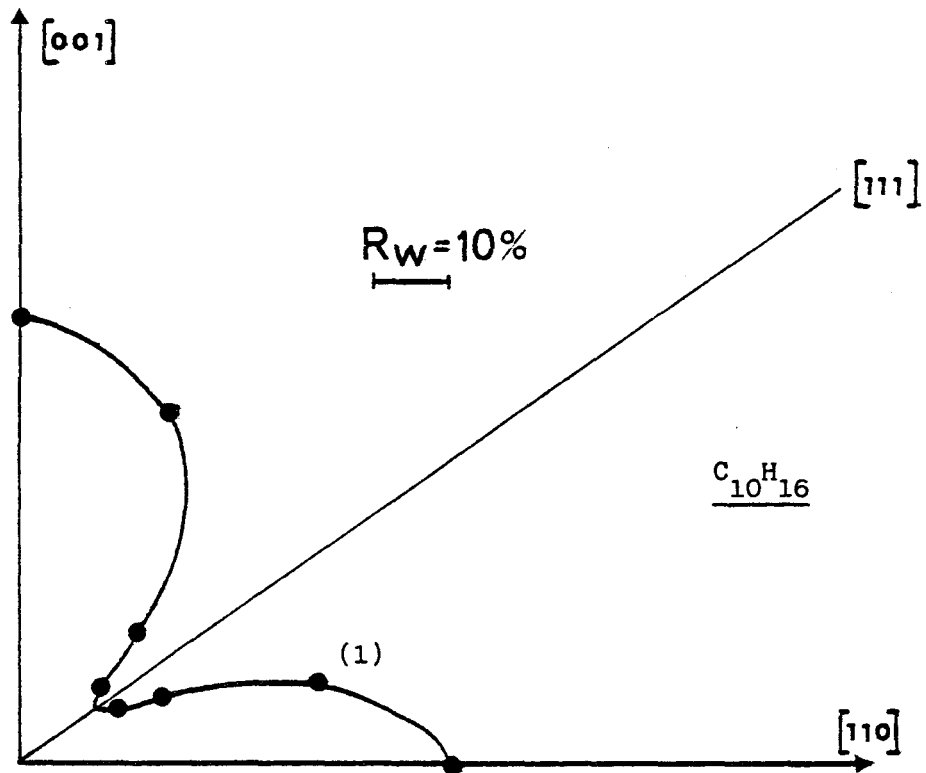


Figure 10 : Valeur minimum de R_W en fonction de la position d'un carbone tertiaire, pour différentes orientations de la molécule correspondant à une rotation autour de l'axe $[1\bar{1}0]$. Par exemple, lorsque le carbone tertiaire est sur la position (1), ($\theta = 68^\circ$, $\varphi = 45^\circ$), la molécule a été tournée de 23° autour de $[1\bar{1}0]$. Pour cette position moléculaire, la valeur minimum de R_W est 38 %. Cette figure est à mettre en relation avec $\langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = 9^\circ$.

atome	notation de Wyckoff	coordonnées (Å)	probabilité d'occupation
C_T	f	.878, .878, .878	0.5
H_T	f	1.501, 1.501, 1.501	0.5
C_S	e	1.77, 0, 0	1.0
H_S	k	.623, .623, 2.393	0.5

Tableau 3 : Positions d'équilibre des 4 différentes sortes d'atomes de l'adamantane dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.



II) DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les 800 réflexions de Bragg que nous avons mesurées ont été regroupées en 90 réflexions indépendantes dont seules 66 correspondent à $F_0/\sigma \geq 3$.

L'étude des extinctions systématiques a montré que le système est f.c.c avec $a = 9.445$ (4) Å, $Z = 4$ et $V = 843$ Å³.

Le système d'axes moléculaires utilisé est celui défini en page 34, le vecteur excentrement \vec{e} étant alors nul par raison de symétrie s'il n'y a pas de couplage translation - rotation. Dans l'adamantane les centres de gravité des 4 carbones tertiaires (O_{CT}) et des molécules individuelles (G) et moyennes (O) sont confondus.

Afin d'obtenir les positions d'équilibre, nous avons effectué un affinement en utilisant 6 paramètres : un facteur d'échelle, les deux facteurs de Debye-Waller isotropes $\langle u^2_x \rangle$ et $\langle \theta_i^2 \rangle$ et les trois angles d'Euler α , β et γ .

Indépendamment du groupe d'espace, la plus faible valeur de R_w a toujours été obtenue pour α , β et γ très proches de zéro (figure 10).

Nous avons alors fixé ces trois angles d'Euler à une valeur nulle qui correspond à deux positions d'équilibre dans le groupe d'espace $F m 3 m$ (tableau 3) et à un arrangement complètement ordonné dans les groupes d'espace $F \bar{4} 3 m$ et $F 4 3 2$.

Nous avons ensuite effectué l'affinement avec les trois derniers paramètres disponibles, et obtenu :

$$\begin{aligned} F m 3 m & : R_w 14.0 \%, R = 11.0 \%, \langle u^2_x \rangle = (0.048 \pm 0.003) \text{ \AA}^2, \\ & \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = 9.0 \pm .2^\circ \end{aligned} \quad [8]$$

$$\begin{aligned} F \bar{4} 3 m, F 4 3 2 & : R_w = 27.0 \%, R = 23.0 \%, \langle u^2_x \rangle = (0.043 \pm 0.004) \text{ \AA}^2, \\ & \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = 8.6 \pm .3^\circ \end{aligned}$$

La comparaison des deux valeurs précédentes de R_w nous permet de conclure définitivement pour l'adamantane au groupe spatial $F m 3 m$ avec deux positions d'équilibre distinctes pour une molécule particulière.

L'amplitude R.M.S de translation $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ que nous avons obtenue étant environ six fois supérieure à celle trouvée par NORDMAN et SCHMITKONS (22), nous avons essayé de confirmer les valeurs des deux facteurs de Debye-Waller isotropes $\langle \theta_i^2 \rangle$ et $\langle u_x^2 \rangle$ déduites de l'affinement de la structure en les comparant au facteur de température obtenu en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (I.Q.N.S).

Dans cette technique les mouvements rapides (translations et librations) qui sont supposés découplés des mouvements lents (réorientations) sont pris en compte par un facteur de température global tenant compte de tous les atomes.

La section de diffusion incohérente des hydrogènes est si importante que l'on n'observe que le signal correspondant à ces atomes.

En I.Q.N.S ce facteur de température global des hydrogènes étant supposé isotrope, l'amplitude quadratique moyenne correspondante $\langle \bar{u}_H^2 \rangle$ est égale à la moyenne sur les hydrogènes d'un tiers de la trace du tenseur de Debye-Waller obtenu par la structure :

$$\langle \bar{u}_H^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle \theta_i^2 \rangle (R_{HT}^2 + 3 R_{HS}^2)/6 \approx 0.15 \text{ \AA}^2 \quad [9]$$

Cette valeur : 0.15 \AA^2 déduite de la structure est identique à celle obtenue à la température ambiante en I.Q.N.S : $(0.14 \pm .02) \text{ \AA}^2$ (26), (27), (28).

On peut de plus remarquer que si l'on utilise comme vitesse moyenne de propagation des ondes acoustiques dans l'adamantane (6) les valeurs expérimentales : $V_L = 2600 \text{ m s}^{-1}$ et $V_T = 1600 \text{ m s}^{-1}$, on en déduit avec l'approximation de Debye une valeur de $\langle u_x^2 \rangle$ en bon accord avec celle que nous avons obtenue avec la structure :

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{3 kT}{m} \left[\frac{a^3}{72 \pi^2} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right) \right]^{2/3} \approx .041 \text{ \AA}^2 \quad [10]$$

m : masse d'une molécule, $a = 9.445 \text{ \AA}$ paramètre du réseau cubique.

III) DISCUSSION

Nous avons obtenu sur les 90 réflexions de Bragg indépendantes

mesurées un accord qui n'est pas parfait ($R_w = 14.0 \%$, $R = 11.0 \%$), mais qui a été obtenu en utilisant seulement trois paramètres.

Nous n'avons pas tenu compte du couplage translation - rotation des molécules qui existe certainement dans ce composé puisque de l'encombrement stérique se manifeste lors des réorientations.

Cependant un calcul approché (Annexe D) de ce phénomène nous a permis de mettre en évidence le peu d'influence de ce couplage sur les facteurs de structures expérimentaux F_0 dans l'adamantane.

Les positions d'équilibre et les facteurs de Debye-Waller isotropes déduits sont en excellent accord avec les résultats obtenus par d'autres techniques sur l'adamantane (I.Q.N.S., R.M.N, diffusion inélastique cohérente de $C_{10}D_{16}$).

La structure est donc désordonnée ($F m \bar{3} m$), et le monocristal étudié par REYNOLDS (23) était certainement dans une phase instable résultant de sa croissance très particulière.

CHAPITRE IV.B

STRUCTURE DU FLUORO-ADAMANTANE $C_{10}H_{15}F$ ET DE L'ADAMANTANONE $C_{10}H_{14}O$

I) POSITIONS D'EQUILIBRE

Pour chacun de ces deux adamantanes substitués, nous avons enregistré 600 réflexions de Bragg que nous avons réduit à 106 réflexions indépendantes, dont seules 49 pour le fluoro-adamantane et 32 pour l'adamantanone correspondent à $F_0/\sigma \geq 3$.

L'étude des extinctions systématiques a montré que les deux systèmes sont f.c.c avec $Z = 4$, $a = 9.542$ (5) Å pour le fluoro-adamantane et $a = 9.524$ (4) Å pour l'adamantanone.

Par raison de symétrie moléculaire (C_{3v}), les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} ainsi que le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule de fluoro-adamantane sont colinéaires à l'axe d'ordre 3 (C - F) de la molécule, aligné suivant l'axe [111] du trièdre moléculaire.

Pour la même raison, \vec{e} , \vec{e}_{CT} et $\vec{\mu}$ sont colinéaires à l'axe d'ordre 2 (C = O) de la molécule d'adamantanone (C_{2v}) aligné suivant [001] dans le trièdre moléculaire.

Pour ces deux composés nous avons tout d'abord effectué un affinement en utilisant sept paramètres : un facteur d'échelle, les deux facteurs de Debye-Waller isotropes $\langle \theta_i^2 \rangle$ et $\langle u_x^2 \rangle$, les trois angles d'Euler (α , β , γ) et le paramètre excentrement \vec{e} .

Quel que soit le groupe d'espace utilisé ($Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, $F432$), les valeurs minimum de R_w ont toujours été obtenues pour des molécules orientées comme dans l'adamantane, c'est à dire pour α , β , γ et $e - e_{CT}$ très proches de zéro : figures (11), (12), (13), (14).

Dans ces deux composés : $C_{10}H_{15}F$ et $C_{10}H_{14}O$, le centre de gravité O de la molécule moyenne coïncide avec le centre de masse O_{CT} des 4 carbones tertiaires et non avec celui de la molécule individuelle G .

On peut remarquer sur la figure (15) qui représente un exemple de "packing" pour $C_{10}H_{14}O$, que les sphères sur lesquelles sont situés les hydrogènes sont toutes en contact, ce qui fixe le paramètre e à sa valeur e_{CT} .

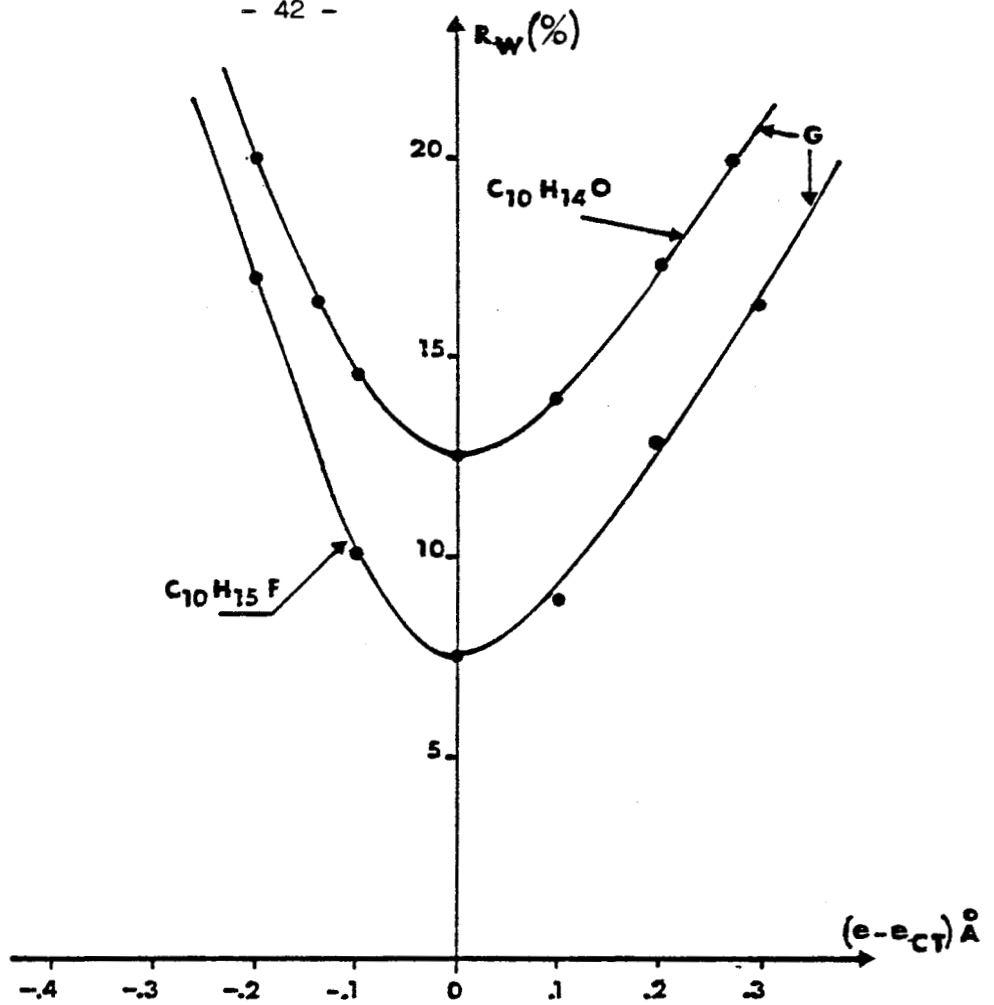


Figure 11 : Valeur minimum de R_w en fonction de l'excentrement $e - e_{CT}$. Cette figure est à relier à la valeur de $\langle u_x^2 \rangle^{1/2} = .26 \text{ \AA}$.

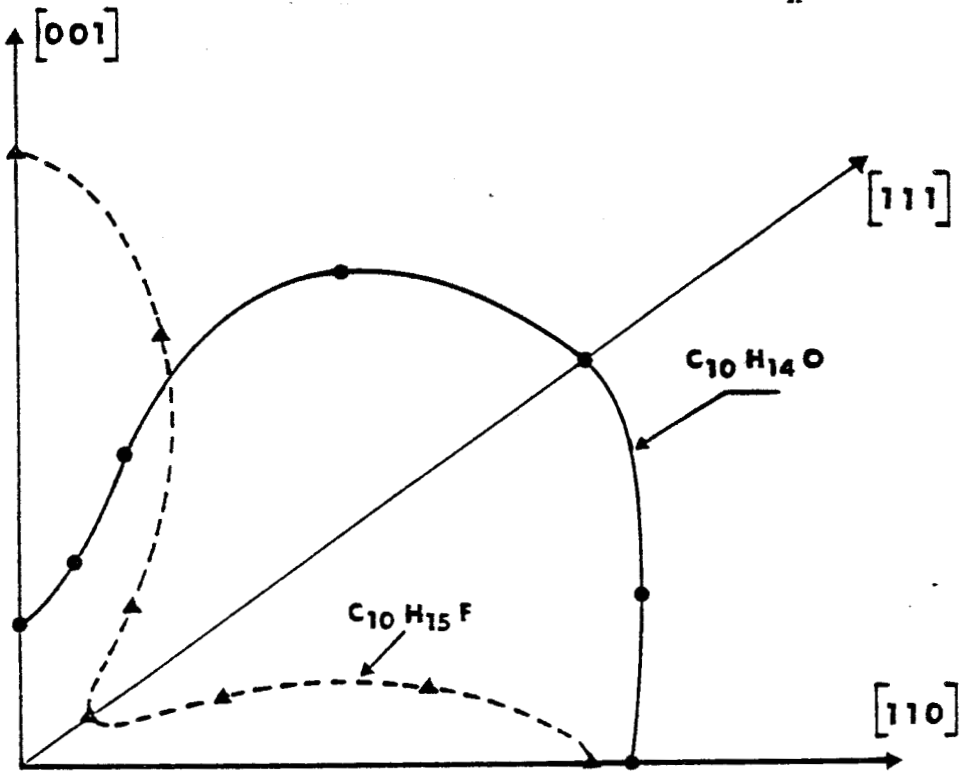


Figure 12 : Valeur minimum de R_w en fonction de la position des liaisons $C = O$ et $C^w - F$, obtenues par la rotation des axes moléculaires autour de $[1\bar{1}0]$. Ces résultats et ceux de la figure 13 sont à relier aux valeurs de $\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2} = 9.5^\circ$ pour $C_{10}H_{14}O$ et 7.8° pour $C_{10}H_{15}F$.



L'affinement a été poursuivi avec les valeurs précédentes fixées ($\alpha = \beta = \gamma = 0$, $e = e_{CT}$) en n'utilisant que trois paramètres, et a donné les résultats suivants qui permettent de conclure au groupe spatial F m 3 m :

$$\begin{array}{l}
 \text{F m 3 m} \quad : R_W = 10.2 \%, \langle u^2_x \rangle = (.062 \pm .002) \text{ \AA}^2, \\
 \quad \quad \quad \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (7.8 \pm .2)^\circ \\
 \hline
 \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F} \\
 \text{F } \bar{4} \text{ 3 m, F 4 3 2} : R_W = 31.8 \%, \langle u^2_x \rangle = (.045 \pm .008) \text{ \AA}^2, \\
 \quad \quad \quad \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (9.2 \pm .6)^\circ
 \end{array} \quad [11]$$

$$\begin{array}{l}
 \text{F m 3 m} \quad : R_W = 12.5 \%, \langle u^2_x \rangle = (.074 \pm .004) \text{ \AA}^2, \\
 \quad \quad \quad \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (9.5 \pm .3)^\circ \\
 \hline
 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} \\
 \text{F } \bar{4} \text{ 3 m, F 4 3 2} : R_W = 17.4 \%, \langle u^2_x \rangle = (.075 \pm .004) \text{ \AA}^2, \\
 \quad \quad \quad \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (8.4 \pm .4)^\circ
 \end{array} \quad [12]$$

Quand les paramètres α , β , γ sont libres de varier autour de zéro, nous obtenons pour le fluoro-adamantane et le groupe d'espace F m 3 m, une valeur minimum de $R_W = 9.3 \%$ pour des molécules dans lesquelles l'axe dipolaire C - F fait un angle de 2.2° avec les axes [111].

Pour l'adamantanone, avec les mêmes paramètres (α , β , γ) et le même groupe d'espace F m 3 m, nous avons obtenu $R_W = 10.1 \%$ pour des positions moléculaires dans lesquelles l'axe dipolaire C = O fait un angle de 1.7° avec les axes [001] (90).

Cependant ces deux résultats n'ont pas de signification physique, la diminution de R_W n'étant que la conséquence de l'utilisation de trois nouveaux paramètres (α , β , γ).

Les valeurs particulières $\alpha = \beta = \gamma = 0$ et $e = e_{CT}$ correspondent dans le groupe spatial F m 3 m pour chaque molécule de $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$ ou de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ respectivement à 8 ou 12 positions d'équilibre distinctes et dans les groupes spatiaux F $\bar{4}$ 3 m et F 4 3 2 aux 4 ou 6 mêmes positions distinctes.

Ainsi, pour chaque liaison C - F fixée sur un axe d'ordre 3 particulier du cristal, la molécule de fluoro-adamantane n'a qu'une position d'équilibre qui correspond aux 6 carbones secondaires fixés sur les axes d'ordre 4 du cristal (tableau 4).

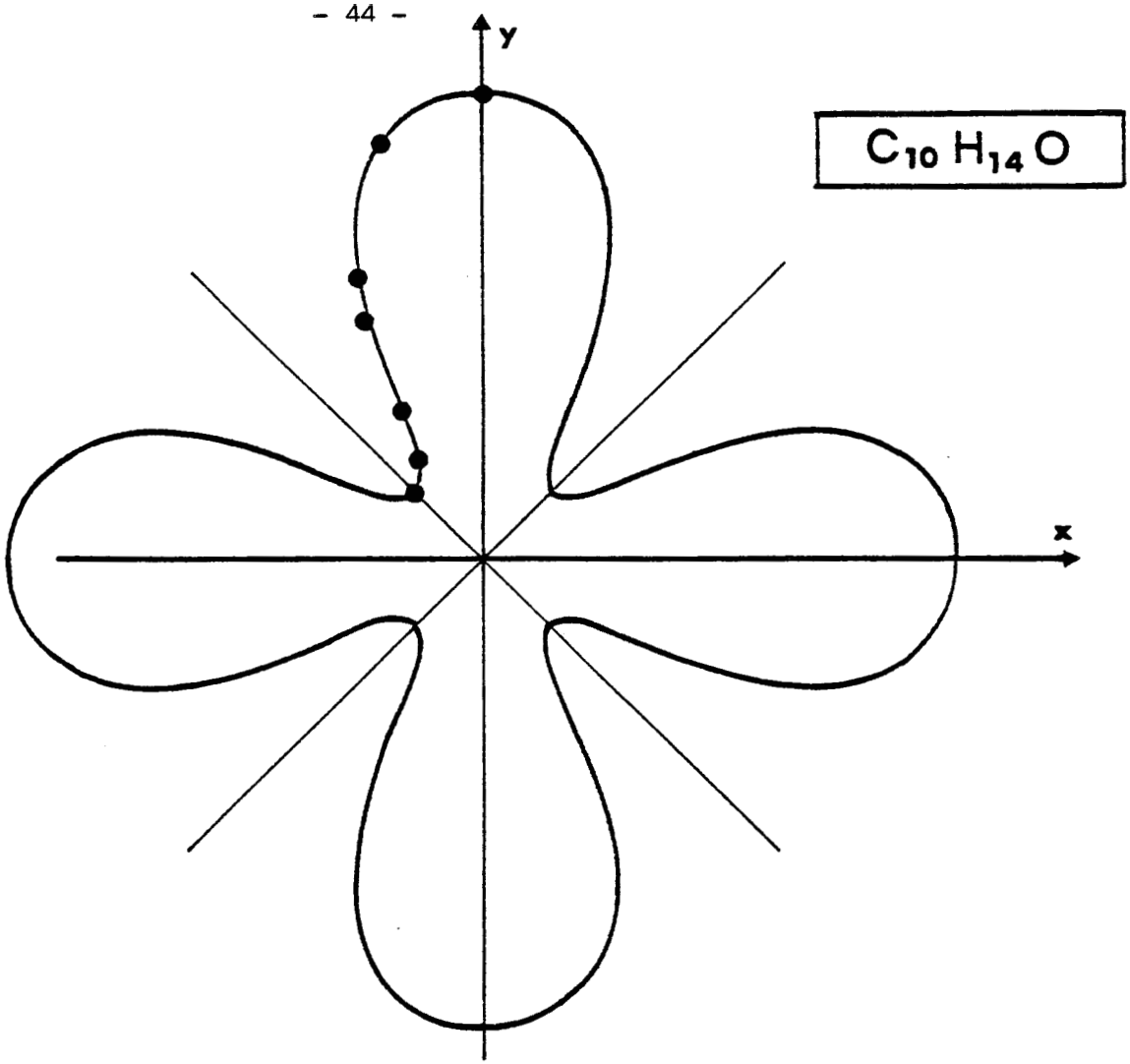


Figure 13 : Valeur minimum de R_w en fonction de la position d'un carbone tertiaire (projetée sur XOY) obtenue par rotation autour de [001] sur lequel est fixé la liaison C = O. Ces résultats sont à relier à la figure 16.

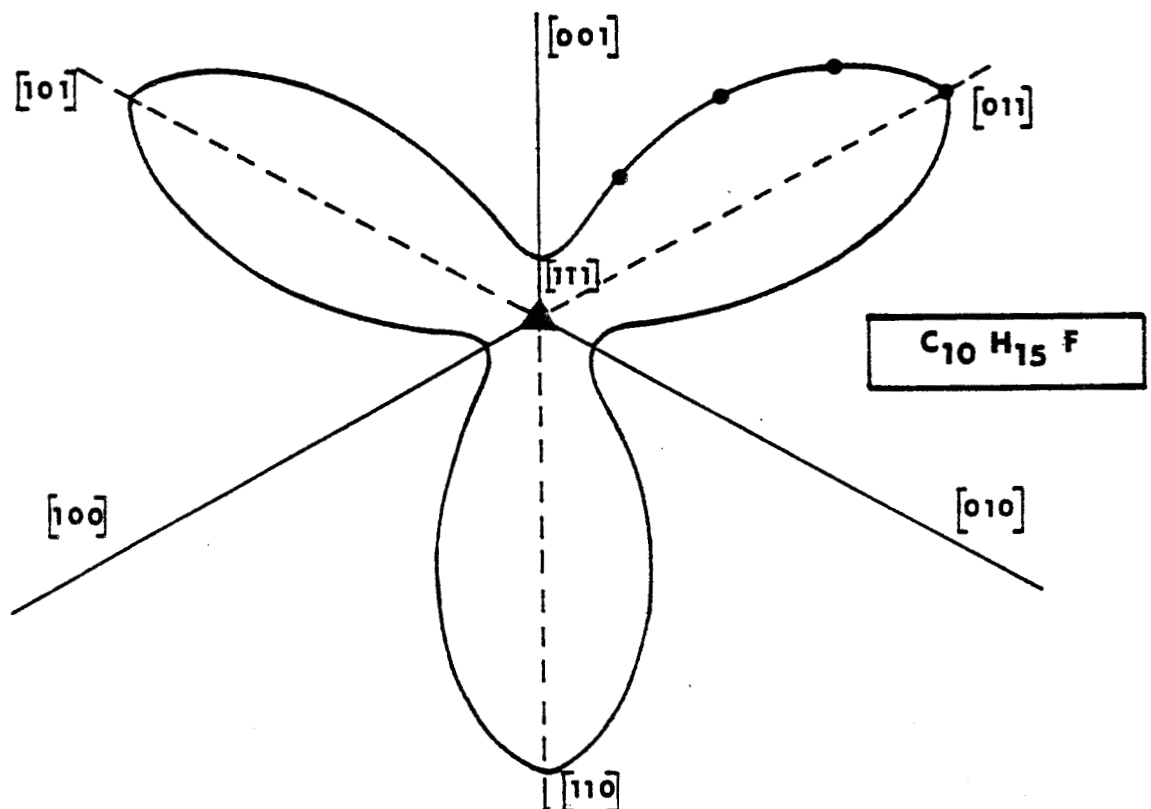


Figure 14 : Valeur minimum de R_w en fonction de la position d'un carbone secondaire, obtenue par rotation autour de [111] sur lequel est fixée la liaison C - F.



De même pour chaque liaison $C = 0$ fixée sur un axe d'ordre 4 particulier du cristal, la molécule d'adamantanone a deux positions d'équilibre distinctes qui se correspondent par une rotation de 90° autour de l'axe dipolaire : figure (16), tableau (5).

II) FACTEUR DE TEMPERATURE ANISOTROPE

Les mesures obtenues en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (I.Q.N.S) (24) ont montré que la fréquence de rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire ($C - F$ ou $C = 0$) est plus grande à la température ambiante que celle correspondant à la réorientation de ces dipôles entre les axes [111] pour le fluoro-adamantane et entre les axes [001] pour l'adamantanone.

Nous avons donc essayé de poursuivre les affinements précédents en introduisant les deux facteurs de libration anisotropes $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ et $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ définis page 31 .

Avec un paramètre supplémentaire, l'amélioration de l'affinement du fluoro-adamantane a été très conséquente :

$$\begin{aligned} C_{10}H_{15}F, F m 3 m : R_w = 7.5 \%, \langle u_x^2 \rangle = (.062 \pm .001) \text{ \AA}^2, & \quad [13] \\ \langle \theta_{\parallel}^2 \rangle^{1/2} = (11.0 \pm .6)^\circ, \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} = (6.5 \pm .2)^\circ & \end{aligned}$$

Dans le cas de l'adamantanone, la diminution du facteur de reliabilité R_w a été insignifiante : $R_w = 12.3 \%$, et les deux amplitudes quadratiques moyennes de libration anisotropes $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ et $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ sont restées pratiquement identiques à $\langle \theta_i^2 \rangle$.

Il est donc possible de conclure que les librations sont anisotropes dans le fluoro-adamantane et isotropes dans l'adamantanone.

Les résultats précédents ayant montré que les librations de la molécule de $C_{10}H_{15}F$ autour de son axe d'ordre 3 ont une grande amplitude, nous avons alors essayé le modèle de rotation uniaxiale libre décrit à la page 33 .

L'affinement consécutif ayant été très mauvais : $R_w = 40 \%$, il est possible d'affirmer que la rotation uniaxiale de la molécule n'est pas libre, mais fortement empêchée.

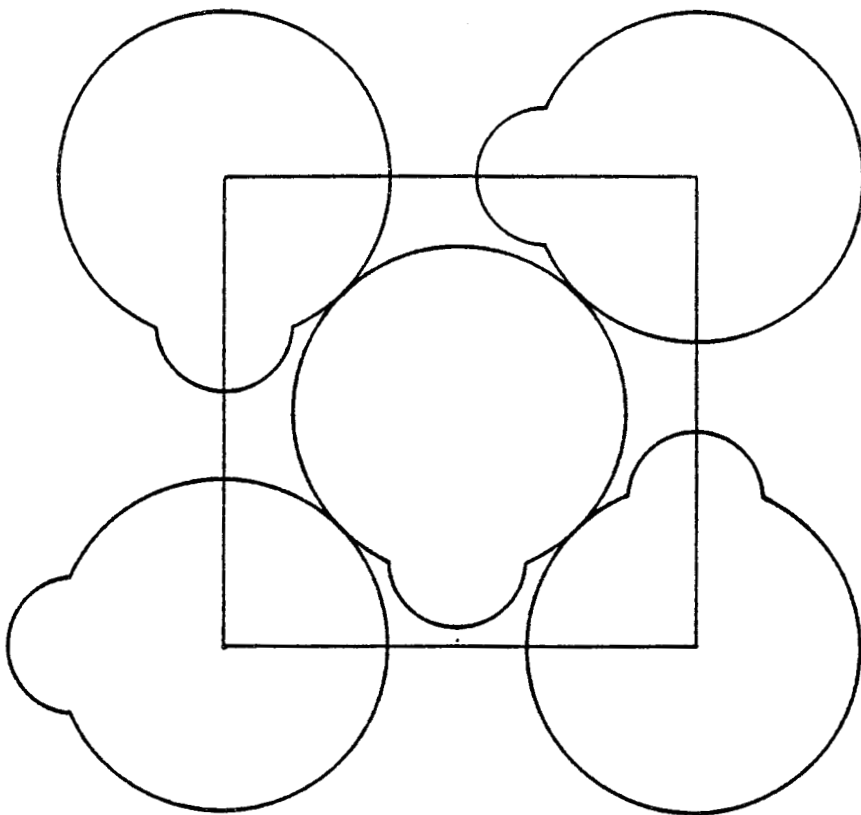


Figure 15 : Un exemple d'arrangement moléculaire dans le plan (001). Les molécules d'adamantanone sont représentées par leur enveloppe de Van der Waals.

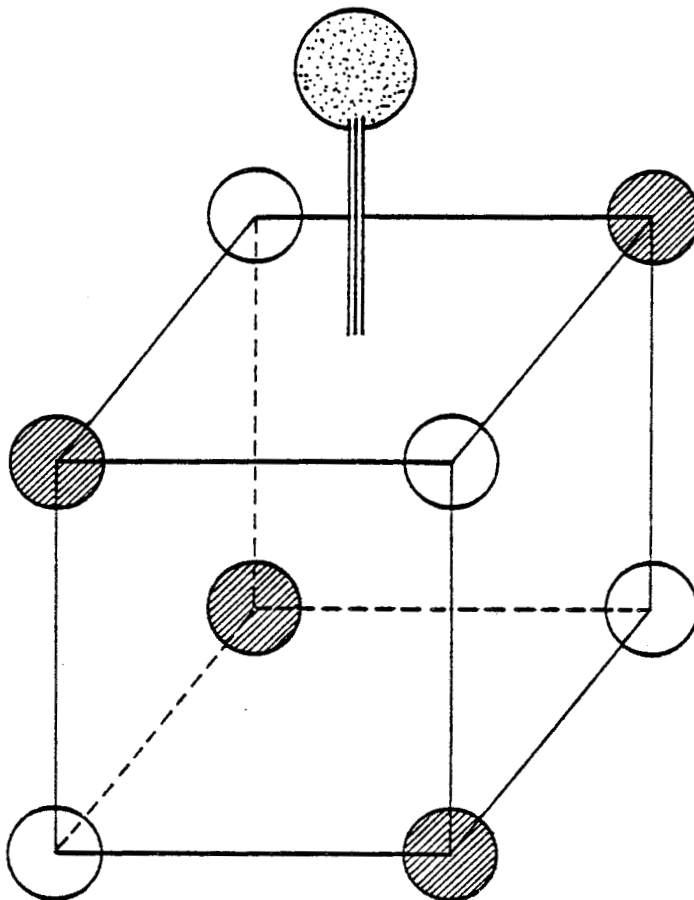


Figure 16 : Les deux molécules d'adamantanone correspondant à la liaison C = O fixée sur l'axe [001] du cristal, sont représentées par l'oxygène commun et par les 4 carbones tertiaires de chaque molécule.

BUS
LILLE

Cette rotation empêchée est justifiée par le fait que l'amplitude des librations autour de l'axe d'ordre 3 de la molécule : 11° , est nettement inférieure à l'angle de rotation (120°) autour de ce même axe, permettant à la molécule de passer d'une position d'équilibre à une autre.

III) CONCLUSION

A la température ambiante, les structures du fluoro-adamantane : $1C_{10}H_{15}F$ et de l'adamantanone $2C_{10}H_{14}O$ sont toutes deux désordonnées, et les groupes spatiaux sont identiques : $Fm\bar{3}m$.

Le squelette formé par les 10 carbones des molécules de ces composés occupe les mêmes positions par rapport au réseau cristallin que dans l'adamantane : les 4 carbones tertiaires suivant les axes [111] et les 6 carbones secondaires suivant les axes [001].

Les moments dipolaires $\vec{\mu}$ du fluoro-adamantane et de l'adamantanone (alignés suivant C - F et C = O) occupent respectivement 8 ou 6 positions d'équilibre suivant les axes [111] ou [001] du cristal.

Lorsque le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est fixé, les positions d'équilibre des molécules de $C_{10}H_{15}F$ et de $C_{10}H_{14}O$ se déduisent les unes des autres par des rotations autour de $\vec{\mu}$ respectivement de 120° (1 position d'équilibre pour $C_{10}H_{15}F$) et de 90° (2 positions d'équilibre pour $C_{10}H_{14}O$). L'encombrement similaire des molécules de fluoro-adamantane et d'adamantanone est certainement la raison prépondérante de l'identité des paramètres de la maille cubique a , des positions des carbones dans le réseau cristallin et des amplitudes quadratiques moyennes isotropes de translation et de libration $\langle u_x^2 \rangle$ et $\langle \theta_i^2 \rangle$.

Pour chacun de ces deux composés, nous avons obtenu un accord satisfaisant avec les 106 réflexions de Bragg indépendantes mesurées, puisqu'en utilisant seulement 3 paramètres nous avons obtenu $R_w = 10.2\%$ ($C_{10}H_{15}F$) et $R_w = 12.5\%$ ($C_{10}H_{14}O$).

L'effet du couplage translation - rotation sur les facteurs de structure observés dont nous n'avons pas tenu compte, est donc certainement très faible, ceci pour trois raisons :

atome	notation de Wyckoff	coordonnées en Å	probabilité d'occupation
F _T	f	1.674, 1.674, 1.674	1/8
C _T	f	.878, .878, .878	1/2
C _S	e	1.77, 0, 0	1
H _T	f	1.501, 1.501, 1.501	3/8
H _S	k	.623, .623, 2.393	1/2

Tableau 4 : Positions d'équilibre des atomes de fluoro-adamantane

atome	notation de Wyckoff	coordonnées en Å	probabilité d'occupation
O _S	e	3.01, 0, 0	1/6
C _T	f	.878, .878, .878	1/2
C _S	e	1.77, 0, 0	1
H _T	f	1.501, 1.501, 1.501	1/2
H _S	k	.623, .623, 2.393	5/12

Tableau 5 : Positions d'équilibre des atomes d'adamantanone



* l'encombrement stérique intervenant lors des réorientations est surtout lié au fluor et à l'oxygène, mais ces deux atomes ont un faible volume.

* l'excentrement e_{CT} entre les centres de gravité des molécules moyennes et individuelles et du même ordre de grandeur que $\sqrt{\langle u_x^2 \rangle}$.

* les amplitudes des mouvements thermiques de translation et de libration de ces deux composés sont faibles pour des cristaux plastiques.

CHAPITRE IV.C

STRUCTURES DES CYANO ET CHLORO-ADAMANTANE $C_{10}H_{15}CN$ ET $C_{10}H_{15}Cl$

L'étude des extinctions systématiques a montré que les systèmes cristallins de ces deux composés sont tous deux cubiques faces centrées (f.c.c), $Z = 4$, avec $a = 9.813 (3) \text{ \AA}$ pour $C_{10}H_{15}CN$ et $a = 9.974 (7) \text{ \AA}$ pour $C_{10}H_{15}Cl$.

Pour chacun de ces adamantanes substitués nous avons obtenu 112 réflexions de Bragg indépendantes, dont seules 42 pour $C_{10}H_{15}CN$ et 24 pour $C_{10}H_{15}Cl$ correspondent à $F_0/\sigma \geq 3$.

Le système d'axes moléculaires utilisé est celui défini page 34, dans lequel les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} ainsi que les moments dipolaires $\vec{\mu}$ ($C - C \equiv N$ ou $C - Cl$) sont alignés suivant [111].

I) POSITIONS D'EQUILIBRE

Les molécules ont d'abord été positionnées de façon "classique", comme dans l'adamantane, c'est à dire avec les six carbones secondaires suivant les axes [001] du cristal ($\alpha = \beta = \gamma = 0$), mais les affinements correspondants effectués avec un facteur de température isotrope ont toujours été très mauvais ($R_w \geq 65 \%$).

Afin de trouver les positions d'équilibre, un affinement a alors été effectué avec sept paramètres : un facteur d'échelle, deux facteurs de Debye-Waller isotropes : $\langle u_x^2 \rangle$ et $\langle \theta_i^2 \rangle$, trois angles d'Euler α , β , γ et le paramètre d'excentrement e .

Dans ces deux composés, quelque soit le groupe d'espace, la reliabilité R_w minimum a toujours été obtenue pour des valeurs très proches de $\alpha_0 = 45^\circ$, $\beta_0 = -54.74^\circ$, $\gamma_0 = -45^\circ$ et $e = e_{CT}$.

De même que dans le cas de l'adamantanone et du fluoro-adamantane, l'origine du réseau cristallin 0 est donc située au centre de gravité O_{CT} des quatre carbones tertiaires des molécules de $C_{10}H_{15}CN$ et de $C_{10}H_{15}Cl$: figure (17).

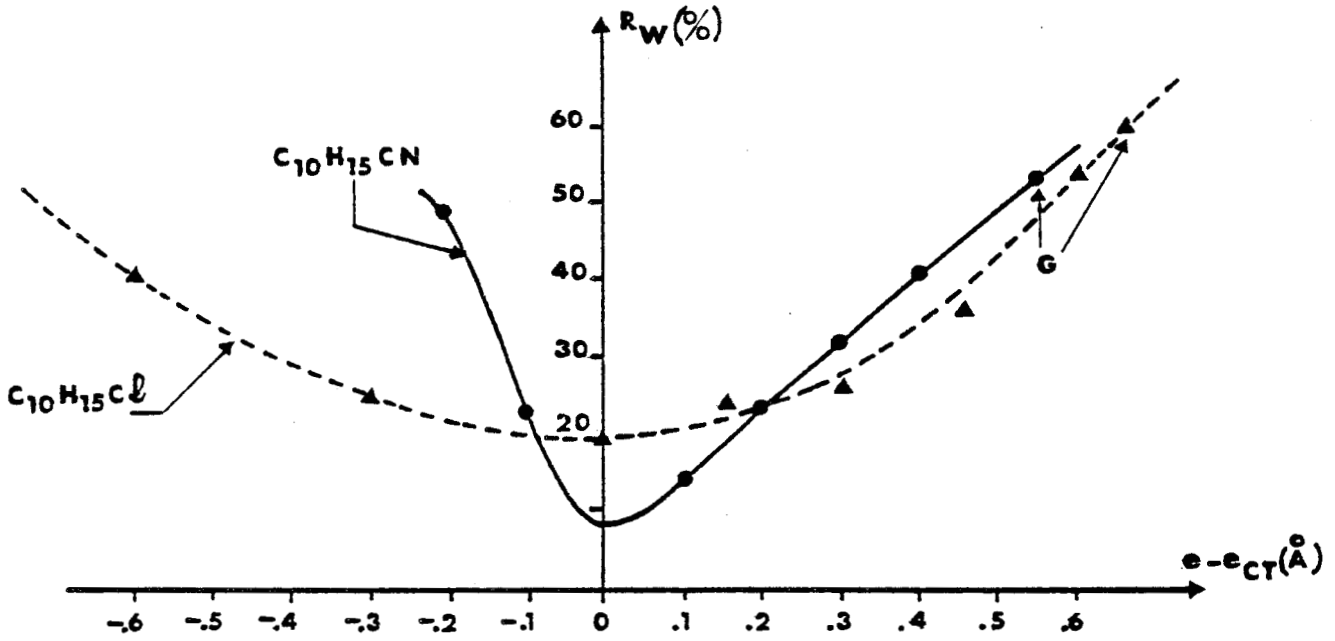
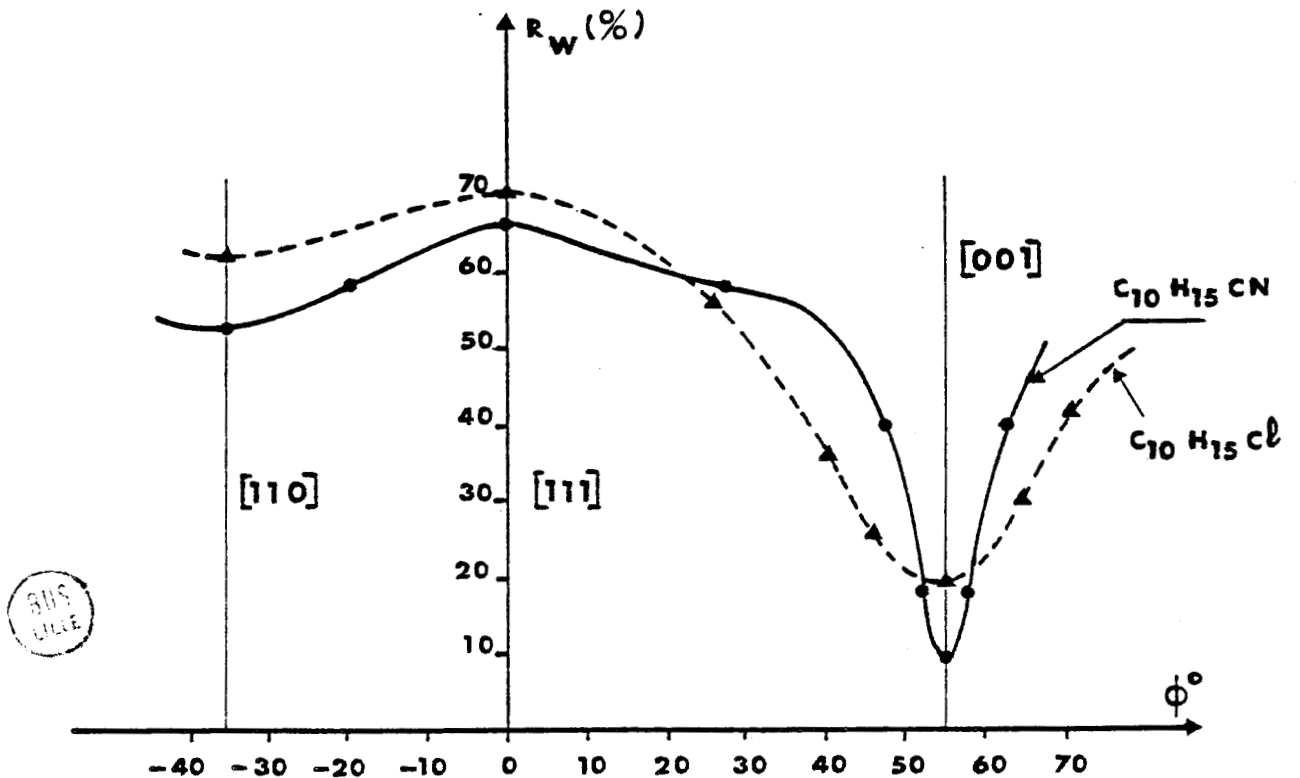


Figure 17 : Valeur minimum de R_w en fonction de l'excentrement $e - e_{CT}$. Cette figure est à relier aux valeurs de $\langle u_x^2 \rangle^{1/2}$: .26 Å pour $C_{10}H_{15}CN$ et .37 Å pour $C_{10}H_{15}Cl$.

Figure 18 : Valeur minimum de R_w en fonction de la position des dipoles, obtenue par rotation des axes moléculaires autour de $[1\bar{1}0]$. Cette figure est à relier aux valeurs de $\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2}$: 2.8° pour $C_{10}H_{15}CN$ et 7.6° pour $C_{10}H_{15}Cl$.



Les valeurs α_0 , β_0 , γ_0 correspondent à une rotation de 54.74° du trièdre moléculaire autour des axes $[1\bar{1}0]$ du cristal amenant les axes dipolaires (C - C \equiv N ou C - Cl) le long de la direction $[001]$.

Pour cette position spéciale, le groupe facteur $m\bar{3}m$ correspond à 24 positions d'équilibre distinctes (tableau 6), et les groupes $\bar{4}3m$ et 432 aux 12 mêmes.

L'affinement a été effectué avec les 3 paramètres disponibles (α , β , γ et e étant fixés aux valeurs précédentes α_0 , β_0 , γ_0 et e_{CT}) et a donné les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN} \\ \hline \text{F } m\bar{3}m, R_w = 9.9\%, \langle u^2_x \rangle = (.067 \pm .009) \text{ \AA}^2, \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (3.0 \pm .2)^\circ \\ \text{F } \bar{4}3m, R_w = 11.8\%, \langle u^2_x \rangle = (.073 \pm .009) \text{ \AA}^2, \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (3.0 \pm .2)^\circ \end{array} \quad [14]$$

$$\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl} \\ \hline \text{F } m\bar{3}m, R_w = 25.7\%, \langle u^2_x \rangle = (.124 \pm .012) \text{ \AA}^2, \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (7.7 \pm .5)^\circ \\ \text{F } \bar{4}3m, R_w = 27.1\%, \langle u^2_x \rangle = (.135 \pm .013) \text{ \AA}^2, \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (7.8 \pm .5)^\circ \end{array} \quad [15]$$

Quand on laisse α , β et γ libre de varier autour de cette position spéciale (α_0 , β_0 , γ_0), les valeurs minimum de R_w correspondent dans le groupe $Fm\bar{3}m$ à :

$$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN} : R_w = 8.2\%, \alpha = (52.8 \pm 1.6)^\circ, \beta = (-56.0 \pm .7)^\circ, \gamma = (-44.3 \pm 1.0)^\circ \quad [16]$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl} : R_w = 23\%, \alpha = (53 \pm 3)^\circ, \beta = (-55 \pm 2)^\circ, \gamma = (-45 \pm 2)^\circ$$

Ces valeurs de α , β , γ correspondent à des molécules ayant leur axe dipolaire C - C \equiv N à 1.4° et C - Cl à 2° des axes d'ordre 4 du cristal. Cependant ces résultats n'ont pas grande signification physique : la diminution de R_w est obtenue artificiellement par l'introduction de trois nouveaux paramètres (α , β , γ).

Nous avons fait des tests sur la sensibilité de la détermination des positions d'équilibre.

Sur la figure 18, nous avons représenté pour le groupe $Fm\bar{3}m$, la valeur minimum de R_w , en fonction de ϕ l'angle de rotation des axes moléculaires autour de l'axe $[1\bar{1}0]$. L'axe dipolaire (C - C \equiv N ou C - Cl) est aligné suivant les axes $[110]$, $[111]$ et $[001]$ respectivement pour $\phi = -35^\circ$, 0° et 55° .

atomes	C _T	C _T	C _T	C _T	C _S	C _S	C _S	C _S	C _S	C _S	H _T	C _{NT}	Cl
x (Å)	0	- 1.01	- .37	1.38	1.39	- 1.39	- .37	.37	- 1.02	1.02	0	0	0
y (Å)	0	- 1.01	1.38	- .37	- .37	.37	1.39	- 1.39	- 1.02	1.02	0	0	0
z (Å)	1.52	- .51	- .51	- .51	1.02	- 1.02	1.02	- 1.02	1.02	- 1.02	4.12	2.96	3.29

atomes	H _T	H _T	H _T	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S	H _S
x (Å)	- 1.73	- .64	2.37	1.63	2.12	- 2.40	- 1.35	- 1.41	.40	.65	.36	- .71	- 2.03	1.76	.98
y (Å)	- 1.73	2.37	- .64	- 1.41	.40	.65	.36	1.63	2.12	- 2.40	- 1.35	- 2.03	- .71	1.76	.98
z (Å)	- .87	- .87	- .87	1.36	1.36	- .60	- 2.14	1.36	1.36	- .60	- 2.14	1.36	1.36	- .60	- 2.14

Tableau 6 : Coordonnées atomiques d'une molécule de chloro ou de cyano-adamantane dont le moment dipolaire est sur [001]. Les autres molécules sont obtenues par des rotations de 30°, 60°, 90° autour de [001] suivies d'une inversion par rapport à l'origine puis d'une permutation sur les X, Y, Z.

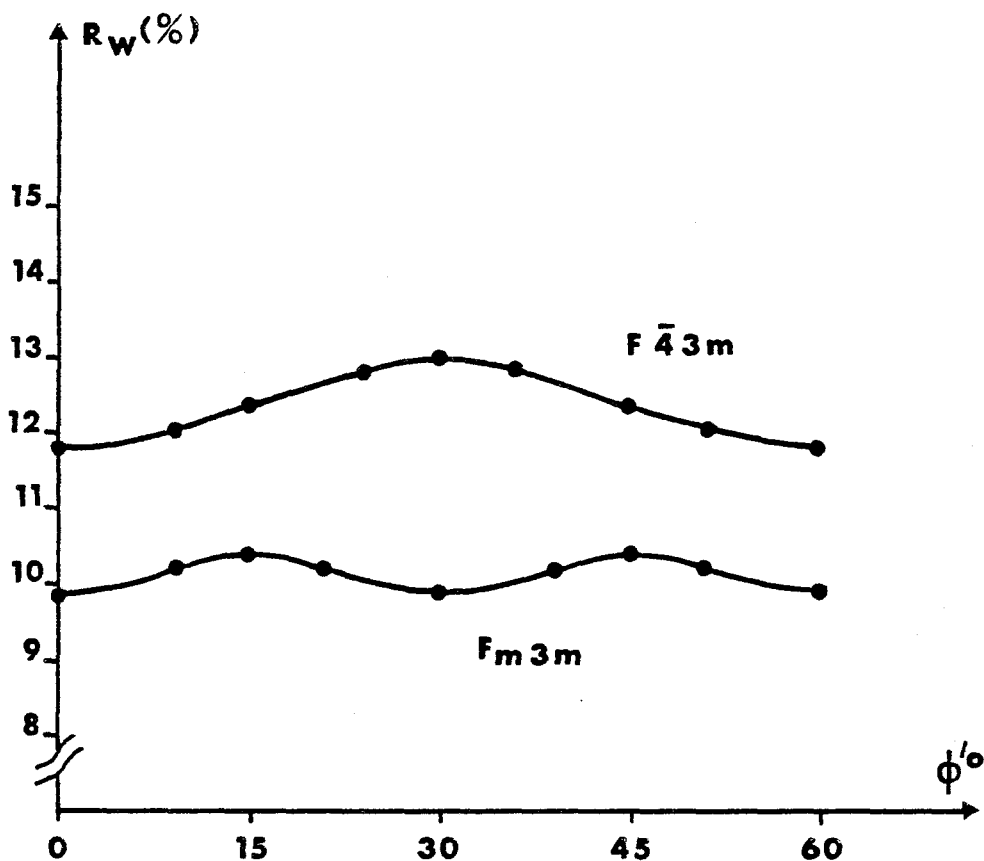


Figure 19 : Valeur minimum de R_w en fonction de ϕ' (rotation de la molécule autour ^wde son axe C - C \equiv N) pour les groupes d'espace $Fm3m$ et $F\bar{4}3m$.

La valeur minimum de R_w en fonction de ϕ' l'angle de rotation de la molécule autour de l'axe d'ordre 4 du cristal sur lequel est localisé l'axe dipolaire est représentée figure 19 pour le cyano-adamantane (les courbes pour $C_{10}H_{15}Cl$ sont similaires).

Le peu d'influence sur R_w de la rotation ϕ' , indique que la molécule est faiblement localisée autour de son axe dipolaire.

L'examen des figures (17) et (18) ainsi que les résultats précédents ([14], [15]) obtenus avec un facteur de température isotrope, permettent de tirer les premières conclusions suivantes :

* les molécules de cyano et de chloro-adamantane ont les mêmes positions d'équilibre par rapport au réseau cristallin.

* l'amplitude quadratique moyenne isotrope de translation $\langle u_x^2 \rangle$ des molécules de chloro-adamantane est nettement supérieure à celle des molécules de cyano-adamantane. Cette différence d'amplitude de translation est visible sur les formes différentes des courbes de la figure 17 : la valeur la plus faible de $\langle u_x^2 \rangle$ correspond à la courbe la plus aigue donc aux molécules les plus localisées.

* l'examen de la figure (18) met en évidence la plus grande localisation du moment dipolaire du cyano-adamantane sur les axes [001] par rapport à celle correspondant au chloro-adamantane.

II) FACTEURS DE TEMPERATURE ANISOTROPES

Les amplitudes isotropes de libration $\langle \theta_i^2 \rangle$ faibles pour des cristaux plastiques, surtout celle du cyano-adamantane : $(3^\circ)^2$, ainsi que les résultats représentés sur les figures (18) et (19), nous ont conduit à émettre l'hypothèse que les librations moléculaires ne sont pas isotropes et que les réorientations des axes dipolaires sont plus rares que les rotations moléculaires autour de cet axe.

Cette hypothèse a été confirmée (surtout pour le cyano-adamantane) par les résultats obtenus en relaxation diélectrique (chapitre VII) en résonance magnétique nucléaire (chapitres X et XII) et en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (24).

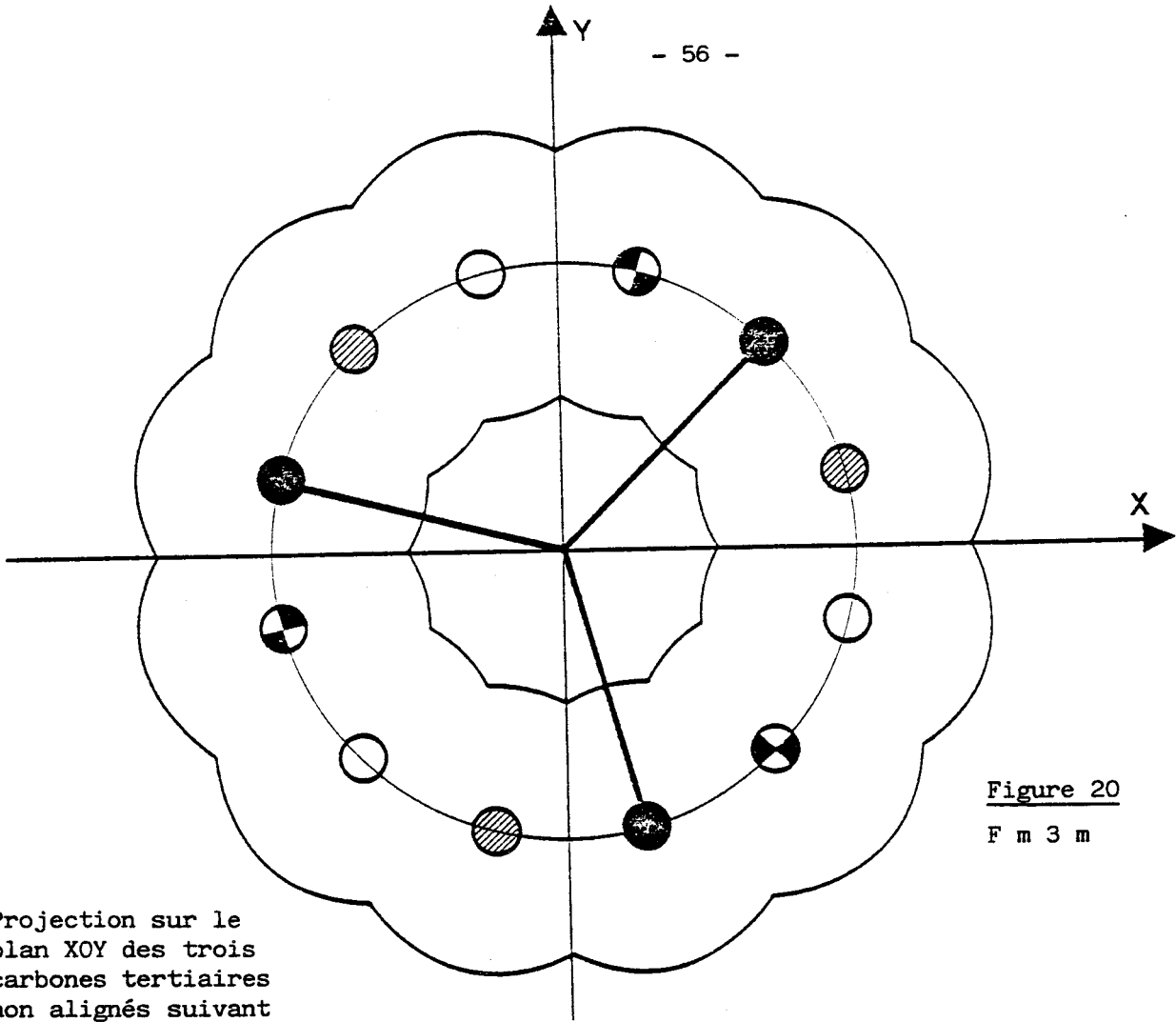


Figure 20
F m 3 m

Projection sur le plan XOY des trois carbones tertiaires non alignés suivant l'axe d'ordre 3 moléculaire, lorsque le dipole est fixé suivant [001]

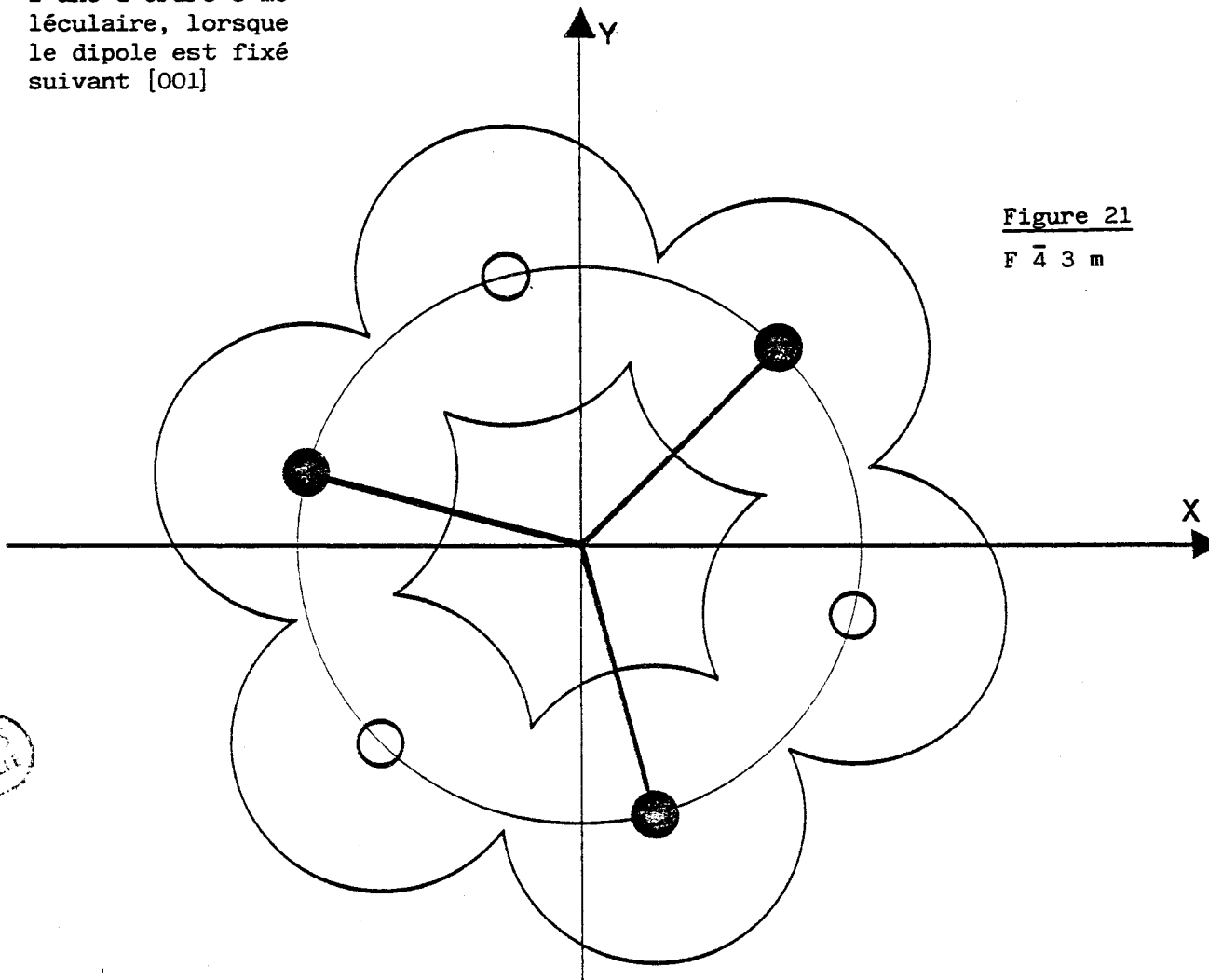


Figure 21
F $\bar{4}$ 3 m

SNS
ULB

Nous avons alors effectué un affinement en utilisant le facteur de Debye-Waller de libration anisotrope défini page 31 (avec les valeurs précédentes α_0 , β_0 , γ_0 et e_{CT}) et nous avons obtenu avec le groupe spatial F m 3 m :

$$\begin{aligned} \underline{C_{10}H_{15}CN} : R_w = 7.9 \%, < u^2_x > = (-.069 \pm .002) \text{ \AA}^2, < \theta^2_{\parallel} >^{1/2} = (9.6 \pm 1.5)^\circ, \\ < \theta^2_{\perp} >^{1/2} = (2.8 \pm .2)^\circ \end{aligned} \quad [17]$$

$$\begin{aligned} \underline{C_{10}H_{15}Cl} : R_w = 20.3 \%, < u^2_x > = (.136 \pm .009) \text{ \AA}^2, < \theta^2_{\parallel} >^{1/2} = (31 \pm 2)^\circ, \\ < \theta^2_{\perp} >^{1/2} = (7.6 \pm .3)^\circ \end{aligned}$$

La diminution importante du facteur de reliabilité R_w , et la valeur de $< \theta^2_{\parallel} >$ beaucoup plus grand que celle de $< \theta^2_{\perp} >$ sont des confirmations de l'existence de librations préférentielles.

Nous avons ensuite essayé d'améliorer l'affinement du chloro-adamantane qui était loin d'être satisfaisant, en introduisant un Debye-Waller de translation anisotrope (page 31), mais la diminution de R_w n'a pas été vraiment significative :

$$\begin{aligned} \underline{C_{10}H_{15}Cl} : F m 3 m, R_w = 18.1 \%, < u^2_{\parallel} > = (.167 \pm .014) \text{ \AA}^2, \\ < u^2_{\perp} > = (.105 \pm .011) \text{ \AA}^2, < \theta^2_{\parallel} >^{1/2} = (28 \pm 2)^\circ, \\ < \theta^2_{\perp} >^{1/2} = (8.1 \pm .3)^\circ \end{aligned} \quad [18]$$

III) ROTATION UNIAXIALE LIBRE

Nous avons montré que les atomes d'azote et de chlore sont localisés suivant les axes [001] du cristal. Pour un axe dipolaire fixé sur un axe d'ordre 4 particulier du cristal, ceci correspond à 4 positions d'équilibre distinctes si le groupe d'espace est F m 3 m et à deux positions s'il est F $\bar{4}$ 3 m.

Les figures (20) et (21) montrent, pour un moment dipolaire fixé suivant l'axe [001], une projection des trois autres carbones tertiaires sur le plan XOY.

Sur ces deux figures les trois carbones correspondant à une même position d'équilibre sont représentés par le même symbole. Leur taille n'est seulement que 0.4 fois celle correspondant au rayon de Van der Waals.

On peut noter que le passage d'une position d'équilibre à une autre nécessite une rotation autour du moment dipolaire de 60° pour le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ et de 30° pour celui $Fm\bar{3}m$.

Les valeurs importantes de $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle$ ainsi que le recouvrement des volumes occupés par les carbones de deux positions voisines (figure 20) montrent clairement que la notion de position d'équilibre est peu significative pour ce mouvement de rotation de la molécule autour de son axe dipolaire, et qu'il est possible d'utiliser le modèle de libre rotation uniaxiale décrit à la page 33.

Les affinements effectués avec ce modèle, qui n'est par raison de symétrie compatible qu'avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$, ont donné les résultats suivants :

$$\underline{C_{10}H_{15}CN} : R_w = 8.1 \%, \langle u_x^2 \rangle = (.063 \pm .002) \text{ \AA}^2, \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} = (3.5 \pm .2)^{\circ} \quad [19]$$

$$\underline{C_{10}H_{15}Cl} : R_w = 22 \%, \langle u_{\parallel}^2 \rangle = (.153 \pm .021) \text{ \AA}^2, \langle u_{\perp}^2 \rangle = (.087 \pm .015) \text{ \AA}^2, \\ \langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} = (8.6 \pm .4)^{\circ}$$

Le fait que le facteur de reliabilité R_w reste pour ces deux composés pratiquement identique à ce qu'il était avec les modèles précédents est un argument sérieux en faveur d'une faible localisation des molécules autour de leur axe d'ordre 3.

IV) DISCUSSION

L'accord obtenu avec les 112 taches de Bragg indépendantes mesurées a été excellent ($R_w = 8.1 \%$) dans le cas du cyano-adamantane (96) (trois paramètres), alors qu'il n'a été que médiocre ($R_w = 18.1 \%$) dans le cas du chloro-adamantane (cinq paramètres).

Ces deux cristaux plastiques ont le même groupe spatial, les mêmes positions d'équilibre, et les molécules ainsi que les paramètres cristallins sont très similaires.

Seul le couplage translation - rotation permet d'expliquer la différence de la qualité des résultats obtenus dans ces deux composés.

SCHOMAKER et TRUEBLOOD ont montré en 1968 (17) que si le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (centré) et si les mouvements thermiques de translation et de libration sont harmoniques, le couplage translation - rotation ne modifie pas les facteurs de structure expérimentaux F_0 .

Cependant dans le cas des cristaux à désordre orientationnel, l'ordre dont il faut tenir compte étant l'ordre local (non nécessairement centré), le couplage translation - rotation intervient de façon plus ou moins importante sur les F_0 .

L'effet de ce couplage sur les F_0 est faible dans $C_{10}H_{15}CN$ et important dans $C_{10}H_{15}Cl$ pour les deux raisons suivantes :

• * les amplitudes quadratiques moyennes de translation et de libration sont nettement plus importantes dans le second composé que dans le premier.

• * les molécules peuvent effectuer deux types de mouvements différents :

i) une rotation uniaxiale pratiquement libre autour des axes dipolaires qui n'entraîne a priori aucun couplage translation - rotation puisqu'aucun encombrement stérique intervient et puisque le vecteur excentrement est alors fixe.

ii) une réorientation des dipôles (donc des vecteurs excentrement) entre les différents axes d'ordre 4 du cristal. Dans ces deux composés l'excentrement étant nettement supérieur à l'amplitude des translations ($e_{CT} > \sqrt{\langle u_x^2 \rangle}$) cette réorientation ne peut intervenir que par une très importante distorsion locale du réseau. On constate que l'effet sur les F_0 du couplage translation - rotation croît en même temps que l'ordre de grandeur de la fréquence de réorientation à 300°K de ces dipôles : 10^5 Hz pour $C_{10}H_{15}CN$ et 10^{10} Hz pour $C_{10}H_{15}Cl$.

L'affinement du chloro-adamantane étant loin d'être parfait, les valeurs finales des facteurs de Debye-Waller anisotropes méritent un examen critique :

Le terme $\langle e_{\parallel}^2 \rangle$ est certainement très surévalué, sa valeur réelle devant être approximativement égale à celle du cyano-adamantane $(10^\circ)^2$, puisque les positions d'équilibre et les moments d'inertie principaux des molécules ainsi que les fréquences de rotation uniaxiale sont à peu près identiques dans ces deux composés.

Deux affinements [18] et [19] ayant confirmé les valeurs différentes de $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ et $\langle u_{\perp}^2 \rangle$, il est très probable que l'amplitude des translations suivant l'axe dipolaire est supérieure à celle perpendiculairement à cet axe. Cette anisotropie des mouvements thermiques de translation est certainement liée à celle importante du tenseur d'inertie des molécules.

CHAPITRE V

ANALYSE DE LA STRUCTURE DES CRISTAUX PLASTIQUES
A L'AIDE DE FONCTIONS ADAPTEES À LA SYMETRIE.

I) ETUDE GENERALE

Nous utilisons une méthode générale d'étude des structures décrite par SEYMOUR et PRYOR en 1970 (29) et par PRESS et HÜLLER en 1973 (3) (dont nous reprenons la notation). Cette méthode a été réanalysée depuis par YVINEC en 1977 (30).

Selon ces auteurs, si le couplage entre les mouvements de translation et de rotation est négligé, le facteur de structure calculé $F_c(\vec{X})$ peut s'écrire comme le produit de deux termes : le premier correspondant aux translations et le second aux rotations de la molécule par rapport au centre de masse 0 de la molécule moyenne.

Le second terme (facteur de forme rotationnel) pour une molécule dont les atomes sont disposés sur s couches centrées en 0 avec n_μ atomes équivalents sur la $\mu^{\text{ième}}$ couche, peut s'écrire en diffraction des rayons X de la façon suivante :

$$F^{\text{rot}}(\vec{X}) = \sum_{\mu=1}^s n_\mu \cdot f_\mu(X) \int_{\text{maille}} C_\mu(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{X} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad [20]$$

\vec{X} est le vecteur de diffusion. $f_\mu(X)$ et $C_\mu(\vec{r})$ sont respectivement le facteur de diffusion atomique (en électrons) et la probabilité de position d'un atome de la $\mu^{\text{ième}}$ couche par rapport au réseau cristallin construit avec les centres de gravité des molécules moyennes. Il est important de préciser que deux atomes situés sur la même sphère centrée en 0 peuvent appartenir à deux couches différentes si ces atomes ne sont pas équivalents du point de vue de la symétrie moléculaire.

$C_\mu(\vec{r})$ peut être développée sur les fonctions $L_{\ell,m}$ adaptées à la symétrie du réseau moyen.

Si nous appelons $\Omega_{\vec{X}}$ et $\Omega_{\vec{r}}$ les angles polaires de \vec{X} et \vec{r} , par rapport au système défini par les axes cristallographiques standards, on peut alors écrire :

$$C_\mu(\vec{r}) = \frac{\delta(r - R_\mu)}{r^2} C_\mu(\theta, \varphi) = \frac{\delta(r - R_\mu)}{r^2} \sum_{\ell,m} C_{\ell,m}^\mu L_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}) \quad [21]$$

$$F^{\text{rot}}(\vec{X}) = 4\pi \sum_{\mu=1}^S n_{\mu} \cdot f_{\mu}(X) \sum_{\ell, m} i^{\ell} j_{\ell}(2\pi X R_{\mu}) C_{\ell, m}^{\mu} L_{\ell, m}(\Omega_{\vec{X}}) \quad [22]$$

j_{ℓ} est la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ , $C_{\mu}(\theta, \varphi)$ est la probabilité moyenne d'orientation dans le réseau cristallin d'un atome de la $\mu^{\text{ième}}$ couche, et δ est la fonction de Dirac.

R_{μ} est le rayon de la $\mu^{\text{ième}}$ couche par rapport au centre de masse de la molécule moyenne, qui est confondu avec l'origine du réseau cristallin.

Nous appelons $f(\omega)$ la probabilité qu'une molécule soit dans une orientation spécifiée par les angles d'Euler : $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ par rapport aux axes cristallins.

Si nous tenons compte des symétries du site et de la molécule, nous pouvons écrire :

$$f(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\ell, m, m'} (2\ell + 1) A_{mm'}^{\ell} R_{mm'}^{\ell}(\omega) \quad \text{avec} \quad A_{11}^0 = R_{11}^0(\omega) = 1 \quad [23]$$

$R_{mm'}^{\ell}(\omega)$ est une fonction rotateur d'ordre ℓ qui permet de passer de la symétrie de la molécule à celle du réseau (annexe B).

Si $b_{\mu}(\vec{r}')$ est la probabilité de position des atomes de la $\mu^{\text{ième}}$ couche par rapport à un système de coordonnées (repéré avec des primes) fixé dans la molécule :

$$\begin{aligned} b_{\mu}(\vec{r}') &= \delta(r' - R_{\mu})/r'^2 b_{\mu}(\theta', \varphi') \\ &= \delta(r' - R_{\mu})/r'^2 \sum_{\ell', m'} B_{\ell', m'}^{\mu} M_{\ell', m'}(\Omega_{\vec{r}'}) \end{aligned} \quad [24]$$

Les fonctions $M_{\ell', m'}(\Omega_{\vec{r}'})$ sont celles adaptées à la symétrie moléculaire exprimée dans ce système primé.

Le système d'axes orthonormés moléculaire (primé) est toujours choisi tel que l'axe de plus haute symétrie de la molécule soit suivant OZ' .

C'est ainsi que lorsque la symétrie moléculaire est T_d , O ou O_h , les axes OX' , OY' et OZ' correspondent aux trois axes d'ordre 4 de la molécule.

Lorsque cette symétrie est C_{3v} l'axe d'ordre 3 moléculaire est suivant OZ' , et les autres axes sont choisis de façon que $X'OZ'$ soit un des trois miroirs de la molécule.

Les positions des atomes de cette molécule rigide, et, par conséquent les probabilités d'orientation $b_\mu (\theta', \varphi')$, sont connues dans ce système moléculaire.

$B_{\ell, m}^\mu$ qui est la valeur particulière de $M_{\ell, m}^\mu (\Omega_{\vec{r}'})$ correspondant aux angles polaires d'un atome de la μ ième couche par rapport aux axes moléculaires peut donc être calculée.

Comme $C_\mu (\vec{r}) = \int f(\omega) b_\mu (\vec{r}') d\omega$ [25], PRESS et HÜLLER (3) ont montré que :

$$C_{\ell, m}^\mu = \sum_{m'} A_{mm'}^\ell B_{\ell, m'}^\mu \quad [26]$$

La probabilité moyenne d'orientation des atomes de la μ ième sphère peut donc s'écrire :

$$C_\mu (\theta, \varphi) = \sum_{\ell, m, m'} A_{mm'}^\ell B_{\ell, m'}^\mu L_{\ell, m} (\theta, \varphi) \quad [27]$$

Nous obtenons donc :

$$F^{\text{rot}} (\vec{X}) = \sum_{\ell, m, m'} i^\ell A_{mm'}^\ell T_{m'}^\ell (X) L_{\ell, m} (\Omega_{\vec{X}}) = R [F^{\text{rot}} (\vec{X})] + i I [F^{\text{rot}} (\vec{X})] \quad [28]$$

$$\text{Avec } T_{m'}^\ell (X) = 4\pi \sum_{\mu=1}^S j_\ell (2\pi X R_\mu) B_{\ell, m'}^\mu n_\mu \cdot f_\mu (X) \quad [29]$$

Lorsque la rotation est isotrope libre, les intensités des raies correspondant à la même valeur de X doivent être égales ; ce qui dans le cas d'un réseau cristallin cubique donne les relations suivantes :

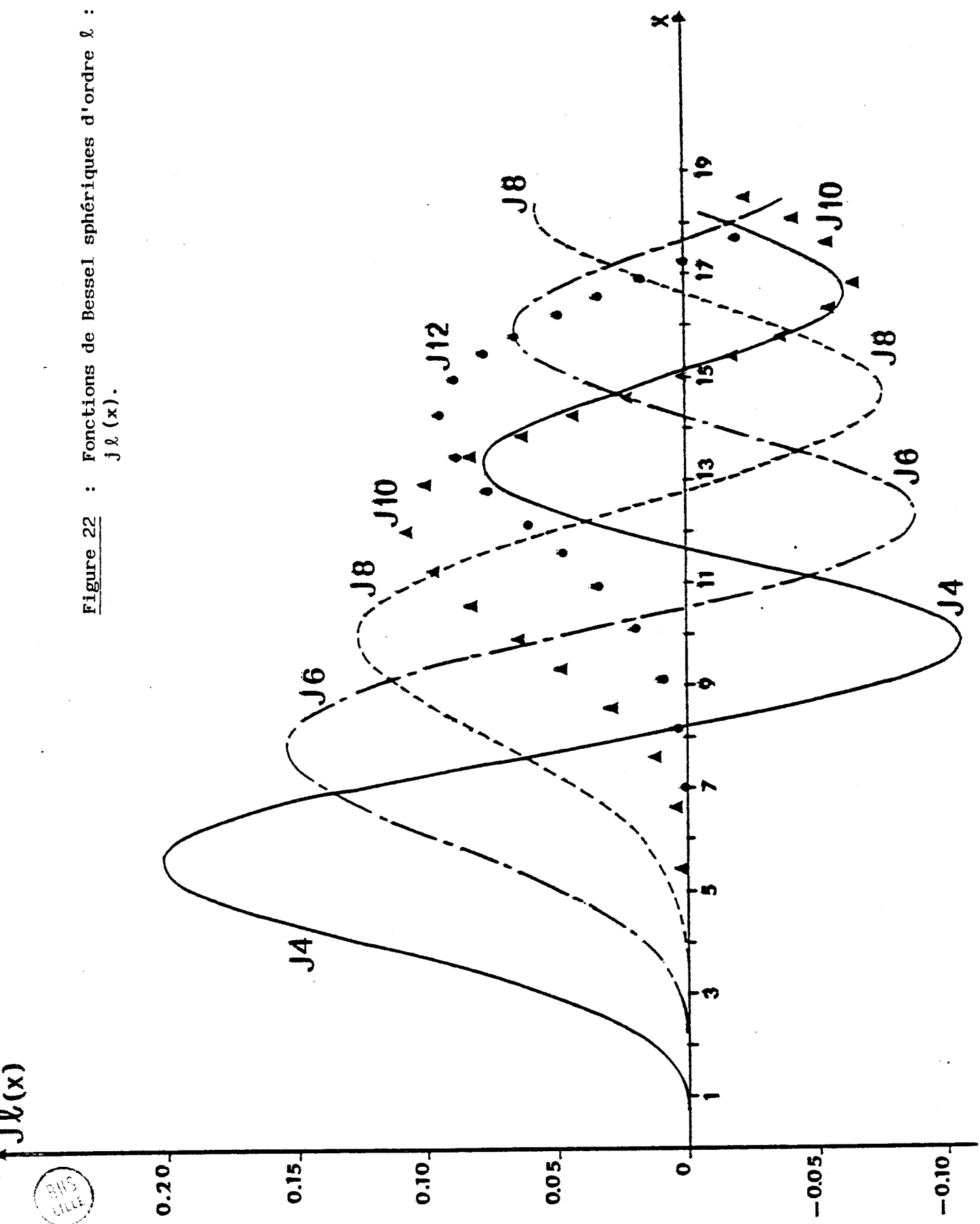
$$F_0 (3 3 3) = F_0 (1 1 5), F_0 (0 0 6) = F_0 (2 4 4), F_0 (1 5 5) = F_0 (1 1 7) \\ \text{et } F_0 (3 5 5) = F_0 (1 3 7).$$

Les équations [28] et [29] montrent que pour les atomes de la μ ième couche, les contributions à $F^{\text{rot}} (\vec{X})$ des fonctions d'ordre ℓ : $L_{\ell, m}$ dépendent du coefficient multiplicatif : $j_\ell (2\pi X R_\mu)$.

Le développement limité, pour X tendant vers zéro, des fonctions de Bessel sphériques d'ordre ℓ commence par le terme $(2\pi X R_\mu)^\ell / 1.3.5 \dots (2\ell + 1)$. Les réflexions de bas indices, qui correspondent à des valeurs faibles de X, sont dominées par la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro ($j_0 (x) = \sin x/x$), donc par $L_{0,1} = 1/\sqrt{4\pi}$ qui représente la rotation isotrope libre.

Les intensités des raies de bas indices sont donc pratiquement identiques, que le mouvement de rotation soit isotrope libre ou fortement empêché.

Figure 22 : Fonctions de Bessel sphériques d'ordre ℓ : $j_\ell(x)$.



Les variations par rapport à cette rotation isotrope libre ne sont donc visibles que sur les réflexions correspondant à des valeurs de X plus importantes. Plus les probabilités moyennes d'orientation $C_{\mu}(\theta, \varphi)$ sont localisées dans l'espace, plus il est nécessaire de faire intervenir des fonctions $L_{\ell, m}$ d'ordre élevé pour les décrire et plus parallèlement les réflexions de Bragg de hauts indices seront intenses (figure 22).

II) VALEURS DES A_{mm}^{ℓ} , CORRESPONDANT A UNE MOLECULE FIXE

L'analyse de la structure d'un cristal plastique est effectuée en affinant les paramètres A_{mm}^{ℓ} , afin de minimiser le facteur de reliabilité R_w . Ces termes A_{mm}^{ℓ} , variant beaucoup en valeur absolue et en signe, la procédure de moindres carrés de l'affinement diverge rapidement si les valeurs initiales et finales de ces paramètres ne sont pas suffisamment proches. Une façon simple d'éviter cette difficulté consiste à introduire au départ de l'affinement la valeur des termes A_{mm}^{ℓ} , correspondant aux positions d'équilibre trouvées dans une première approche du problème à l'aide d'un modèle de Frenkel.

En utilisant l'orthonormalisation des fonctions $L_{\ell, m}$, on peut montrer que la probabilité d'orientation $C(\theta, \varphi)$ d'une direction fixe par rapport au réseau cristallin (θ_1, φ_1 et angles polaires équivalents), peut se décrire comme suit :

$$C(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi_1) \delta(\cos \theta - \cos \theta_1) = \sum_{\ell, m} L_{\ell, m}^*(\theta_1, \varphi_1) L_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad [30]$$

Pour la même raison, la probabilité d'orientation $f(\omega)$ du trièdre moléculaire fixe par rapport au réseau cristallin (ω_1 et angles d'Euler équivalents) s'écrit :

$$f(\omega) = \delta(\alpha - \alpha_1) \delta(\cos \beta - \cos \beta_1) \delta(\gamma - \gamma_1) \\ = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\ell, m, m'} (2\ell + 1) R_{mm'}^{*\ell}(\omega_1) R_{mm'}^{\ell}(\omega) \quad [31]$$

Ces deux équations [30] et [31] correspondent respectivement ([27], [23]) aux relations suivantes :

$$L_{\ell,m}^* (\theta_1, \varphi_1) = \sum_{m'} A_{mm'}^{\ell} B_{\ell,m'}^{\mu} \quad [31'] \quad R_{mm'}^{*\ell} (\omega_1) = A_{mm'}^{\ell} \quad [31'']$$

L'indice μ dans [31'] est relatif à la direction dans le repère moléculaire qui est ensuite fixée en θ_1, φ_1 dans le réseau cristallin.

Quand les mêmes fonctions peuvent décrire les symétries du réseau et de la molécule ([B6]), la molécule fixe en $\omega_1 = (0, 0, 0)$ (et angles d'Euler équivalents) correspond à $A_{mm'}^{\ell} = \delta_{mm'}$.

Pour une molécule de symétrie C_{3V} , fixe en $\omega_1 = (0, 0, 0)$ par rapport à un réseau cristallin cubique, que le groupe d'espace soit centré ($Fm\bar{3}m$) ou non ($F\bar{4}3m$ ou $F432$), tous les termes $A_{mm'}^{\ell}$ sont nuls ($[B_{11}]$), excepté :

$$A_{m,4q+1}^{2p} = \sqrt{2 - \delta_{q,0}} S_{12q,m}^{2p} (L) \quad \text{avec } q = 0, 1, 2 \dots \quad [32]$$

Les termes $S_{12q,m}^{2p} (L)$ (définis dans l'annexe A) sont les coefficients du développement des fonctions $L_{\ell,m}$ sur les harmoniques sphériques normalisées.

III) RESEAU CRISTALLIN CUBIQUE

Si le réseau cristallin est cubique, les fonctions $L_{\ell,m}$ adaptées à sa symétrie sont les harmoniques cubiques (31).

Avec cette symétrie de réseau on peut montrer (32) qu'il est possible d'écrire les parties réelles et imaginaires du facteur de forme rotationnel sous la forme suivante :

$$R \left[F^{\text{rot}} (\vec{X}) \right] = T_1^0 / \sqrt{4\pi} + \sum_{m'} \sum_{p=2}^5 (-1)^p A_{1m'}^{2p} T_{m'}^{2p} (X) K_{2p,1} (\Omega_{\vec{X}}) + \sum_{m'} \sum_{m=1,2} A_{mm'}^{12} T_{m'}^{12} (X) K_{12,m} (\Omega_{\vec{X}}) + \dots \quad [33]$$

$$I \left[F^{\text{rot}} (\vec{X}) \right] = \sum_{m'} \sum_{p=1,3,4,5} (-1)^p A_{1m'}^{2p+1} T_{m'}^{2p+1} (X) K_{2p+1,1} (\Omega_{\vec{X}}) + \dots \quad [34]$$

Le groupe du site de la structure moyenne est centré ($m\bar{3}m$) si la partie imaginaire de $F(\vec{X})$ est nulle ; c'est à dire ([34]) seulement :

★ si la molécule est centrée : alors $T_m^{2p+1}(X) = 0$

★ ou si la probabilité moyenne d'orientation est centrée :
alors $A_{mm'}^{2p+1} = 0$.

Lorsque le groupe du site est 432, seul existe (jusqu'à l'ordre 12) l'harmonique cubique d'ordre impair $K_{9,1}$, ce qui simplifie l'équation [34].

Ces harmoniques cubiques "classiques" (Annexe A,I) suivant la relation $K_{\ell,m}(h_1, k_1, \ell_1) = (-1)^\ell K_{\ell,m}(\bar{k}_1, h_1, \ell_1)$ les équations [33] et [34]

nous permettent d'écrire $|F^{\text{rot}}(h_1, k_1, \ell_1)| = |F^{\text{rot}}(\bar{k}_1, h_1, \ell_1)|$.

Si l'on voulait décrire les groupes du site cubiques $m\ 3$ et $2\ 3$ qui n'ont pas d'axe d'ordre 4, il serait donc nécessaire d'utiliser d'autres harmoniques cubiques.

Le facteur de structure est égal au facteur de structure rotationnel multiplié par un facteur de Debye-Waller qui tient compte de la vibration du centre de masse et qui a la même symétrie que $F^{\text{rot}}(\vec{X})$, c'est à dire celle du réseau moyen :

$$F(\vec{X}) = \exp[-2\pi^2 X^2 \langle u_x^2 \rangle] F^{\text{rot}}(\vec{X}) \quad [35]$$

$\langle u_x^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$ est l'amplitude quadratique moyenne isotrope suivant n'importe quel axe des mouvements de translation de la molécule ([4]).

Comme on commence toujours par résoudre la structure en utilisant un modèle de Frenkel, il est important de savoir à priori dans quel cas la décomposition en fonctions adaptées aux symétries peut conduire à une description correcte de la structure.

Si l'on utilise un modèle de Frenkel dans lequel la molécule libre de façon isotrope (page 31) avec une probabilité d'orientation Gaussienne :

$C(\theta, \varphi)$, sa valeur maximum pour N positions d'équilibre vaut :

$$C_{\text{max}} = \left[2\pi N \langle \theta_i^2 \rangle \right]^{-1} \quad [36]$$

On peut calculer jusqu'à l'ordre 12 [30] la probabilité d'orientation maximum $C_{\text{max}}(\theta_1, \varphi_1)$ et l'amplitude des librations isotropes correspondante [36], pour (θ_1, φ_1) suivant les axes de symétrie du réseau cristallin cubique (tableau 7):

$$C_{\text{max}}(\theta_1, \varphi_1) = \sum_{\ell,m} |L_{\ell,m}(\theta_1, \varphi_1)|^2, \quad \langle \theta_i^2 \rangle = \left[2\pi N C_{\text{max}}(\theta_1, \varphi_1) \right]^{-1}$$

	[001]	[110]	[111] $\bar{4} 3 m$	[111] _{m 3 m}
C_{\max}	2.57	1.38	2.95	1.79
$\langle \theta_i^2 \rangle_{\min}^{1/2}$	5.8°	5.6°	4.7°	6.1°

Tableau 7

Les résultats de ce tableau (7) mettent en évidence le fait que les harmoniques cubiques (jusqu'à l'ordre 12) ne peuvent pas décrire correctement les cristaux plastiques effectuant des librations d'amplitude R.M.S. nettement plus faible que 6°.

IV) MOLECULES DE SYMETRIE C_{3V} DANS UN RESEAU CRISTALLIN CUBIQUE (97)

Les seules valeurs $B_{\ell, m'}^{\Delta}$, non nulles correspondant à l'axe moléculaire d'ordre trois (noté par la suite : Δ) sont celles dans lesquelles $m' = 1$ (Annexe A,II). :

$$B_{\ell, m'}^{\Delta} = \delta_{m', 1} \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \quad [37]$$

La probabilité moyenne d'orientation de l'axe (Δ) d'ordre 3 de la molécule, n'est donc fixée que par les seuls termes A_{m1}^{ℓ} :

$$C_{\Delta}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell, m} A_{m1}^{\ell} \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} K_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad [38]$$

Pour $\theta = \varphi = 0$, les seules harmoniques cubiques non nulles étant celles $K_{2p, 1}$, cette probabilité moyenne d'orientation de l'axe (Δ) a la même valeur le long des directions [001], que le groupe du site soit centré ($m 3 m$) ou non ($\bar{4} 3 m$ ou $4 3 2$) :

$$C_{\Delta}([001]) = \frac{1}{4\pi} + \sum_{p=2}^{\infty} A_{11}^{2p} \sqrt{\frac{4p + 1}{4\pi}} K_{2p, 1}([001]) \quad [39]$$

C'est pourquoi, si les "positions d'équilibre" de l'axe d'ordre 3 moléculaire (Δ) sont suivant les axes d'ordre 4 du cristal,

- ★ il sera très difficile de savoir si le groupe facteur est centré ou non.
- ★ les axes d'ordre 4 du cristal étant alors des axes d'ordre 12 ($m\ 3\ m$) ou 6 ($\bar{4}\ 3\ m$, $4\ 3\ 2$) pour la probabilité moyenne d'orientation de la molécule : $f(\alpha, 0, \gamma)$ ([B13]), il sera souvent utile de ne considérer que la libre rotation uniaxiale de la molécule.

Dans ce modèle de libre rotation uniaxiale, seuls les termes $A_{m\ 1}^{\ell}$ sont non nuls (Annexe A,II), les autres termes $A_{m'm}^{\ell}$, ($m' \neq 1$) déterminent la position moléculaire autour de cet axe Δ .

Lorsque l'on veut décrire la libre rotation uniaxiale d'une molécule rigide de symétrie quelconque autour d'un de ses axes, il suffit de placer cet axe selon OZ' dans le repère moléculaire et d'utiliser le même formalisme que pour la symétrie C_{3V} , la rotation uniaxiale libre autour de OZ' élimine tous les termes $T_{\ell, m'}$, exceptés ceux $T_{\ell, 1}$ qui correspondent aux harmoniques sphériques $Y_{\ell, 0}$; ce qui équivaut à annuler les termes $A_{m'm}^{\ell}$, ($m' \neq 1$).

L'orientation de l'axe moléculaire (Δ) fixe par rapport au réseau cristallin (θ_1, φ_1 et angles polaires équivalents) correspond à ([31'], [38]) :

$$A_{m\ 1}^{\ell}(\theta_1, \varphi_1) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell + 1}} K_{\ell, m}(\theta_1, \varphi_1) \quad [40]$$

Ces valeurs $A_{m\ 1}^{\ell}(\theta_1, \varphi_1)$ qui sont données dans le tableau 8 pour les trois directions cristallographiques [001], [110], [111] sont identiques à celles obtenues avec l'équation [31''].



θ_1, φ_1 \backslash ℓ, m	3,1	4,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,1	12,1	12,2
100	0	$\frac{\sqrt{21}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{33}}{8}$	0	$\frac{\sqrt{65}}{8\sqrt{6}}$.6955	0
110	0	$-\frac{\sqrt{21}}{24}$	$-\frac{13\sqrt{2}}{32}$	0	$\frac{9\sqrt{33}}{128}$	0	$\frac{-\sqrt{65}}{256\sqrt{6}}$	-.12837	-.5862
111	$\frac{\sqrt{5}}{3}$	$-\frac{\sqrt{21}}{9}$	$\frac{4\sqrt{2}}{9}$	$-\frac{\sqrt{91}}{9\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{33}}{27}$.518	$\frac{-16\sqrt{65}}{81\sqrt{6}}$.05485	-.4118

Tableau 8 : Valeurs $A_{m,1}^{\ell}$ correspondant à l'orientation de l'axe moléculaire d'ordre 3 (Δ) fixée par rapport au réseau cubique (θ_1, φ_1 et angles polaires équivalents). Ces valeurs de $A_{m,1}^{\ell}$ correspondent au groupe du site $\bar{4}3m$ ou $m\bar{3}m$ (ℓ pair).

CHAPITRE V.A.

STRUCTURE DE L'ADAMANTANE : C₁₀H₁₆

La symétrie de la molécule d'adamantane étant très élevée (Td), l'origine du réseau cristallin 0 est à priori confondue avec les centres de gravité des 4 carbones tertiaires O_{CT} et des molécules individuelles G. Par rapport à cette origine 0, la molécule est formée de 4 sphères concentriques (tableau 2) : 2 pour les carbones secondaires et tertiaires et 2 pour les hydrogènes.

Les fonctions adaptées à la symétrie du réseau (cubique) et celles adaptées à la symétrie de la molécule (Td) sont dans ce cas les harmoniques cubiques (Annexe A), et nous pouvons écrire :

$$|F_C(\vec{X})| = \exp(-2\pi^2 \langle u^2_x \rangle X^2) \sqrt{R^2 [F^{\text{rot}}(\vec{X})] + I^2 [F^{\text{rot}}(\vec{X})]} \quad [41]$$

Avec

$$I [F^{\text{rot}}(\vec{X})] = \sum_{p=1, 3, 4, 5} (-1)^p A_{11}^{2p+1} T_1^{2p+1}(X) K_{2p+1, 1}(\Omega_{\vec{X}}) + \dots \quad [42]$$

$$R [F^{\text{rot}}(\vec{X})] = T_1^0 / \sqrt{4\pi} + \sum_{p=2}^5 (-1)^p A_{11}^{2p} T_1^{2p}(X) K_{2p, 1}(\Omega_{\vec{X}}) + \sum_{m, m'=1}^2 A_{mm'}^{12} T_{m'}^{12}(X) K_{12, m}(\Omega_{\vec{X}}) + \dots \quad [43]$$

Pour chacune des quatre sphères atomiques précédentes de la molécule d'adamantane, nous avons calculé (Annexe A) les $B_{\ell, m}^u$; ce qui nous a donné les valeurs $T_{m'}^{\ell}(X)$.

Afin de trouver le groupe d'espace (Fm3m, F $\bar{4}$ 3m) un affinement a été effectué avec neuf paramètres : un facteur d'échelle, $\langle u^2_x \rangle$, A_{11}^3 , A_{11}^4 , A_{11}^6 , A_{11}^7 , A_{11}^8 , A_{11}^9 et A_{11}^{10} . Les valeurs des trois paramètres $A_{mm'}^{\ell}$, correspondant aux deux groupes d'espaces non centrés étant pratiquement nulles ($A_{11}^3 = .09 \pm .08$, $A_{11}^7 = .06 \pm .11$, $A_{11}^9 = .07 \pm .13$) il est possible d'affirmer que le groupe d'espace est Fm3m.

R_w (%)	R (%)	$\langle u^2_x \rangle \text{Å}^2$	$\langle \theta^2 \rangle$	A_{11}^4	A_{11}^6	A_{11}^8	A_{11}^{10}	A_{11}^{12}	A_{12}^{12}	A_{21}^{12}	A_{22}^{12}
61.3	55.9	.010		.534							
43.8	26.9	.036		.611	.468						
12.5	7.3	.043	11°4	.653	.551	.378					
10.3	6.4	.044 ± .004	8°6	.657 ± .012	.557 ± .009	.379 ± .010	.367 ± .061				
2.5	2.1	.046 ± .001	8°5	.653 ± .003	.565 ± .003	.393 ± .003	.256 ± .018	.082 ± .019	-.357 ± .098		.218 ± .026
2.4	2.1	.046 ± .001	8°4	.653 ± .003	.564 ± .002	.393 ± .003	.254 ± .018	.087 ± .020	-.337 ± .099	.022 ± .023	.390 ± .118

Tableau 9 : Résultats des affinements sur l'adamantane $C_{10}H_{16}$, $\langle \theta_i^2 \rangle$ est calculé en supposant des librations harmoniques isotropes.



Nous avons donc fixé à zéro les trois paramètres précédents A_{11}^{2p+1} (F m 3 m) dans les affinements ultérieurs dont les résultats sont résumés dans le tableau 9.

Dans le but d'améliorer l'affinement ($R_w = 10.3\%$) nous avons alors introduit le couplage translation - rotation dans l'analyse des intensités de Bragg en utilisant la méthode décrite par PRESS, GRIMM et HÜLLER (Annexe D).

Mais en dépit de quatre paramètres de couplage supplémentaires, la valeur résiduelle de R_w ne décroît que de 0.8 %, ce qui indique l'influence négligeable du couplage translation - rotation sur les facteurs de structure expérimentaux.

La contribution pour la μ ième couche des harmoniques cubiques d'ordre 12 au facteur de structure calculé F_c dépend du terme multiplicatif : $f_\mu(X) \exp[-2\pi^2 X^2 \langle u_x^2 \rangle] j_{12}(2\pi X R_\mu)$.

Certaines réflexions mesurées avec précision correspondent à de grandes valeurs de X qui rendent ce facteur multiplicatif maximum (figure 23), c'est le cas de celle 0.0.12 : $F_0 = 28.3$ et $\sigma = 1.3$.

La contribution des harmoniques cubiques d'ordre 12 peut donc à priori ne pas être négligeable.

Avec trois paramètres supplémentaires : A_{11}^{12} , A_{12}^{12} , A_{22}^{12} (9 en tout pour le groupe facteur m 3 m) R_w décroît de 10.3 % à 2.5 %, mais les trois nouveaux coefficients sont obtenus avec moins de précision que les précédents.

Sur la figure (24) la probabilité moyenne d'orientation des carbones tertiaires est représentée dans le plan (110) par rapport aux axes du cristal :

$$C_{CT}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell, m, m'} A_{mm'}^\ell B_{\ell, m'}(CT) K_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad [44]$$

Cette probabilité est pratiquement identique avant et après introduction des paramètres $A_{mm'}^{12}$.

Il est donc possible de considérer que la description physique de la structure est obtenue en utilisant seulement les harmoniques cubiques jusqu'à l'ordre 10 (6 paramètres en tout).

La projection stéréographique (figure 25) de $C_{CT}(\theta, \varphi)$ montre que les librations sont quasi-isotropes. Ceci justifie à postériori le facteur de

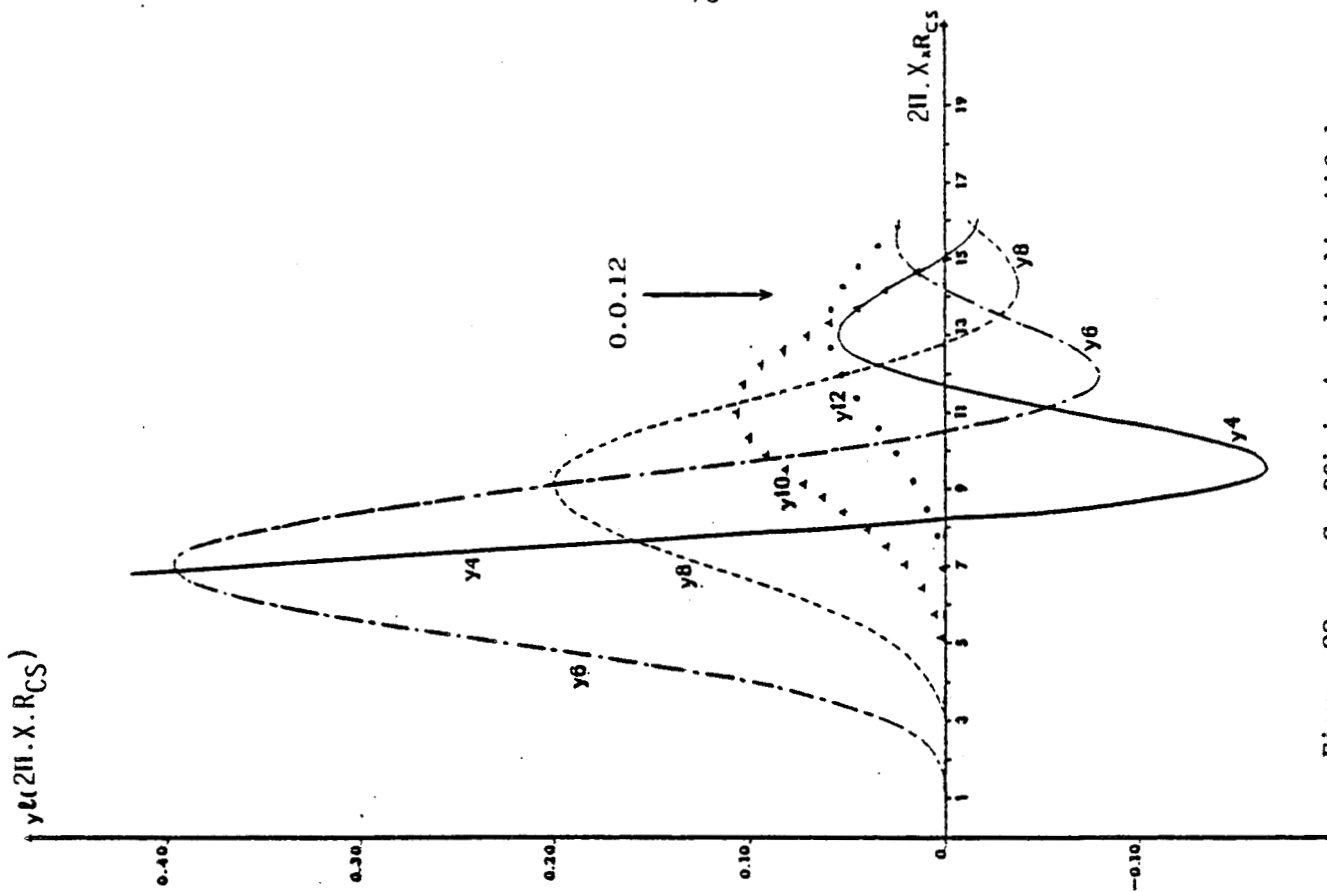


Figure 23 : Coefficient multiplicatif des car-bones secondaires : $v_l = f \exp[-2H^2 X^2 < u^2 >]$

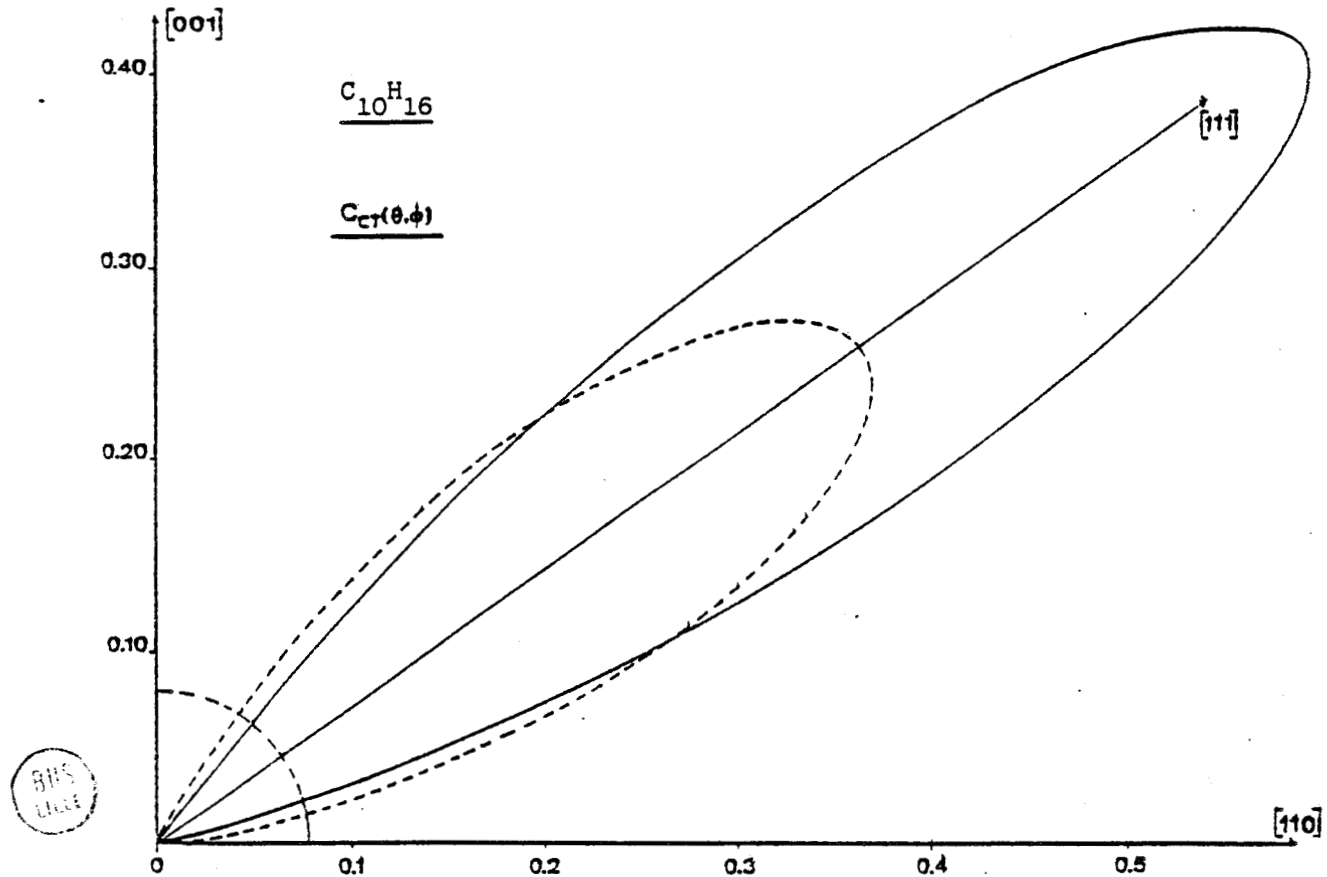


Figure 24 : Probabilité moyenne d'orientation des carbones tertiaires de $C_{10}H_{16}$ dans le plan $(1\bar{1}0)$. Les harmoniques cubiques ont été utilisés jusqu'à l'ordre 8 (pointillés) ou 10 (trait continu). Le cercle correspond à la valeur $1/4 \pi$ d'une distribution complètement désordonnée.

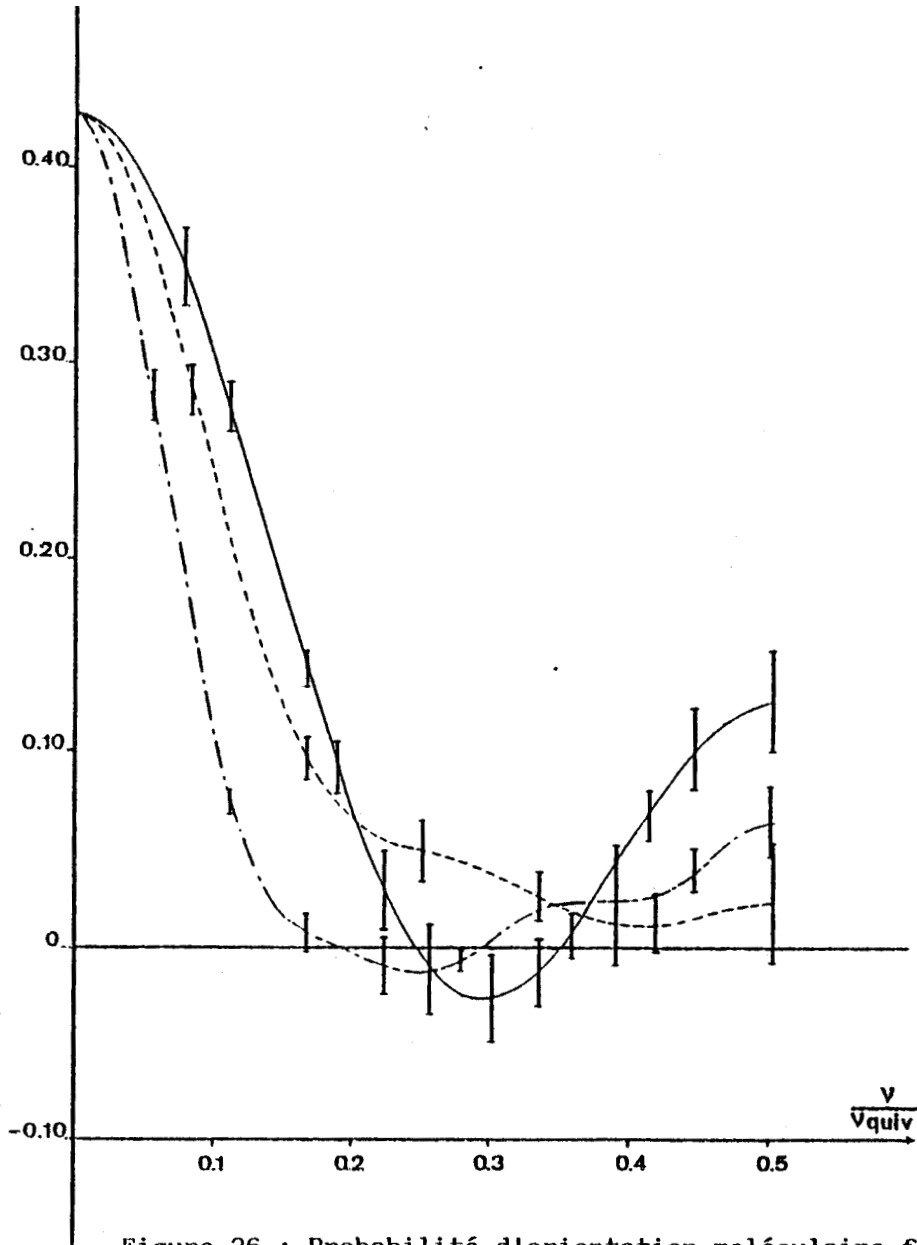


Figure 26 : Probabilité d'orientation moléculaire $f(\omega)$ en fonction de ν l'angle de rotation. ν_{quiv} est égal respectivement à 90° , 120° , 180° pour les rotations autour des axes cristallographiques $[001]$ (trait continu), $[111]$ (pointillés), $[110]$ (semi-pointillés).

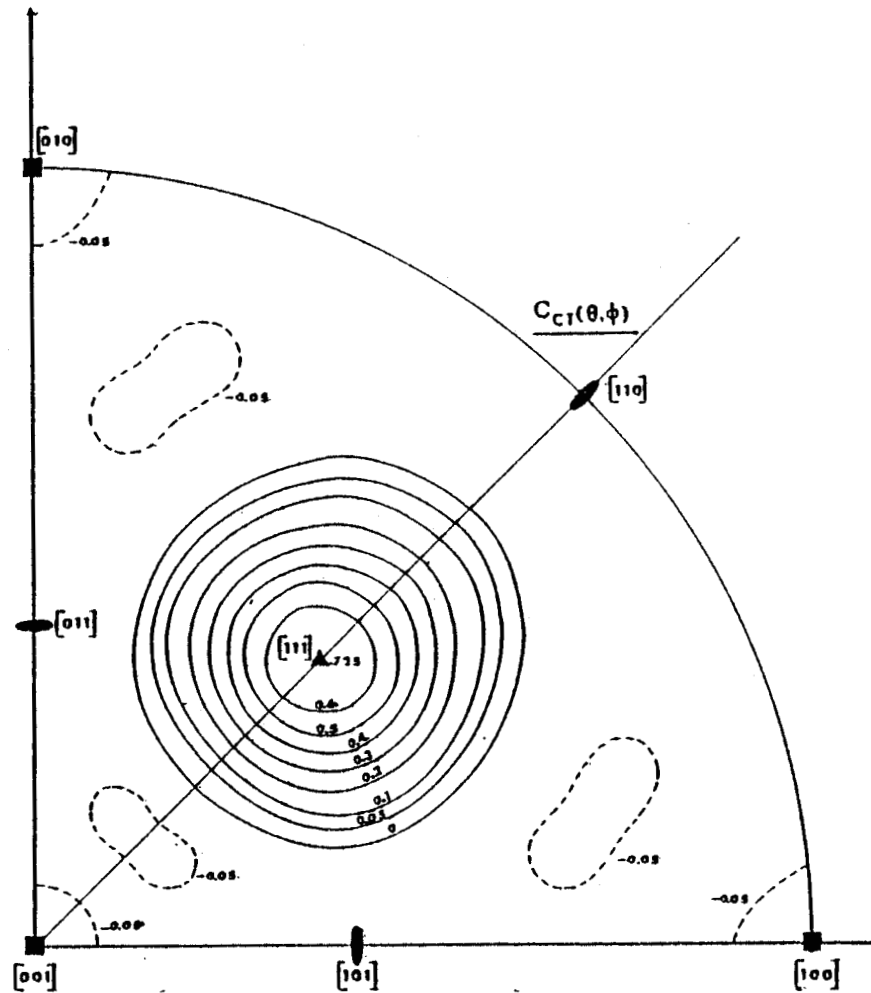


Figure 25 : Projection stéréographique de la probabilité d'orientation des carbones tertiaires. Sur les figures 25 et 26 la description est obtenue avec les harmoniques cubiques jusqu'à l'ordre 10.

Debye-Waller isotrope $\langle \theta_i^2 \rangle$ que nous avons utilisé dans la structure de ce composé à l'aide d'un modèle de Frenkel (page 37).

Les résultats que nous avons obtenus avec cette méthode de Frenkel, concernant les amplitudes de translation et de libration :

$\langle u_x^2 \rangle = (.048 \pm .003) \text{ \AA}^2$ et $\langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (9.0 \pm .2)^\circ$ sont en excellent accord avec ceux du tableau 9.

Sur la figure 25, on peut observer que certaines petites zones de (θ, φ) sont légèrement négatives pour $C_{CT}(\vec{r})$. Nous avons donc examiné la méthode décrite par HÜLLER et PRESS (33) dans laquelle des fonctions définies positives sont obtenues pour $C_\nu(\vec{r})$ et $f(\omega)$, en affinant les coefficients du potentiel moyen sur les rotateurs cubiques $U_{mm}^2(\omega)$. Cependant cette méthode n'est guère utilisable pour l'adamantane et ses substitués, car ce développement du potentiel moyen sur les rotateurs cubiques converge beaucoup trop lentement pour ces composés (Annexe C). Cette méthode n'est applicable qu'avec les cristaux "très plastiques" dans lesquels les molécules sont fortement délocalisées.

Sur la figure 26 nous avons représenté la probabilité moyenne d'orientation $f(\omega)$ en fonction de ν l'angle de rotation autour des axes [111], [110] et [001].

On peut voir sur cette figure, qu'en tenant compte des barres d'erreur, $f(\omega)$ reste positif. Cependant, si nous tenons compte de la précision sur $f(\omega)$, contrairement à ce que nous espérons, aucune information sur les hauteurs des barrières de potentiel ne peut être obtenue à partir des minima de $f(\omega)$ à l'aide de cette méthode.

CHAPITRE V.B

STRUCTURE DU 2-ADAMANTANONE : C₁₀H₁₄O

La symétrie de la molécule étant faible : C_{2v}, le développement ([24]) de b_μ(θ', φ') nécessite un grand nombre de fonctions M_{ℓ,m}(θ', φ') adaptées à la symétrie de la molécule et il y a beaucoup de paramètres A_{mmℓ} à affiner.

C'est ainsi qu'il y a trois fonctions M_{4,m} et cinq fonctions M_{8,m} pour cette symétrie moléculaire C_{2v}.

Les molécules d'adamantane et d'adamantanone étant très proches les unes des autres, nous effectuerons par la suite l'analyse de la structure de l'adamantanone en utilisant la probabilité d'orientation moléculaire f(ω) de l'adamantane.

Cette approximation (7 % des électrons), qui utilise le fait démontré page 41 que e = e_{CT}, nous permet d'obtenir une haute symétrie moléculaire (Td) pour b_μ(θ', φ') et donc peu de paramètres A_{11ℓ} à affiner.

Compte tenu de cette approximation, nous n'avons pas utilisé dans l'affinement de la structure du 2-adamantanone les harmoniques cubiques d'ordre supérieur à 8.

Afin d'obtenir le groupe d'espace correct du cristal (F m 3 m, F 4̄ 3 m) nous avons effectué un affinement avec sept paramètres : un facteur d'échelle : < u²_x >, A₁₁₃³, A₁₁₄⁴, A₁₁₆⁶, A₁₁₇⁷ et A₁₁₈⁸.

Les valeurs obtenues ont montré que le groupe spatial est centré : F m 3 m (A₁₁₃³ = .13 ± .11, A₁₁₇⁷ = .11 ± .13).

Les résultats des affinements ultérieurs effectués avec le groupe d'espace F m 3 m (A₁₁₁^{2p+1} = 0) sont donnés dans le tableau 10 et sont très proches de ceux de l'adamantane (tableau 9).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus (chapitre IV.b) lors de l'analyse de ce composé effectuée à l'aide d'un modèle de Frenkel :

< u²_x > = (.074 ± .004) Å² et < θ_i² >^{1/2} = (9.5 ± .3)°.

R_w (%)	R (%)	$\langle u^2_x \rangle \text{ \AA}^2$	$\langle \theta^2_i \rangle^{1/2}$	A_{11}^4	A_{11}^6	A_{11}^8
65.5	59.8	.012		.549		
40.4	32.2	.051		.605	.472	
10.4	10.9	.079 $\pm .004$	11°	.665 $\pm .024$.556 $\pm .020$.539 $\pm .040$

Tableau 10 : Résultats des affinements sur l'adamantanone $C_{10}H_{14}O$.
 $\langle \theta^2_i \rangle^{1/2}$ est calculé en supposant des librations harmoniques isotropes.



CHAPITRE V.C.

STRUCTURE DU CYANO-ADAMANTANE $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN}$ ET DU CHLORO-ADAMANTANE $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$

I) AFFINEMENT DES DEUX STRUCTURES

Dans ces deux composés les molécules ont une symétrie C_{3v} et le repère moléculaire que nous utiliserons est différent de celui qui nous a servi pour le modèle de Frenkel.

L'axe d'ordre 3 dipolaire (Δ) (C - C \equiv N ou C - Cl) est fixé suivant OZ' et le plan X'OZ' est l'un des trois miroirs moléculaires.

Par raison de symétrie, dans ce repère moléculaire les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} sont suivant OZ'.

Dans le cyano et le chloro-adamantane, lorsque le vecteur excentrement a une valeur quelconque, il y a (tableau 11) respectivement 10 (9) différentes sortes d'atomes sur 10 (9) différentes sphères centrées à l'origine du réseau cristallin.

Dans le cas particulier $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$, il n'y a plus que 9 (8) différentes sortes d'atomes sur 6 (5) différentes sphères : figure 27.

L'analyse de la structure effectuée à l'aide d'un modèle de Frenkel (chapitre IV.c.) a montré que les "positions d'équilibres" correspondent à l'axe dipolaire (Δ) aligné suivant les axes d'ordre 4 du réseau cubique, avec $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$.

De plus, dans ce modèle de Frenkel, l'affinement effectué en utilisant un modèle de libre rotation uniaxiale autour de (Δ), a donné un bon accord dans le cyano-adamantane ($R_w = 8.1$ %, avec trois paramètres seulement) et un accord médiocre dans le chloro-adamantane ($R_w = 22$ % avec quatre paramètres). Ces résultats ainsi que les conclusions de la page 71 concernant cette symétrie moléculaire C_{3v} et ces "positions d'équilibre", nous ont amené à commencer l'affinement des cyano et chloro-adamantane avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ pour des molécules effectuant une libre rotation uniaxiale autour de (Δ) : $A_{mm}^{2p} = 0$ si $m' \neq 1$.

Les résultats des affinements obtenus en fixant $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$, résumés dans le tableau 12, nous amènent aux remarques suivantes :

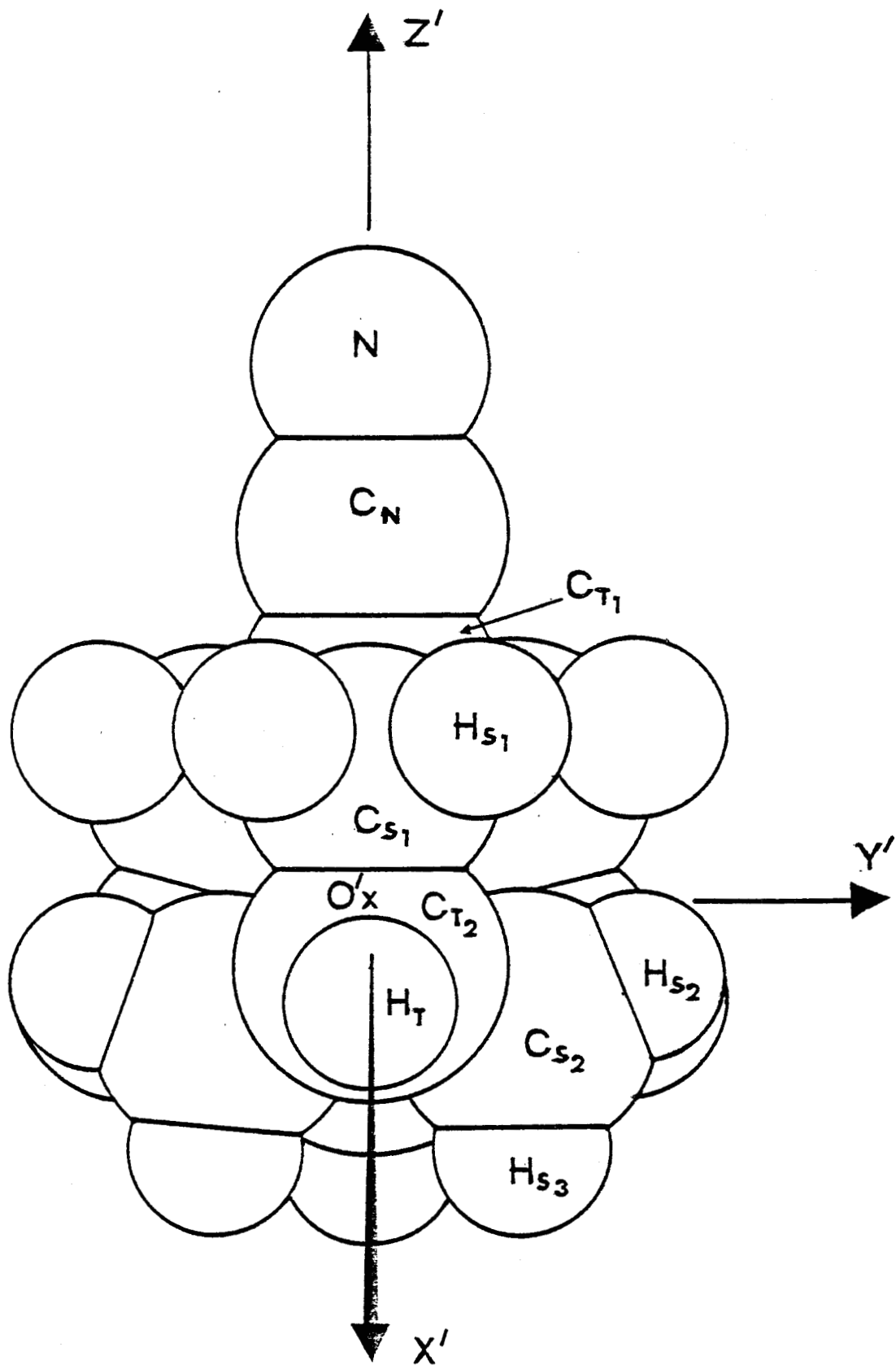


Figure 27 : Molécule de 1-cyano-adamantane $C_{10}H_{15}CN$ dans le système moléculaire tournant pour $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$. La définition des différentes sortes d'atomes correspond à celle du tableau 11.



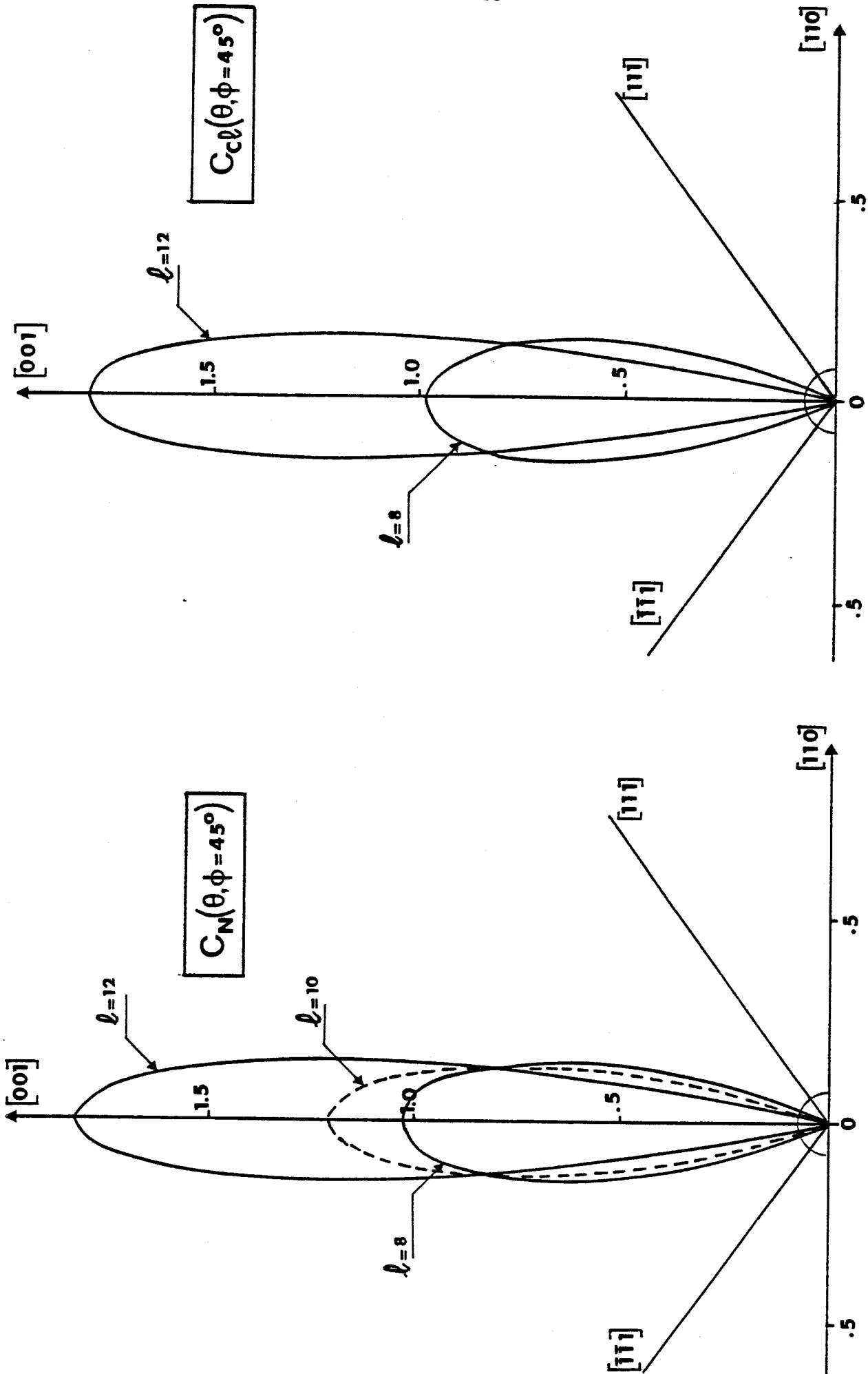


Figure 28 : Probabilité des dipôles dans le plan $(1\bar{1}0)$. Les harmoniques cubiques ont été utilisés jusqu'à l'ordre 12 (trait continu), 10 (pointillé) ou 8 (trait continu). Le cercle correspond à une rotation sphérique complètement libre $(1/4 \text{ l})$.



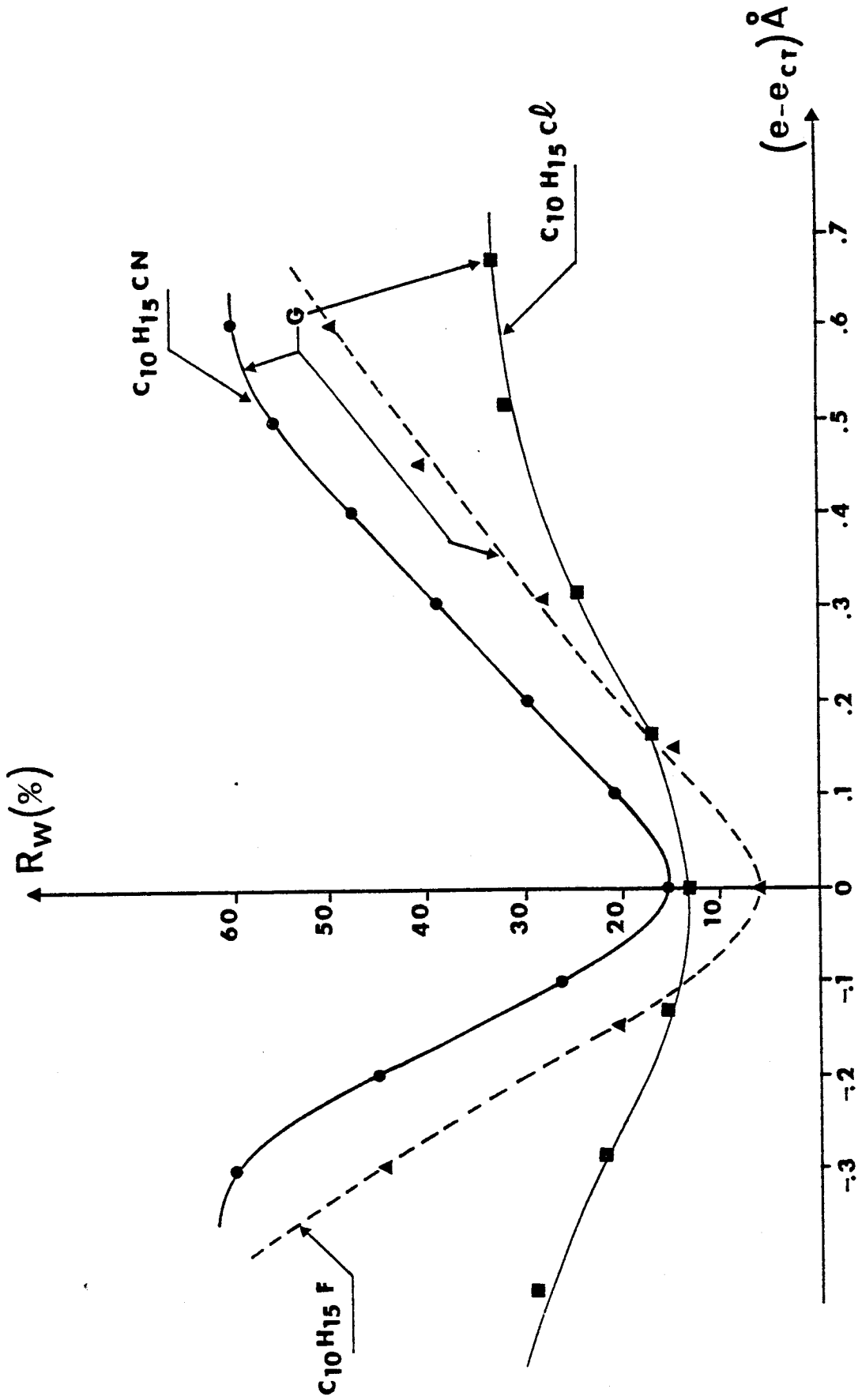


Figure 29 : Valeur minimum de R_w en fonction de l'excentrement $e - e_{ct}$ dans les fluoro, chloro et cyano-adamantane.



- ★ Les amplitudes de translation isotrope sont les mêmes que celles obtenues à l'aide du modèle de Frenkel :

$$\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN} \quad \langle u_x^2 \rangle = (.069 \pm .002) \text{ \AA}^2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl} \quad \langle u_x^2 \rangle = (.136 \pm .009) \text{ \AA}^2 \end{array} \quad \text{Frenkel}$$

- ★ Les valeurs A_{11}^{2p} affinées sont proches de celles du tableau 8 correspondant à l'axe d'ordre 3 moléculaire (Δ) fixe sur les axes [001], ce qui montre que les "positions d'équilibre" des moments dipolaires de ces deux composés sont suivant les axes d'ordre 4 du réseau cristallin : figure 28.

- ★ L'amplitude R.M.S (7°) (figure 28) des librations supposées isotropes de (Δ) dans le cyano-adamantane est double de la valeur (3.5°) obtenue lors de l'analyse de la structure de ce composé avec le modèle de Frenkel. Cette très faible valeur (3.5°) qui aurait nécessité des fonctions adaptées à la symétrie moléculaire d'ordre beaucoup plus élevé que 12, est certainement la raison qui rend la qualité de l'affinement moyenne ($R_w = 15.4 \%$).

Cette hypothèse est vérifiée par la décroissance rapide du facteur de reliabilité R_w dans $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN}$ lors du passage de l'ordre 10 à l'ordre 12 pour la décomposition de $f(\omega)$ sur les rotateurs (27.4% à 15.4%).

Nous avons ensuite libéré dans l'affinement les huit termes $A_{1m'}^{2p}$ ($m' \neq 1$) jusqu'à l'ordre 10, mais comme cela était prévisible, leurs huit valeurs finales très imprécises n'ont presque pas abaissé le facteur résiduel de reliabilité R_w (13.7%).

- ★ Dans le chloro-adamantane l'amplitude R.M.S des librations isotropes de (Δ) est identique à la valeur (7.7°) obtenue lors de l'étude de la structure effectuée à l'aide d'un modèle de Frenkel.

Il est donc assuré que la décomposition de $f(\omega)$ jusqu'à l'ordre 12 sur les rotateurs décrit de façon suffisamment localisée le chloro-adamantane. Ceci est mis en évidence par

quantity () multiplication factor	(1) $N_T, C_{\mathcal{O}_T}, F_T$ $\times R_{NT}, R_{\mathcal{O}_T}, R_{FT}$	(1) C_{NT} $\times R_{CNT}$	(1) C_{T1} $\times R_{CT}$	(3) C_{T2} $\times R_{CT}$	(3) H_T $\times R_{HT}$	(3) C_{S1} (+) (3) C_{S2} (-) $\times R_{CS}$	(6) H_{S1} $\times R_{HS}$	(3) H_{S2} (+) (3) H_{S3} (-) $\times R_{HS}$
X'	0	0	0	$\frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\pm \frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \cos \eta'$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \left(\pm \frac{\sin \eta'}{\sqrt{2}} - \cos \eta' \right)$
Y'	0	0	0	0	0	0	$\sin \eta'$	0
$Z' + e_{CT} - e$	1	1	1	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\cos \eta'}{\sqrt{3}}$	$\pm \frac{\sqrt{2} \sin \eta' - \cos \eta'}{\sqrt{3}}$

Tableau 11 : Description des atomes dans le repère moléculaire tournant. La quantité d'atomes appartenant à chacune des

différentes couches est donnée entre parenthèses. Pour chaque type d'atome les quantités X' , Y' , Z' + e_{CT} - e sont à multiplier par les rayons correspondants dont les valeurs sont données dans le tableau 11.

η' est l'angle entre les deux hydrogènes liés au même carbone secondaire et le centre de gravité des 4 carbones tertiaires O_{CT} .

la faible décroissance de R_w lors du passage de la décomposition de $f(\omega)$ de l'ordre 8 à l'ordre 10 puis 12 :

$R_w = 26.5 \%$, 20.6% , 18.8% .

Lorsque l'on ne suppose plus que les molécules de $C_{10}H_{15}Cl$ effectuent une libre rotation uniaxiale, un affinement nettement amélioré ($R_w = 13.8 \%$) est obtenu (tableau 12) avec deux paramètres supplémentaires seulement : A_{12}^4 et A_{13}^6 .

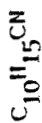
- ★ La variation du vecteur excentrement \vec{e} nous a permis ensuite de vérifier (figure 29) le fait que les centres de gravité de la molécule moyenne 0 et des quatre carbones tertiaires O_{CT} sont confondus dans ces deux adamantanes substitués. Les formes différentes des deux courbes de cette figure 29 sont en relation directe avec les valeurs différentes des amplitudes quadratiques moyennes de translation $\langle u_x^2 \rangle$ de ces deux adamantanes substitués.
- ★ Dans le chloro-adamantane, nous venons de vérifier qu'il est suffisant d'effectuer la décomposition de $f(\omega)$ sur les rotateurs jusqu'à l'ordre 12, et que les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} sont égaux.
La qualité moyenne de l'affinement final ($R_w = 13.8 \%$) ne peut donc être expliquée que par l'inexactitude de la seule hypothèse que nous n'avons pu vérifier directement : celle du découplage translation - rotation.

II) CONCLUSION

Nous avons analysé la structure de deux adamantanes substitués très similaires qui ont même symétrie moléculaire C_{3v} et les mêmes "positions d'équilibre".

Pour chacun de ces deux composés, les résultats que nous avons obtenus avec cette méthode sont en bon accord avec ceux obtenus à l'aide du modèle de Frenkel : mêmes "positions d'équilibres" de l'axe dipolaire suivant les axes d'ordre 4 du cristal, même excentrement : $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$, même amplitude de translation isotrope : $\langle u_x^2 \rangle$.

$\Gamma_w \%$	$\langle u_x^2 \rangle \Lambda^2$	$\langle \theta_l^2 \rangle^{1/2} (\Delta)$	Λ_{11}^4	Λ_{11}^6	Λ_{11}^8	Λ_{11}^{10}	Λ_{11}^{12}	Λ_{23}^{12}	Λ_{12}^4	Λ_{13}^6
34.1	.081 ± .017	9.4°	.64 ± .06	.26 ± .05	.55 ± .08					
27.4	.087 ± .010	8.7°	.67 ± .06	.27 ± .04	.51 ± .07	.26 ± .07				
15.4	.073 ± .007	7.0°	.57 ± .06	.24 ± .03	.54 ± .05	.23 ± .05	.48 ± .05	-.08 ± .04		



48.2	.09 ± .02		.35 ± .05							
35.9	.09 ± .02		.48 ± .05	.23 ± .04						
26.5	.12 ± .01		.55 ± .04	.38 ± .05	.50 ± .05					
20.6	.12 ± .01		.32 ± .03	.30 ± .03	.27 ± .03	.30 ± .03				
18.8	.15 ± .01		.40 ± .04	.38 ± .03	.40 ± .03	.26 ± .03	.43 ± .03	.21 ± .03		
13.8	.17 ± .02	7°	.54 ± .05	.24 ± .03	.39 ± .03	.34 ± .03	.55 ± .06	.28 ± .04	.12 ± .03	.36 ± .06

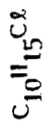


Tableau 12 : Résultats du cyano et du chloro-adamantane. $\langle \theta_l^2 \rangle$ est calculé en supposant que les librations sont isotropes et harmoniques.



Cependant dans ces deux cristaux plastiques l'accord obtenu sur les 112 réflexions de Bragg indépendantes est loin d'être parfait. Dans le cyano-adamantane l'utilisation des harmoniques cubiques jusqu'à l'ordre 12 seulement ne permet pas de décrire correctement ($R_w = 15.4 \%$) les librations du groupe cyano dont l'amplitude R.M.S n'est que de 3.5° . Dans le chloro-adamantane le couplage translation - rotation (sans effet dans $C_{10}H_{15}CN$) amène une variation importante des facteurs de structure, dont nous n'avons pas tenu compte, ce qui consécutivement amène un affinement de qualité moyenne : $R_w = 13.8 \%$.

CHAPITRE V.D.

STRUCTURE DU FLUORO-ADAMANTANE $C_{10}H_{15}F$

I) POSITIONS D'EQUILIBRE

Les symétries moléculaires du fluoro, du chloro et du cyano-adamantane étant identiques : C_{3v} , nous avons utilisé pour $C_{10}H_{15}F$ le repère moléculaire décrit page 81 (figure 27, tableau 11) dans lequel l'axe dipolaire (Δ) et les vecteurs excentrement \vec{e} et \vec{e}_{CT} sont suivant OZ' .

A une valeur quelconque de l'excentrement \vec{e} , correspondent (tableau 11) neuf différentes sortes d'atomes situés sur neuf différentes sphères centrées à l'origine du réseau cristallin.

Dans le cas particulier $\vec{e} = \vec{e}_{CT}$, il n'y a que huit types d'atomes sur cinq sphères différentes.

L'étude de la structure de ce composé effectuée à l'aide d'un modèle de Frenkel (chapitre IV.b) a montré que le fluoro-adamantane a huit positions d'équilibre qui correspondent aux axes d'ordre 3 moléculaires (Δ) et cristallins (111) alignés, avec les six carbones secondaires suivant les axes [001] ($e = e_{CT}$).

Nous avons tout d'abord effectué un affinement avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ ($A_{mm}^{2p+1} = 0$), en supposant que la molécule effectue une rotation uniaxiale libre autour de son axe dipolaire (Δ) ($A_{mm}^{2p} = 0$ si $m' \neq 1$), avec $e = e_{CT}$.

Les valeurs (tableau 13) des paramètres A_{11}^{2p} obtenues, correspondent bien à un alignement des axes d'ordre 3 moléculaires (Δ) et cristallins ([111]). Cependant le facteur de reliabilité très élevé ($R_w = 33\%$) met en évidence le fait que le fluoro-adamantane n'effectue pas une rotation uniaxiale libre autour de son axe d'ordre 3 (Δ); ce qui avait déjà été montré à l'aide du modèle de Frenkel.



$R_w \%$	$\langle u_x^2 \rangle \text{ \AA}^2$	A_{11}^4	A_{12}^4	A_{11}^6	A_{13}^6	A_{11}^8	A_{12}^8	A_{13}^8	A_{11}^{10}	A_{14}^{10}	A_{13}^{12}	A_{15}^{12}	A_{21}^{12}
molécule fixe en ω_1		-.51	.86	.63	.56	.21	-.62	.75	-.65	.60	-.53	.07	-.41
39	.010	-.44		.85		.39							
33	.015	-.48		.82		.51			-.26				
6	.056	-.30	.66	.52	.48		-.16	.40	-.33	.50	-.32	.61	-.25
	$\pm .002$	$\pm .02$	$\pm .02$	$\pm .02$	$\pm .03$		$\pm .04$	$\pm .02$	$\pm .02$	$\pm .12$	$\pm .08$	$\pm .14$	$\pm .02$

Tableau 13 : Résultats du fluoro-adamantane.

La molécule fixe en ω_1 , ne librant pas, correspond aussi

à : $A_{12}^6 = .54$, $A_{12}^{10} = .12$, $A_{13}^{10} = .45$, $A_{11}^{12} = .06$,

$A_{12}^{12} = .48$, $A_{14}^{12} = .69$, $A_{22}^{12} = -.44$, $A_{23}^{12} = -.61$,

$A_{24}^{12} = -.08$, $A_{25}^{12} = -.50$.

La nécessité de moduler la probabilité d'orientation de la molécule autour de son axe dipolaire (Δ) nous a donc conduit à introduire les paramètres A_{mm}^{2p} , ($m' \neq 1$) dans l'affinement.

Nos programmes de calcul numérique utilisant une procédure de moindres carrés, il était intéressant d'avoir au début de l'affinement une estimation des valeurs finales correspondant aux nombreux paramètres que nous voulions introduire (16 jusqu'à l'ordre 12).

Les "positions d'équilibres" déduites de l'étude effectuée à l'aide du modèle de Frenkel sont obtenues à partir du repère cristallin précédent (Δ sur OZ') par les rotations suivantes : $\omega_1 = (\alpha_1 = 45^\circ, \beta_1 = 54.74^\circ, \gamma_1 = 180^\circ)$. Ces rotations ω_1 amènent l'axe OZ' suivant $[111]$ et OX' suivant $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Nous avons donc introduit comme valeurs de départ dans la procédure de moindres carrés du programme d'affinement, les valeurs $A_{mm}^{2p} = R_{mm}^{*2p}(\omega_1)$ correspondant ($[31']$) à la molécule de $C_{10}H_{15}F$ fixe sur ces "positions d'équilibre" et ne librant pas (tableau 13).

L'excellent affinement que nous avons alors obtenu ($R_w = 5\%$) utilisant trop de paramètres (24 jusqu'à l'ordre 12), nous avons annulé ceux qui influaient le moins sur les facteurs de structure calculés, donc sur R_w .

Au cours de ces essais d'élimination des paramètres nous avons constaté que les termes A_{m1}^{2p} décrivant la probabilité d'orientation de l'axe dipolaire (Δ) restaient pratiquement constants.

De façon opposée les autres termes A_{mm}^{2p} , ($m' \neq 1$) variaient beaucoup (excepté A_{12}^4) d'un affinement à un autre.

Ces variations sont liées au fait qu'à chaque ordre ℓ du développement, la probabilité d'orientation $f(\omega)$ de la molécule autour de son axe d'ordre 3 (Δ) est une fonction linéaire de plusieurs rotateurs dont les coefficients multiplicatifs A_{mm}^{ℓ} , ($m' \neq 1$) sont très corrélés les uns aux autres à l'exception de l'ordre 4 où n'existe qu'un seul terme A_{12}^4 .

La probabilité d'orientation de l'axe dipolaire (Δ) dans le plan $(1\bar{1}0)$ représentée sur la figure 30 montre bien que les "positions d'équilibre" de la molécule de fluoro-adamantane sont telles que les axes d'ordre 3 moléculaires (Δ) et cristallins ($[111]$) sont confondus.

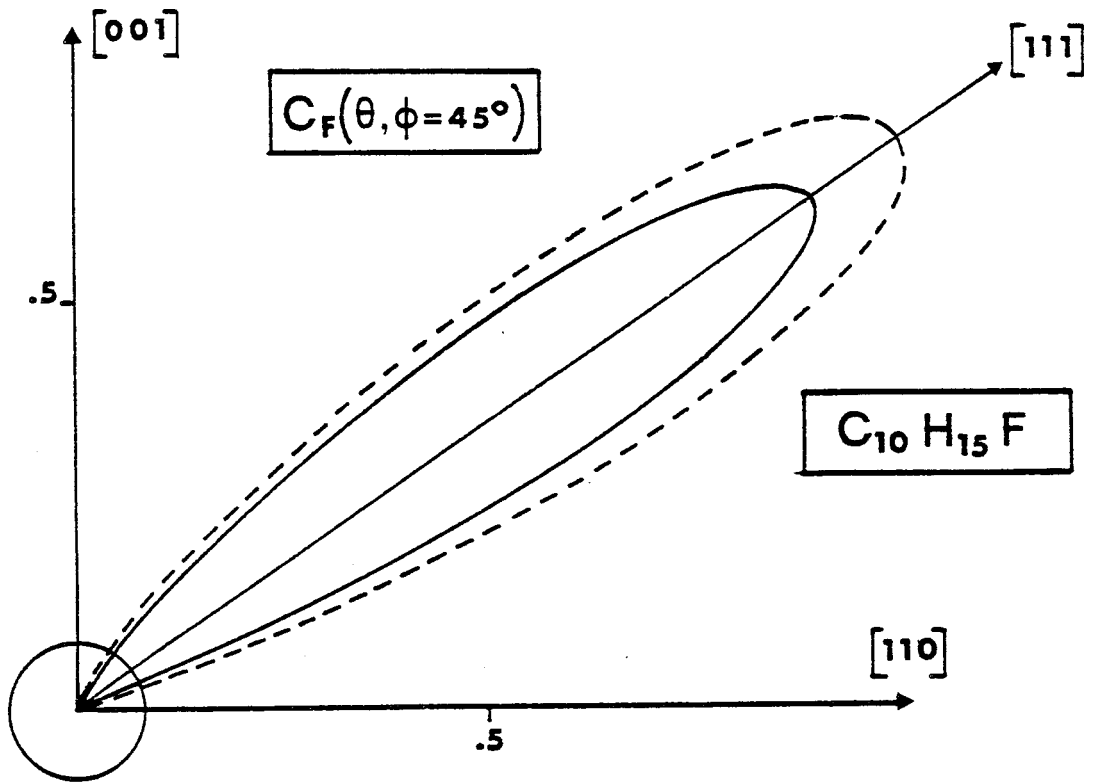


Figure 30 : Probabilité d'orientation des dipôles du fluoro-adamantane dans le plan $(1\bar{1}0)$. La courbe en pointillé correspond à la rotation uniaxiale libre ($R_u = 33\%$) et celle en continu à la rotation uniaxiale empêchée^w ($R_u = 6\%$). Le cercle représente la libre rotation sphérique ($1/4 \pi$).

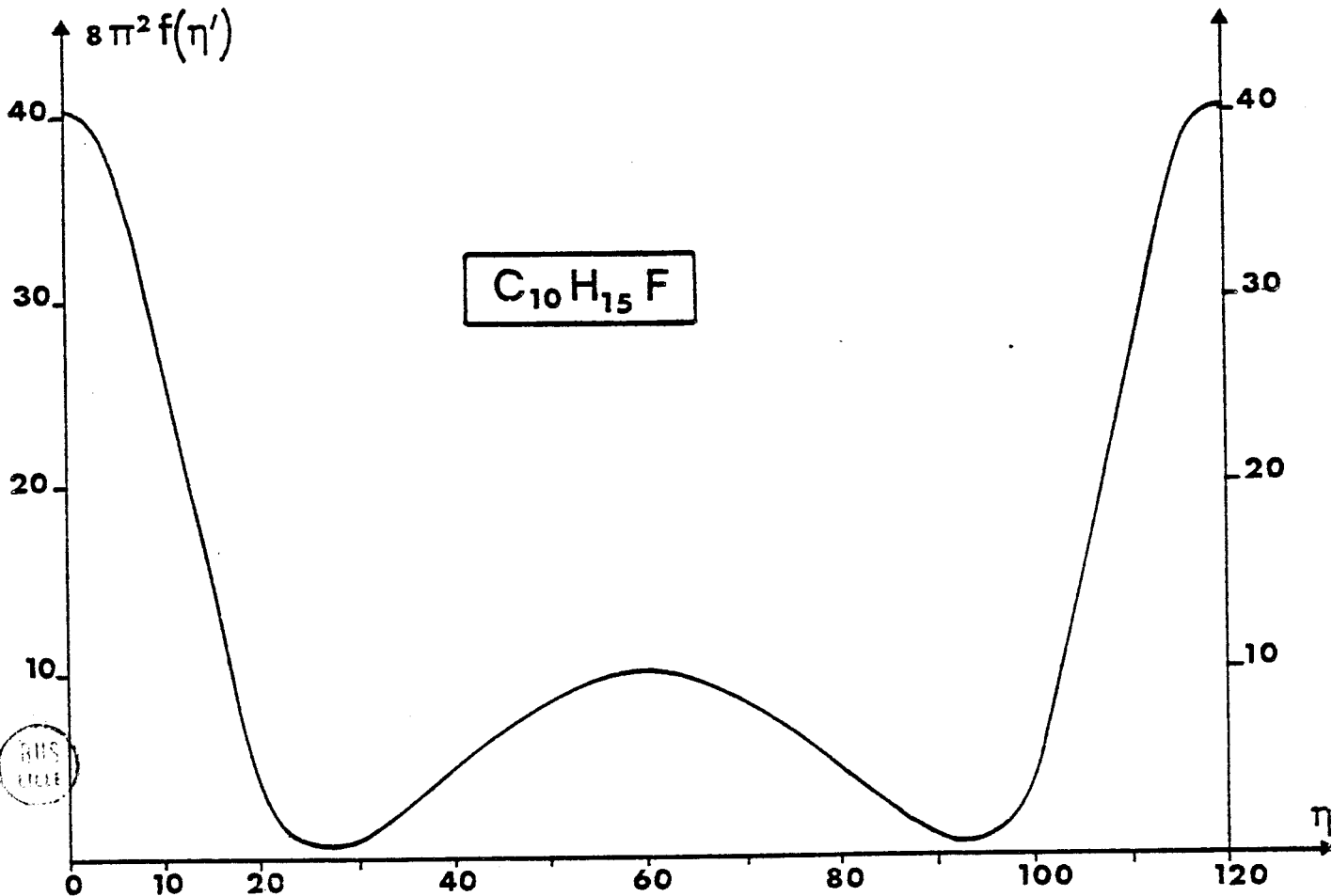


Figure 31 : Probabilité d'orientation moléculaire $f(\eta')$, le dipôle étant fixé sur $[111]$. $\eta' = 0$ correspond aux carbones secondaires suivant les axes $[001]$.

L'amplitude R.M.S de libration de cet axe (Δ) étant environ $\langle \theta_{\perp}^2 \rangle^{1/2} = 7^\circ$, sa valeur correspond à celle trouvée à l'aide du modèle de Frenkel ([13]). La probabilité d'orientation de la molécule autour de son axe dipolaire (Δ) fixé suivant [111] est donnée par la relation suivante :

$$f(\eta') = f(45^\circ, 54.74^\circ, 180^\circ + \eta').$$

Nous constatons sur la figure 31 qui représente $f(\eta')$ que les "positions d'équilibre" : $\eta' = 0 (\pm 120^\circ)$ correspondent bien à celles obtenues à l'aide du modèle de Frenkel, c'est à dire avec les six carbones secondaires suivant les axes d'ordre 4 du cristal.

L'amplitude R.M.S de libration de la molécule autour de son axe dipolaire (Δ) : $\langle \theta_{\parallel}^2 \rangle^{1/2} \approx 10^\circ$ est identique à la valeur obtenue avec le modèle de Frenkel ([13]).

La probabilité d'orientation précédente $f(\eta')$ présente un second maximum à 60° du premier qui n'est pas lié à une "position d'équilibre", mais à la troncature à l'ordre 12 de la décomposition de $f(\omega)$ sur les rotateurs. C'est ainsi que pour une molécule fixe sans libration en $\omega_1 = (45^\circ, 55^\circ, 180^\circ)$, $8\pi^2 f(\eta')$ présente toujours 2 maxima (figure 67), le premier à $\eta' = 0$ et le second à $\eta' = 60^\circ$, dont les valeurs respectives sont à l'ordre 12 : 111 et 15, à l'ordre 8 : 61 et 11 et à l'ordre 8 : 40 et 6.

Nous avons ensuite vérifié l'identité des centres de gravité de la molécule moyenne O et des quatre carbones tertiaires O_{CT} en faisant varier $e - e_{CT}$: figure 29.

Nous nous sommes assuré que le groupe spatial était centré ($F m 3 m$) en introduisant alors dans l'affinement les deux paramètres les plus sensibles a priori à l'absence de centre d'inversion : A_{11}^3 et A_{11}^7 , mais les valeurs correspondantes sont toujours restées nulles.

II) CONCLUSION

L'affinement que nous avons mené sur le fluoro-adamantane en utilisant la décomposition de la probabilité d'orientation $f(\omega)$ sur les rotateurs, nous a permis d'obtenir des résultats identiques à ceux acquis à l'aide du modèle de Frenkel : même groupe spatial $F m 3 m$, mêmes "positions d'équilibre", même excentrement e_{CT} , mêmes amplitudes de translation isotrope et de libration anisotrope.

L'excellente qualité de l'affinement obtenu sur les 106 taches de Bragg ($R_w = 6\%$) nous a permis de vérifier que l'effet du couplage translation - rotation sur les facteurs de structure expérimentaux est faible dans le fluoro-adamantane.

On peut remarquer que l'analyse de la structure de ce composé aurait pu aussi être effectuée en utilisant comme pour l'adamantanone (chapitre V.b) la probabilité d'orientation $f(\omega)$ des molécules d'adamantane : cette approximation représente environ 9 % des électrons.

Les coefficients A_{m1}^{2p} relatifs à la probabilité d'orientation de l'axe dipolaire (Δ) ont été obtenus de façon directe et précise, mais nous avons constaté que les nombreux autres coefficients relatifs à la probabilité d'orientation de la molécule autour de son axe d'ordre 3 (Δ) sont plus malaisés à obtenir.

CHAPITRE V.E.

STRUCTURE DE L'ETHANE : C₂H₆

Des études optiques (34), (35) ainsi que des diagrammes de Debye-Scherrer (35) effectués juste en dessous du point de fusion de l'éthane ont tout d'abord donné à penser que la structure de ce composé est hexagonal avec $a = b = 4.46 \text{ \AA}$, $c = 8.19 \text{ \AA}$ et $Z = 2$.

Cependant la distance carbone - carbone utilisée dans ces travaux était erronée : 1.46 \AA ou 1.64 \AA suivant les cas. Suivant les résultats d'une étude optique et dilatométrique, EGGERS (36) proposa en 1975 pour l'éthane les transformations suivantes, confirmées depuis par différentes techniques (37), (38), (39), (40).

solide anisotrope \leftarrow $(89.82 \pm .02)^\circ\text{K}$ \rightarrow solide isotrope \leftarrow $(90.27 \pm .02)^\circ\text{K}$ \rightarrow liquide

Récemment (41) VAN NES et VOS ont publié les structures des deux phases cristallines de l'éthane.

Dans sa phase basse température l'éthane est monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$: $a = 4.226 (3) \text{ \AA}$, $b = 5.623 (4) \text{ \AA}$, $c = 5.845 (4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.41 (6)^\circ$ avec $Z = 2$.

La phase isotrope correspond à une phase plastique cubique de groupe d'espace $I m \bar{3} m$ avec $a = 5.304 (2) \text{ \AA}$ et $Z = 2$.

Depuis longtemps les chercheurs de notre laboratoire désiraient analyser la structure basse température de certains cristaux plastiques. Ces études nécessitaient donc la mise au point de la technique de croissance in situ, sur le diffractomètre automatique Philips PW 1100 dont nous disposons, des monocristaux en basse température.

De plus l'analyse des taches de diffraction de la phase plastique cubique de l'éthane effectuée par VAN NES et VOS ne nous semblait pas concluante pour plusieurs raisons :

- * la distance carbone - carbone qui avait été affinée, ne correspondait pas du tout à celle réelle.

- ★ les facteurs de température utilisés n'avaient pas de signification physique précise et leurs valeurs finales variaient dans des proportions très importantes suivant les affinements.
- ★ les deux modèles correspondant aux meilleurs affinements utilisaient six paramètres, ce qui est beaucoup en rapport du petit nombre de taches indépendantes mesurées précisément : sur les 23 réflexions indépendantes expérimentales, seules 12 d'entre elles correspondaient à $F_0/\sigma \geq 3$.

L'enregistrement des taches de diffraction de l'éthane dans sa phase plastique a donc été repris par M. MULLER ingénieur dans notre laboratoire, qui a réussi à faire croître directement sur le diffractomètre à 90°K un monocristal d'éthane dans sa phase plastique qui ne s'étend que sur 0.45°K.

Pour notre part, nous n'avons fait que reprendre en collaboration avec M. MULLER l'analyse de ces taches de diffraction de l'éthane.

440 réflexions de Bragg ont été recueillies qui ont été ramenées à 28 taches indépendantes dont seules 9 correspondent à $F_0/\sigma \geq 3$. Les intensités des réflexions ont été calculées à partir des profils de raie obtenus par la technique du step-scan.

Les valeurs des facteurs de structure expérimentaux qui ont été recueillis correspondent à celles mesurées précédemment (41) à l'exception de la tache la plus intense (011) qui a été mesurée 14 % plus importante et qui devait donc souffrir d'extinction secondaire dans les mesures de VAN NES et VOS. Le seul groupe spatial qui corresponde à la symétrie moléculaire ($\bar{3}$) et au fait que l'on a toujours observé $F_0(h, k, \ell) = F_0(\bar{k}, h, \ell)$ est celui $I m \bar{3} m$.

La géométrie de la molécule (figure 32) que nous avons utilisée dans les affinements est celle obtenue par diffraction électronique (42) :

$$C - C = 1.532 (2) \text{ \AA}, C - H = 1.096 (2) \text{ \AA}, C - C - H = 111.5 (3)^\circ$$

Nous avons tout d'abord disposé la molécule d'éthane telle que les deux carbones soient suivant les axes [111] et les six hydrogènes dans les plans ($1\bar{1}0$) du cristal.

Pour cette disposition moléculaire qui correspond à quatre positions d'équilibre distinctes dans le groupe spatial $I m \bar{3} m$, nous avons affiné le modèle de Frenkel correspondant aux trois paramètres suivants : un facteur d'échelle et 2 Debye-Waller isotropes, et nous avons obtenu :

$$I m \bar{3} m : R_W = 7.3 \%, \langle u^2_x \rangle = (.18 \pm .02) \text{ \AA}^2, \langle \theta_i^2 \rangle^{1/2} = (22 \pm 3)^\circ \quad [45]$$

Les valeurs très importantes des amplitudes de libration et de translation montrent que ce modèle classique de Frenkel qui suppose des mouvements thermiques harmoniques est peu adéquat pour décrire l'éthane.

Nous avons alors utilisé la décomposition de la probabilité d'orientation $f(\omega)$ de la molécule sur les rotateurs : chapitre V. Dans un premier affinement effectué avec le groupe facteur $m \bar{3} m$ ($A_{mm}^{2p+1} = 0$), nous avons supposé que les molécules effectuent une rotation isotrope libre ($A_{mm}^{2p} = \delta_{p,0}$), ce qui nous a permis d'obtenir :

$$R_W = 5.3 \%, \langle u^2_x \rangle = (.19 \pm .01) \text{ \AA}^2 \quad [46]$$

Cette faible valeur du coefficient de reliabilité R_W confirme le fait que les librations de la molécule sont de très grande amplitude.

En utilisant la décomposition de la probabilité d'orientation moléculaire $f(\omega)$ sur les rotateurs jusqu'à l'ordre 4, mais en supposant que les hydrogènes effectuent une rotation uniaxiale libre autour de l'axe C - C :

$A_{12}^4 = 0$, nous avons obtenu :

$$R_W = 2.4 \%, \langle u^2_x \rangle = (.197 \pm .004) \text{ \AA}^2, A_{11}^4 = -.50 \pm .06 \quad [47]$$

Le petit nombre de réflexions de Bragg indépendantes mesurées avec précision, lié à la très grande amplitude des mouvements de translation et de libration, ne permet pas d'introduire des paramètres supplémentaires dans l'affinement : A_{12}^4 ou A_{11}^6 .

Cependant la qualité de l'affinement précédent montre que les hydrogènes effectuent une rotation uniaxiale pratiquement libre autour de l'axe C - C. Les "positions d'équilibre" ainsi que la valeur de l'amplitude R.M.S des librations isotropes obtenues à l'aide du modèle de Frenkel sont en bon accord avec la probabilité d'orientation des deux carbones $C_c(\theta, \varphi)$ représentée sur la figure (33) dans le plan $(1\bar{1}0)$.

BUS
LILLE

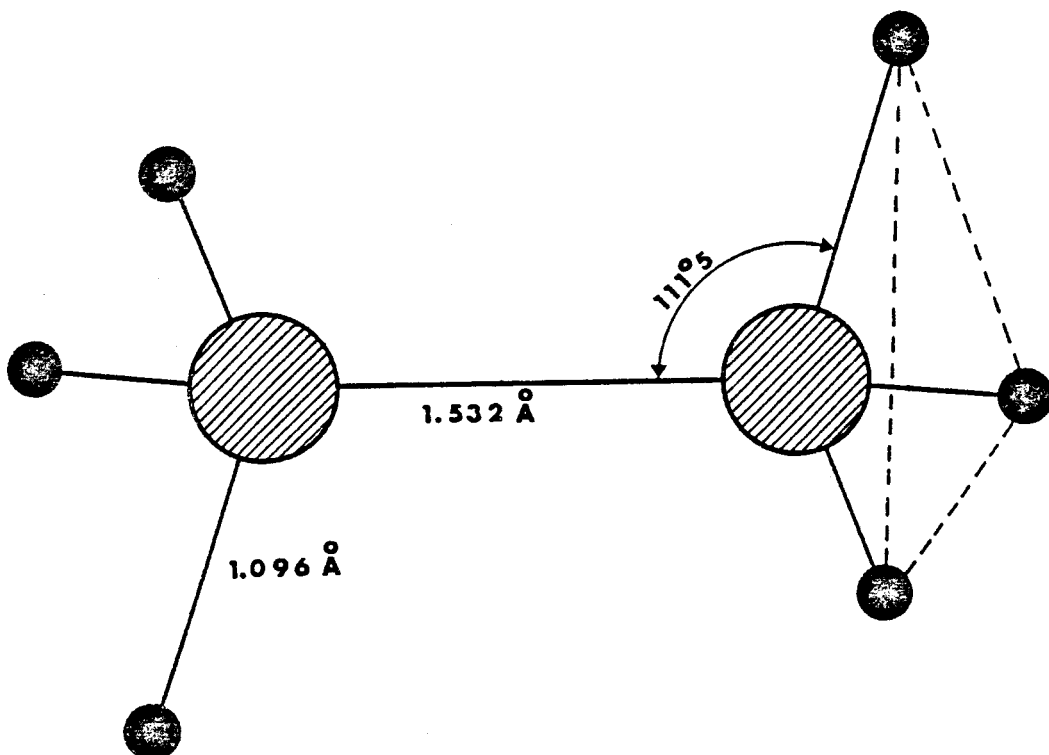


Figure 32 : Molécule d'éthane obtenue en diffraction électronique

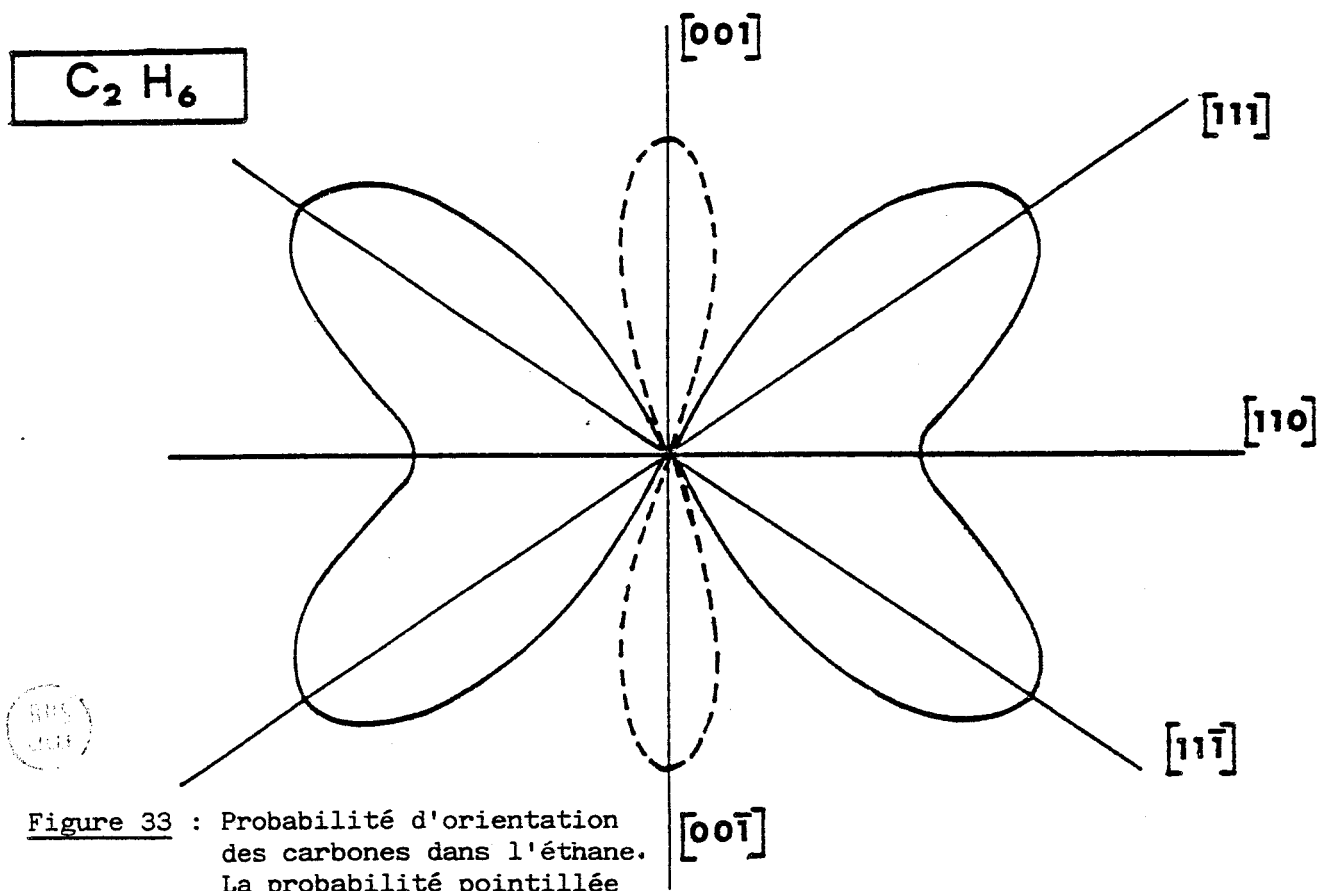


Figure 33 : Probabilité d'orientation des carbones dans l'éthane. La probabilité pointillée de la courbe représente une valeur négative.

Sur cette figure (33), la valeur négative suivant les axes [001] de la probabilité d'orientation des deux carbones est certainement liée au fait que les termes autres que A_{11}^4 ont été négligés.

Nous avons utilisé deux méthodes d'analyse des taches de diffraction de l'éthane, qui ont donné les mêmes positions d'équilibre et les mêmes amplitudes de translation et de libration. Comme cela était prévisible d'après les amplitudes importantes des mouvements de translation et de libration, le modèle le moins bien adapté à la description de l'éthane est celui de Frenkel, puisqu'à égalité de paramètres : 3, il donne un coefficient de reliabilité R_w trois fois plus important que celui obtenu lorsque l'on utilise la décomposition de la probabilité d'orientation moléculaire sur les rotateurs.

La grande qualité des affinements que nous avons obtenus est liée au fait que l'effet du couplage translation - rotation est certainement négligeable dans l'éthane puisque la molécule est centrée et qu'il n'y a pas d'encombrement stérique.

Il est important de remarquer l'aspect relatif du facteur de reliabilité : suivant les cristaux plastiques, nous qualifions l'affinement relatif à une valeur $R_w = 7\%$ de mauvais dans l'éthane et d'excellent dans les adamantanes substitués. Cet aspect relatif de R_w est lié au nombre plus ou moins important de réflexions de Bragg indépendantes mesurées avec précision ($F_o/\sigma \geq 3$). Il est en effet beaucoup plus facile d'obtenir $R_w = 7\%$ avec les neuf réflexions intenses de l'éthane qu'avec les 49 taches précises du fluoro-adamantane.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

Nous avons analysé la structure de six cristaux plastiques : celles de l'adamantane, de quatre de ses substitués : fluoro, chloro, cyano-adamantane et adamantanone, ainsi que celle de l'éthane. Chacune des structures de ces composés a été étudiée à l'aide de deux modèles : l'un dit de Frenkel, et l'autre utilisant la décomposition de la probabilité d'orientation moléculaire $f(\omega)$ sur des fonctions adaptées aux symétries.

A l'aide du modèle de Frenkel, nous avons pu introduire l'anisotropie des mouvements thermiques de libration et de translation en relation avec la symétrie moléculaire, ce qui signifie d'une certaine façon que nous avons tenu compte de l'ordre local dans ces cristaux plastiques. En effet, si l'on ne considère que le groupe facteur correspondant à l'ordre moyen du cristal ($m \approx 3 m$), seuls peuvent intervenir (17) les Debye-Waller isotropes : $\langle u_x^2 \rangle$ et $\langle \theta_i^2 \rangle$.

Il est évident que l'introduction des facteurs de température anisotropes dans l'affinement, présente un intérêt d'autant plus grand que la forme globale de la molécule s'éloigne de celle d'une sphère.

C'est ainsi que dans le cas d'une molécule d'adamantane de symétrie T_d , le tenseur d'inertie est isotrope ainsi que les Debye-Waller de translation et de libration.

Lorsque la symétrie moléculaire est C_{3v} , la diminution du facteur de reliabilité : ΔR_w , liée à l'introduction de l'anisotropie des librations est importante :

$$\Delta R_w = 2.7 \% : C_{10}H_{15}F, \quad \Delta R_w = 2 \% : C_{10}H_{15}CN, \quad \Delta R_w = 5.4 \% : C_{10}H_{15}Cl$$

Il semble que la diminution du facteur de reliabilité liée à l'introduction de l'anisotropie de translation soit beaucoup plus faible et ne commence à intervenir que pour des molécules où les moments principaux d'inertie sont très différents les uns des autres : $\Delta R_w = 2.2 \%$ pour $C_{10}H_{15}Cl$.

Les considérations précédentes nous permettent de prévoir un facteur de température très anisotrope dans la phase plastique ($T \geq 310^\circ K$) du bromo-adamantane.

Ce modèle de Frenkel est particulièrement bien adapté aux phases plastiques de l'adamantane et de ses substitués dans lesquels les molécules sont très localisées dans l'espace.

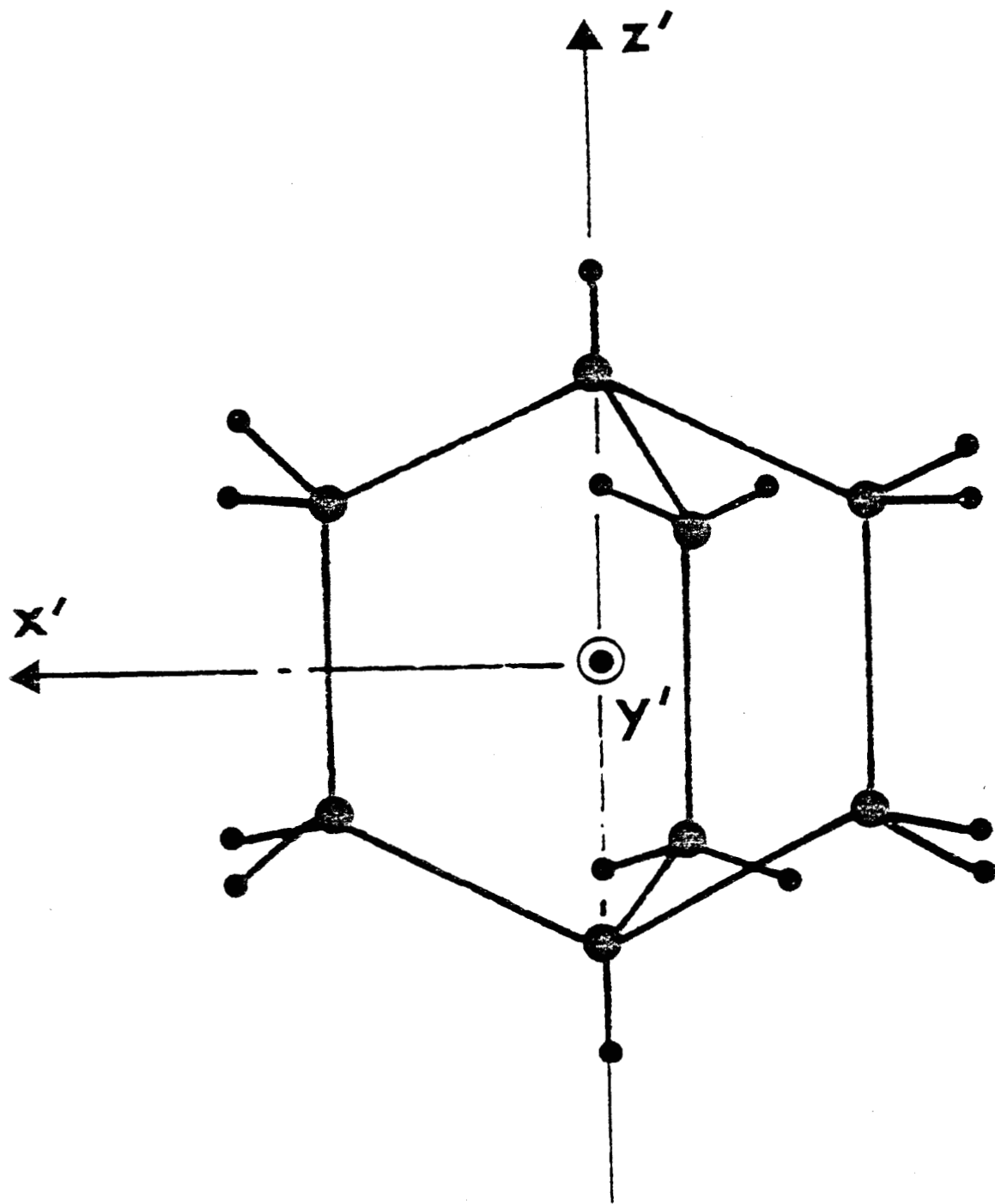


Figure 34 : Molécule de bicyclo [2, 2, 2] octane représentée dans le repère moléculaire utilisé pour l'étude des structures par fonctions adaptées aux symétries.



En effet, dans chacun de ces composés, nous avons obtenu un bon accord sur une centaine de réflexions indépendantes, en utilisant suivant les cas 3, 4 ou 5 paramètres dans l'affinement ; ce qui nous a permis de déterminer les "positions d'équilibre" et les amplitudes quadratiques moyennes de translation et de libration isotropes ou non.

Cependant ce modèle de Frenkel est difficilement applicable aux cristaux plastiques dans lesquels les molécules effectuent des librations de très grande amplitude.

Ceci a été le cas des phases plastiques de l'éthane et d'un autre cristal plastique (43) que nous avons étudié : le bicyclo [2, 2, 2] octane (figure 34).

Dans ces deux composés les amplitudes de libration sont très importantes et le modèle de Frenkel a donné des affinements de mauvaise qualité.

C'est ainsi que dans le bicyclo [2, 2, 2] octane, le facteur de reliabilité R_w affiné était de 42 % avec un modèle de Frenkel simple et de 17 % avec un modèle de Frenkel décrivant la libre rotation uniaxiale autour de l'axe d'ordre 3 moléculaire.

Nous avons aussi étudié la structure de ces cristaux plastiques en décomposant la probabilité d'orientation des molécules : $f(\omega)$, sur des fonctions adaptées aux symétries de la molécule et du réseau. Lorsque le réseau cristallin est cubique et lorsque la symétrie moléculaire est élevée : T_d , O ou O_h , les fonctions utilisées sont les harmoniques et les rotateurs cubiques, et les paramètres utilisés dans l'affinement sont alors peu nombreux : six paramètres pour un groupe facteur $m\ 3\ m$ lorsque la décomposition de $f(\omega)$ est effectuée jusqu'à l'ordre 10. Lorsque la molécule possède un axe d'ordre 3, le nombre de paramètres de l'affinement est légèrement plus important ; c'est ainsi que dans le groupe facteur $m\ 3\ m$ pour une décomposition jusqu'à l'ordre 10, si la symétrie moléculaire est C_{3v} il y a 14 paramètres et si elle est D_{3h} il y a 9 paramètres.

Cependant, dans ce cas (C_{3v} ou D_{3h}) les paramètres A_{mm}^l , sont alors liés à deux types de probabilité d'orientation très différentes. C'est ainsi que ceux A_{m1}^l , qui définissent celle de l'axe d'ordre 3 moléculaire, sont obtenus avec beaucoup de précision lors des affinements.

Les autres termes A_{mm}^{ℓ} , ($m' \neq 1$) liés à la rotation de la molécule autour de cet axe d'ordre 3, sont obtenus avec beaucoup moins de précision, surtout lorsque cet axe est aligné suivant les directions [001] du réseau cristallin cubique.

Dans ce cas une bonne approximation consiste souvent à utiliser un modèle de libre rotation uniaxiale autour de cet axe d'ordre 3 moléculaire, en annulant ces termes A_{mm}^{ℓ} , avec $m' \neq 1$.

Il est certain que l'adamantane et ses substitués ne sont pas les cristaux plastiques idéaux pour l'utilisation de cette méthode de décomposition des probabilités d'orientation : les molécules étant beaucoup trop localisées dans l'espace.

En effet, dans ces composés, à qualité égale d'affinement, cette méthode a nécessité plus de paramètres que celle utilisant un modèle de Frenkel. Nous avons cependant tiré parti de cette trop grande localisation des molécules dans l'espace, en pouvant ainsi étudier les limites de cette méthode.

A l'opposé de l'adamantane et de ses substitués, les deux cristaux plastiques dont les affinements à l'aide des modèles de Frenkel avaient été non concluants (très grande amplitude de libration), ont donné d'excellents résultats avec cette méthode : $R_w = 2.4\%$ avec trois paramètres pour l'éthane et $R_w = 5\%$ avec quatre paramètres pour le bicyclo [2, 2, 2] octane (figure 34).

Cette méthode de décomposition des probabilités d'orientation permet de décrire (comme les modèles de Frenkel), l'anisotropie des rotations des molécules grâce à l'étude de $f(\omega)$ et de $C_{\mu}(\theta, \varphi)$. Cependant, seul le groupe facteur du cristal moyen ($m \ 3 \ m$) étant alors pris en compte, ce formalisme est incapable de décrire directement l'anisotropie des translations.

Un problème très important a une fois de plus été mis en évidence lors de ces études ; il concerne l'obtention pour $f(\omega)$ et $C_{\mu}(\theta, \varphi)$ de probabilités définies positives lors des affinements.

Nous avons vu en effet que dans le cas de molécules fortement localisées dans l'espace, la méthode consistant à affiner le potentiel moyen $V(\omega)$ au lieu de la probabilité moyenne d'orientation $f(\omega)$ était inapplicable

parce que convergent beaucoup trop lentement.

Que la probabilité d'orientation $f(\omega)$ obtenue dans l'affinement soit définie positive ou non, il est nécessaire de toujours l'examiner de façon critique. Etudions en effet le cas théorique d'un cristal plastique dans lequel les amplitudes des librations sont très faibles et celles de translation au contraire très importantes. Dans ce cristal, le facteur de température de translation : $\exp(-2\pi^2 X^2 \langle u_x^2 \rangle)$ éteint toutes les réflexions de Bragg correspondant à une valeur de X élevée, et les coefficients A_{mm}^{ℓ} , avec ℓ important sont indéterminables dans l'affinement. Nous obtenons donc dans ce cas une probabilité d'orientation $f(\omega)$ affinée beaucoup moins localisée que celle correspondant à la réalité.

Indépendamment du modèle utilisé, nous avons étudié qualitativement l'importance de l'effet sur les facteurs de structure expérimentaux du couplage translation - rotation dans les adamantanes substitués : suivant l'amplitude du vecteur excentrement \vec{e}_{CT} , suivant la fréquence et l'encombrement stérique liés aux réorientations de ce vecteur \vec{e}_{CT} et suivant les amplitudes de libration et de translation de la molécule. Cependant nous n'avons pas étudié quantitativement ce couplage translation - rotation qui dans le premier modèle (Frenkel) nécessiterait trop de paramètres et dans le second modèle (décomposition de $f(\omega)$) introduirait des fonctions mathématiques que nous n'avons pas encore calculées.

Nous avons cependant pu vérifier qu'indépendamment de la qualité des affinements et du nombre de paramètres utilisés, ces deux méthodes d'analyse des structures des cristaux plastiques donnent toujours les mêmes résultats : mêmes "positions d'équilibres", mêmes amplitudes isotropes ou non des mouvements thermiques de translation et de rotation.

CHAPITRE VII

RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS $C_{10}H_{15}CN$

Les adamantanes substitués que nous avons étudiés ont tous (à l'exception du 2-adamantanol) un tenseur d'inertie moléculaire dont l'axe principal correspond au dipole de la molécule puisque celle-ci n'est pas centrée.

Les molécules de ces composés dans leur phase plastique peuvent donc effectuer deux types de mouvements de réorientation : une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire et une réorientation endosphérique de cet axe dans le réseau cristallin.

En R.M.N et en I.Q.N.S ces deux mouvements sont aisément accessibles séparément lorsque les deux fréquences correspondantes sont très différentes l'une de l'autre comme dans le cas du cyano-adamantane (chapitre XII), (24).

Lorsque ces deux fréquences sont proches l'une de l'autre, cette séparation, impossible en R.M.N du proton, nécessite en I.Q.N.S une étude expérimentale en température très détaillée suivie d'un traitement du signal laborieux. L'étude de la relaxation diélectrique apporte dans ce cas la connaissance d'un renseignement très important celui de la fréquence de Debye. Cette fréquence de Debye n'a qu'une valeur phénoménologique, mais elle est reliée directement et uniquement au mouvement de réorientation endosphérique des dipôles et son énergie d'activation lorsque les molécules sont rigides est certainement identique à celle déduite à l'aide d'un modèle microscopique. La relaxation diélectrique permet en outre (53), (81) d'accéder à l'ordre local dans les cristaux plastiques par l'intermédiaire du facteur de corrélation de KIRKWOOD g ainsi que nous le verrons dans le paragraphe suivant.

I) RAPPELS

La plupart des adamantanes substitués possédant un moment électrique permanent, peuvent être considérés comme des diélectriques constitués de dipôles permanents orientables.

Les propriétés de tels diélectriques ont fait l'objet de plusieurs études détaillées (47, 48, 49, 50) dont nous allons rappeler les principaux résultats.

Si le phénomène de relaxation diélectrique considéré est à temps de relaxation unique, la loi de décroissance de la polarisation du diélectrique lors de la suppression au temps $t = 0$, d'un champ électrique statique est

$$P(t) = P(0) \exp(-t/\tau) \quad [48]$$

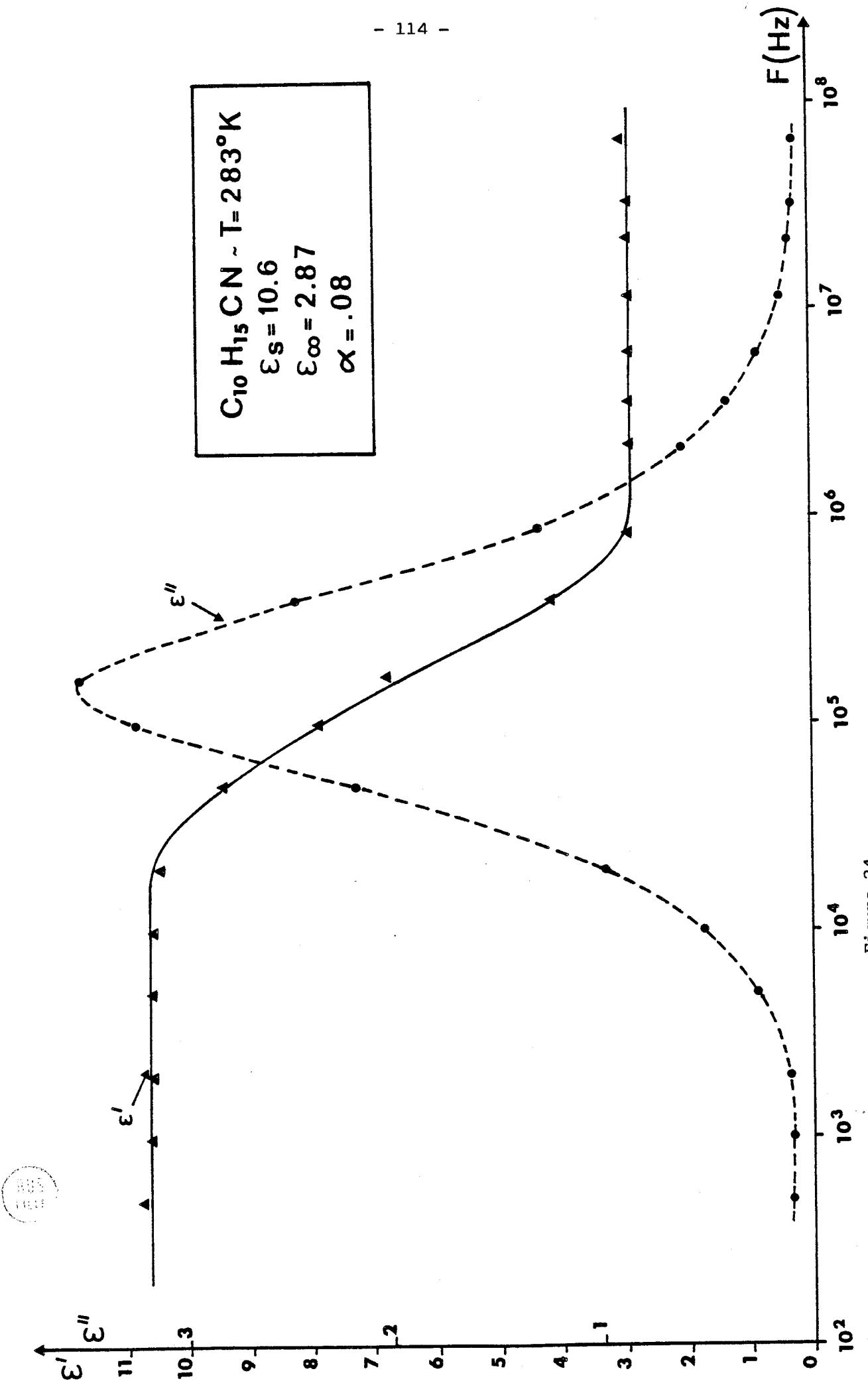


Figure 34

La constante diélectrique complexe relative $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ pour un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω , est décrite par les équations de Debye à temps de relaxation unique :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i \omega \chi \tau} \quad [49]$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \chi^2 \tau^2} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \omega \chi \tau}{1 + \omega^2 \chi^2 \tau^2} \quad [50]$$

Avec

- * $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ la constante diélectrique et le facteur de perte en fonction de la pulsation.
- * τ le temps de relaxation moléculaire
- * χ un facteur numérique qui tient compte du champ interne.
- * ϵ_S et ϵ_∞ les valeurs de la constante diélectrique pour $\omega = 0$ et $\omega = \infty$.

Les équations [50] conduisent à l'expression classique du cercle de COLE (51) :

$$\left[\epsilon' - \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} \right]^2 + \epsilon''^2 = \left[\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \right]^2 \quad [51]$$

L'absorption est maximum pour la fréquence critique f_c qui correspond au temps de relaxation de Debye τ_D :

$$\tau_D = \chi \tau = \frac{1}{2\pi f_c} \quad [52]$$

Le facteur numérique χ calculé à partir de la théorie du champ interne d'ONSAGER (47) appliqué à un diélectrique constitué de dipôles permanents orientables, permet de relier le temps de relaxation moléculaire au temps de relaxation de Debye mesuré expérimentalement :

$$\tau_D = \frac{3 \epsilon_S}{2 \epsilon_S + \epsilon_\infty} \tau \quad [53]$$

La théorie de KIRKWOOD - FRÖHLICH (48), (52) des liquides diélectriques polaires est souvent utilisée pour relier les paramètres électrostatiques des molécules aux évaluations expérimentales de la constante diélectrique statique.

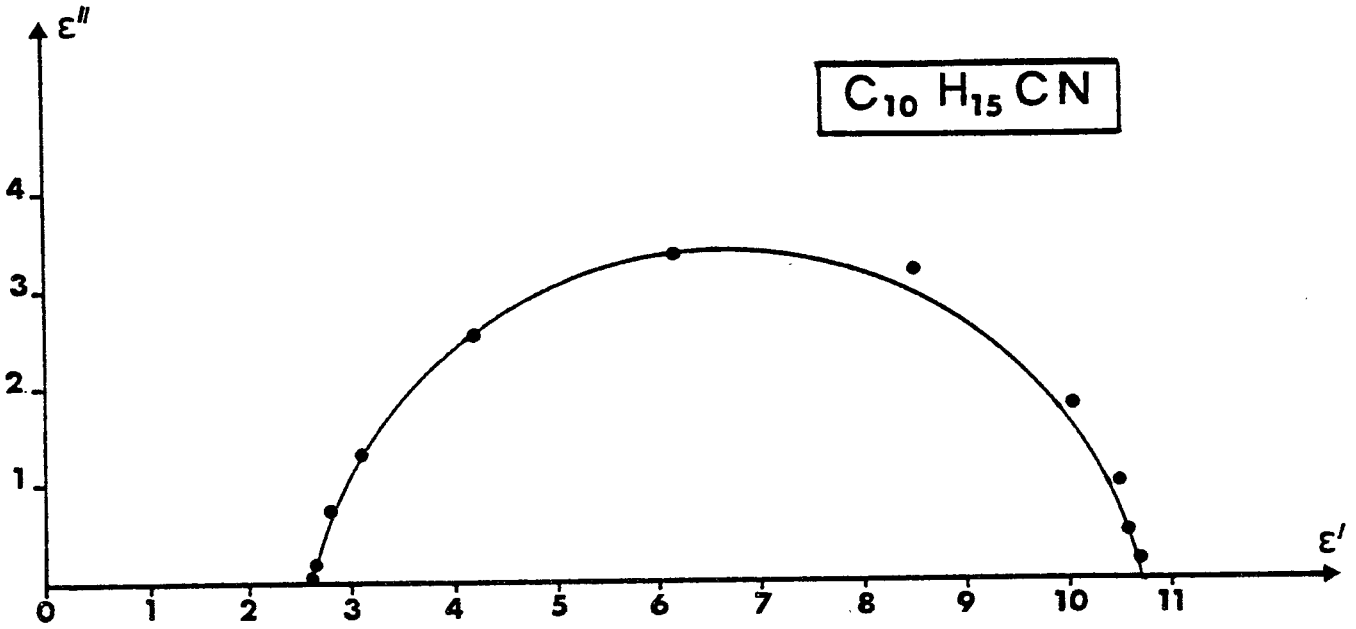


Figure 36 : Cercle de COLE et COLE (excentré) dans $C_{10}H_{15}CN$ à $T = 243 \text{ }^\circ K$
 $\epsilon_s = 10.72$, $\epsilon_\infty = 2.64$, $\alpha = .1$

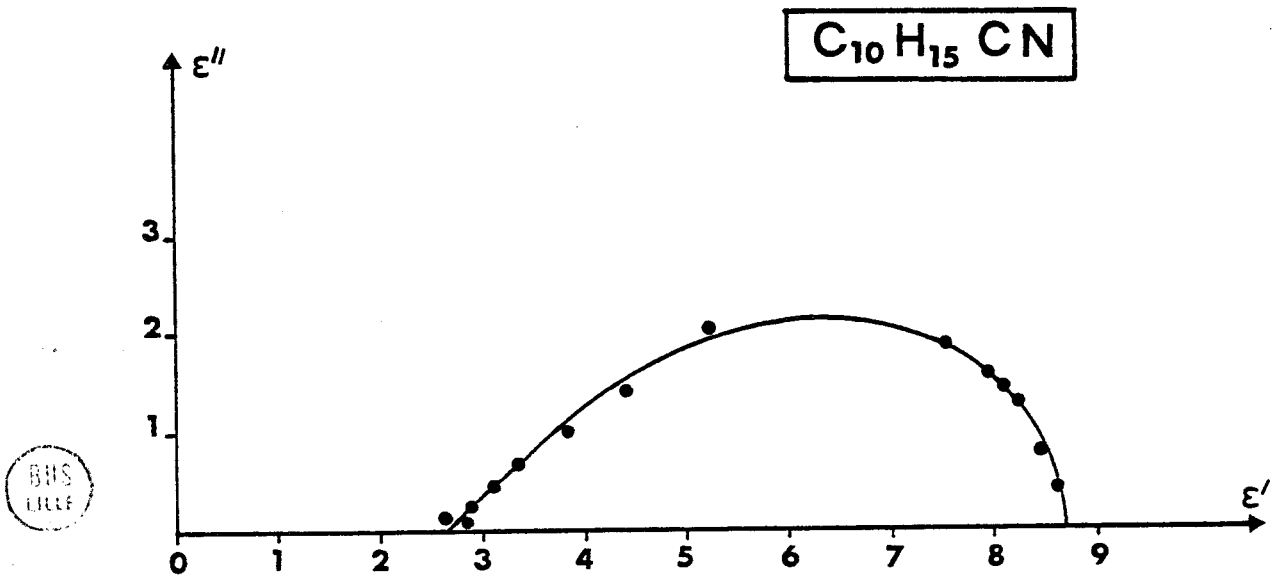


Figure 37 : Courbe de DAVIDSON et COLE dans $C_{10}H_{15}CN$ à $T = 213 \text{ }^\circ K$.
 $\epsilon_s = 8.7$, $\epsilon_\infty = 2.62$, $\beta = .5$

On utilise alors la formule suivante :

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{4 \pi N}{V} \frac{3 \epsilon_S}{2 \epsilon_S + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{g \mu^2}{3 kT} \quad [54]$$

N est le nombre de dipôles permanents contenus dans l'échantillon de volume V, et μ est le moment dipolaire de la molécule isolée en phase vapeur.

Le facteur de corrélation diélectrique de KIRKWOOD g, tient compte des corrélations de paires entre les dipôles permanents des molécules dues aux interactions à courte portée.

Si les molécules corrélées ont tendance à orienter leurs moments dipolaires parallèlement entre eux, alors $g > 1$; si l'ordre local est anti-parallèle : $g < 1$; si il n'y a pas de corrélations, ou bien des corrélations qui tendent à arranger les dipôles perpendiculairement entre eux, alors $g = 1$.

Dans le cas d'un cristal cubique, BORDEWIJK (50) a montré que la formule de KIRKWOOD - FRÖHLICH [54] est exacte dans la mesure où l'on peut considérer que les molécules sont caractérisées par un dipôle permanent $\vec{\mu}$ et une polarisabilité scalaire constante.

Le moment dipolaire μ' de la molécule dans la phase plastique est relié au moment dipolaire μ par la relation suivante :

$$\mu' = \mu \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \quad [55]$$

II) CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'admittance d'un condensateur rempli de diélectrique s'écrit :

$$Y = G + i B \quad \text{avec} \quad G = \omega C_a \epsilon'' \quad \text{et} \quad B = \omega (C_a \epsilon' + C_r) \quad [56]$$

C_a et C_r sont respectivement les capacités actives et résiduelles de la cellule de mesure que l'on détermine par un étalonnage préalable.

En basse fréquence (0 - 200 kHz) l'admittance Y à mesurer est comparée à une admittance étalon à l'aide de deux ponts comparateurs d'admittance.

En haute fréquence, la cellule est connectée :

- * soit à un résonateur parallèle (100 kHz - 400 MHz)
- * soit à une ligne de mesure de taux d'ondes stationnaires : T.O.S (100 MHz - 1 GHz).

L'appareillage ayant été conçu essentiellement pour travailler à la température ambiante, les mesures ne peuvent être effectuées que de 150°K à 360°K.

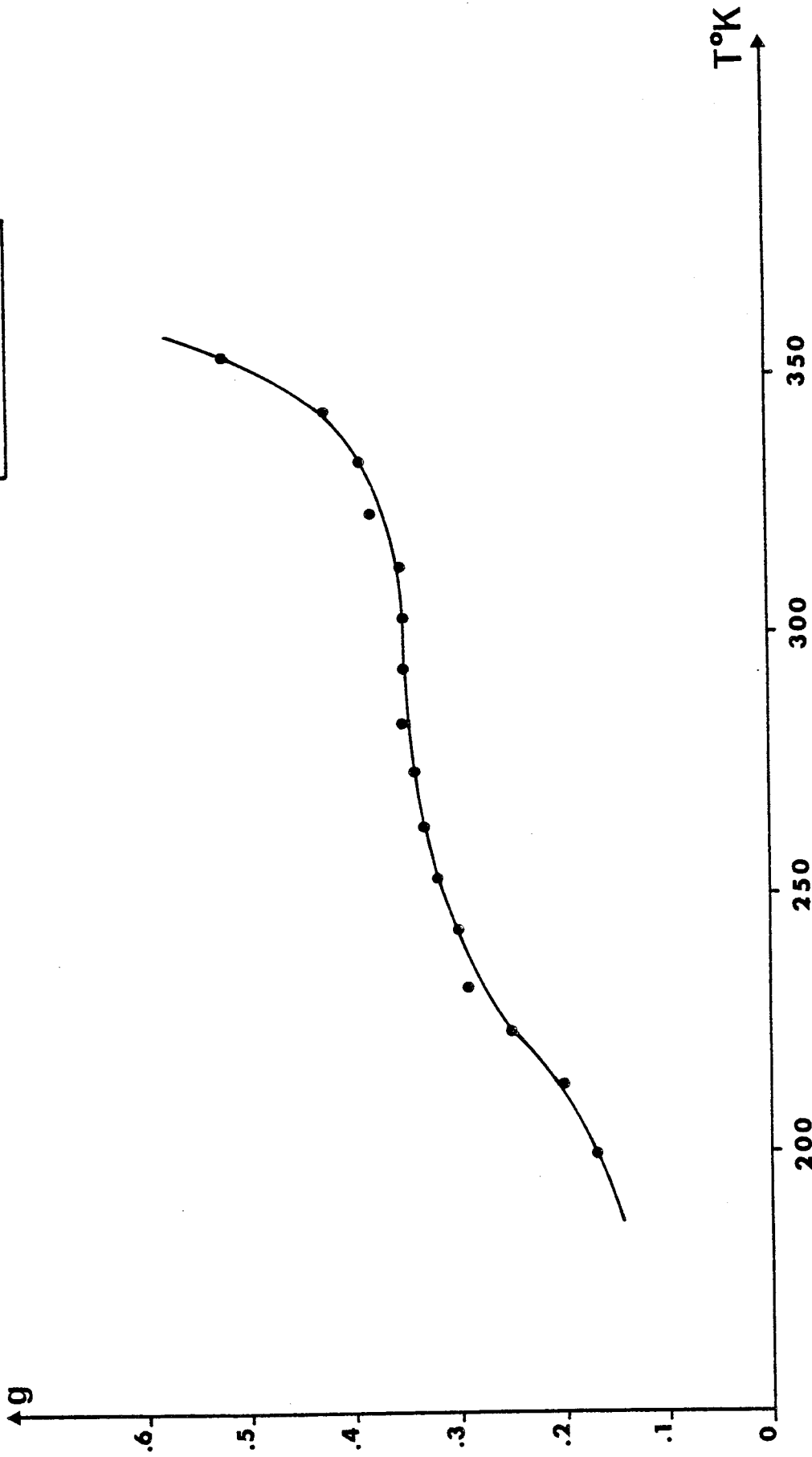


Figure 38 : Facteur de corrélation de Kirkwood g en fonction de la température dans $C_{10}H_{15}CN$.

La masse calorifique très importante de la cellule de mesure nous permet d'être assuré d'une précision et d'une stabilité en température meilleure que 1 degré, à condition d'attendre 1 heure avant de commencer les mesures. La relaxation diélectrique d'un composé solide peut être mesurée avec deux types d'échantillon : monocristallin ou en poudre.

Dans le cas d'un réseau cristallin cubique les résultats obtenus avec ces deux sortes d'échantillon étant à priori identiques, nous n'avons pas effectué d'étude sur monocristal.

Les valeurs expérimentales que nous avons mesurées devaient donc être corrigées afin de tenir compte du coefficient de remplissage η_r de la poudre par rapport au monocristal.

Nous avons le choix entre deux lois de corrections (54),

$$\text{celle de LOOYENGA : } \frac{\epsilon_{\text{exp}}^{*1/3} - \epsilon_m^{*1/3}}{\epsilon^{*1/3} - \epsilon_m^{*1/3}} = \eta_r \quad [57]$$

$$\text{celle de BRUGGEMAN : } \frac{\epsilon^* - \epsilon_{\text{exp}}^*}{\epsilon^* - \epsilon_m^*} = (1 - \eta_r) \left(\frac{\epsilon_{\text{exp}}^*}{\epsilon_m^*} \right)^{1/3} \quad [58]$$

Avec respectivement ϵ_{exp}^* , ϵ^* , ϵ_m^* les constantes diélectriques relatives complexes : expérimentale, du cristal et du milieu (ici de l'air $\epsilon_m^* = 1$).

La formule de BRUGGEMAN (55) n'étant pas cohérente aux faibles coefficients de remplissage, nous avons choisi d'utiliser celle de LOOYENGA (56). Il est cependant important de préciser que, compte tenu des valeurs de η_r et de ϵ_{exp}^* que nous avons, les deux formules de correction [57] et [58] donnent des résultats ϵ^* très similaires.

Les pertes expérimentales ϵ_{exp}'' peuvent être décomposées en deux contributions :

$$\epsilon_{\text{exp}}''(\omega) = \epsilon''(\omega) + \epsilon_C''(\omega) = \epsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad [59]$$

- Avec : $\epsilon''(\omega)$: pertes par absorption dipolaire
- $\epsilon_C''(\omega)$: pertes par conductivité
- σ : conductivité des porteurs libres
- ϵ_0 : constante diélectrique du vide.

Nous n'avons jamais observé en basse fréquence l'existence d'une conductivité liée à des porteurs de charges libres : effet MAXWELL - WAGNER.

Les courbes représentant $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ présentent une régularité parfaite (figure 35) qui permet d'obtenir ϵ_s , ϵ_∞ et τ_D à mieux que 5 %.

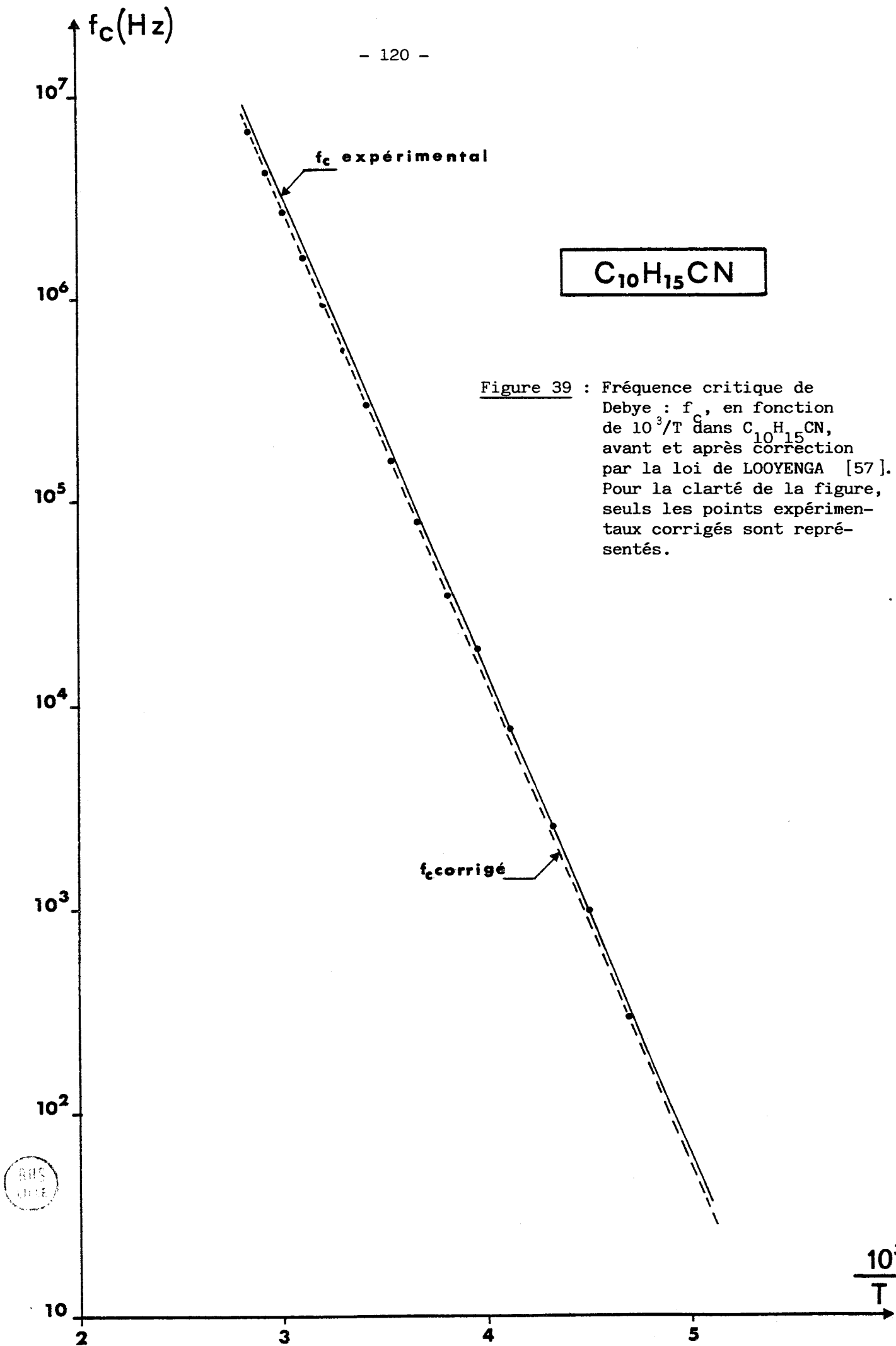


Figure 39 : Fréquence critique de Debye : f_c , en fonction de $10^3/T$ dans $C_{10}H_{15}CN$, avant et après correction par la loi de LOOYENGA [57]. Pour la clarté de la figure, seuls les points expérimentaux corrigés sont représentés.

III) RELAXATION DIELECTRIQUE DU CYANO-ADAMANTANE

Les 3.5 grammes de cyano-adamantane en poudre que nous avons introduits dans la capacité cylindrique de mesure de cinq centimètres de longueur correspondent à un coefficient de remplissage η_r de 0.47.

La valeur de ϵ_∞ reste pratiquement constante (tableau 14) quelque soit la température, et sa valeur moyenne est égale à $\bar{\epsilon}_\infty = 2.8 \pm .2$.

En tenant compte de la polarisation atomique (57), cette valeur moyenne correspond à un indice de réfraction tout à fait plausible :

$$n = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}_\infty}{1.05}} = 1.6 \pm .1$$

Il est donc assuré que le domaine de relaxation que nous avons observé est unique.

L'interprétation théorique de la première partie a été effectuée en supposant qu'il n'existe qu'un temps de relaxation : τ_D .

Il arrive que l'on n'observe non pas un temps de relaxation unique, mais une distribution de temps de relaxation $f(\tau_D)$ dont la valeur moyenne est $\bar{\tau}_D$.

Dans ce cas la constante diélectrique complexe relative s'écrit sous la forme suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau_D) d\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \quad [60]$$

Cette distribution peut être calculée en tenant compte des interactions atomiques et moléculaires (58, 59, 60, 61).

Différentes expressions empiriques permettent de décrire les variations de la constante diélectrique complexe expérimentale. Les deux plus connues sont :

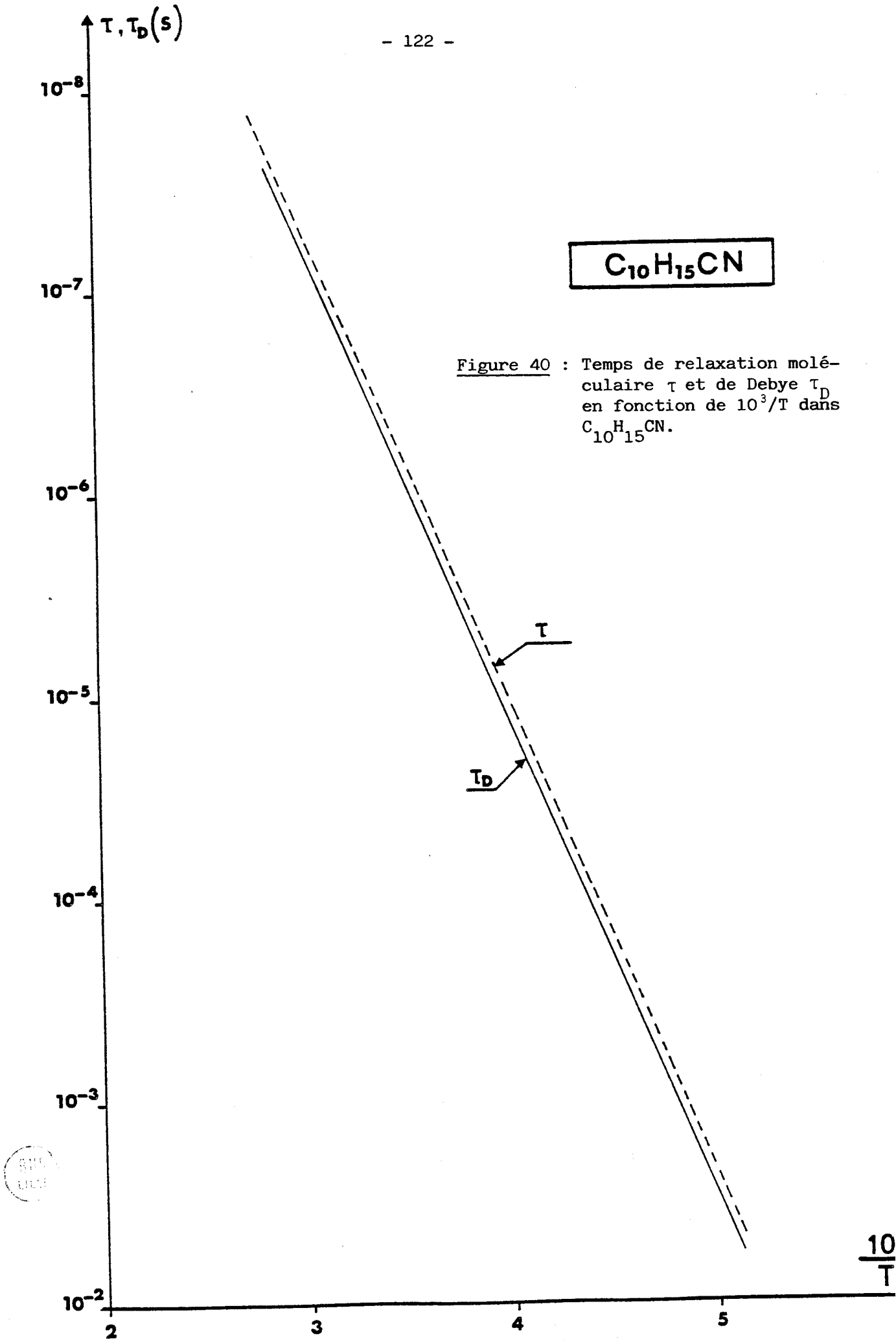
- ★ La relation de COLE et COLE (51) utilisée dans le cas de diagramme en arc de cercle excentré :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\bar{\tau}_D)^{1-\alpha}} \quad [61]$$

Les coordonnées du centre de cet arc de cercle sont alors :



Figure 40 : Temps de relaxation moléculaire τ et de Debye τ_D en fonction de $10^3/T$ dans C₁₀H₁₅CN.



$$\omega' = \frac{\omega_S + \omega_\infty}{2} \quad \text{et} \quad \omega'' = \frac{1}{2} (\epsilon_\infty - \epsilon_S) \operatorname{tg} \frac{\alpha \Pi}{2}$$

★ la relation de DAVIDSON et COLE (62) utilisée dans le cas de diagrammes assymétriques :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{\left[1 + i\omega\tau_D\right]^{1-\beta}} \quad [62]$$

Nous avons constaté que les valeurs corrigées $\epsilon^*(\omega)$ étaient mieux représentées par une distribution de COLE et COLE au dessus de 235°K (figure 36) et par une distribution de COLE et DAVIDSON en dessous de cette température qui est celle de transition du cristal (figure 37), (tableau 14).

Au dessus de la température de transition, la très faible valeur du paramètre α obtenue par affinement montre que le cyano-adamantane dans sa phase plastique se comporte pratiquement comme s'il n'avait qu'un temps de relaxation τ_D unique.

La faible valeur de la constante diélectrique statique relative ϵ_S ainsi que son absence de variation entre 200° et 340°K sont certainement liées à la très basse fréquence de réorientation du dipole : ≤ 4 MHz.

Dans cette gamme de température, le cyano-adamantane se comporte pratiquement du point de vue dipolaire comme un cristal ordonné.

Le calcul du facteur de KIRKWOOD g a été effectué en prenant $\bar{\epsilon}_\infty = 2.8$, $\mu = 3.94$ Debye et en tenant compte de la variation de masse volumique avec la température.

La valeur de ce facteur de KIRKWOOD g toujours inférieure à 1 (figure 38) met en évidence un arrangement local très anti-parallèle.

Les fréquences caractéristiques que nous avons obtenues suivent une loi d'Arrhénius parfaite (figure 39), de la forme :

$$f_c = f_c^0 \exp\left(\frac{-H}{RT}\right) \quad \text{avec :}$$

$$f_c^0 \text{ (expérimental)} = 2.93 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad H \text{ (expérimental)} = 44.3 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$f_c^0 = 2.72 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad H = 44.6 \text{ kJ.mole}^{-1} \quad [63]$$

Le fait d'avoir utilisé un échantillon en poudre au lieu d'un monocristal n'a donc fait varier que le facteur pré-exponentiel, et de 10 % seulement. Sur la figure 40 nous avons représenté les temps de relaxation corrigés moléculaires et de Debye obtenus à partir des équations [52] et [53] :



T° K	200	213	223	232	243	253	263	273	283	293	303	313	323	333	343	353
α					.1	.1	.07	.06	.08	.07	0	0	.05	.02	.03	0
β	.45	.5	.33	.32												
F_c (kHz) $f_{c_{exp}}$.07	.34	1.20	3.16	9.56	22.9	39	92.5	182	373	711	1160	1910	3400	5040	7730
f_c (kHz)	.05	.30	1.03	2.60	7.8	19.3	34	80	155	347	562	939	1590	2610	4180	6580
ϵ_{∞}	2.68	2.62	2.58	2.54	2.64	2.8	3.0	2.9	2.87	2.58	2.72	2.86	3.04	3.1	3.1	3.1
ϵ_S	8.2	8.7	10	10.7	10.7	10.9	10.7	10.64	10.64	9.92	9.84	9.7	9.78	10.18	10.33	12
g	.17	.20	.25	.29	.30	.32	.33	.34	.35	.35	.35	.35	.38	.39	.42	.52

Tableau 14 : $f_{c_{exp}}$ est la fréquence correspondant au maximum de $\epsilon''_{exp}(\omega)$. Toutes les autres valeurs de ce tableau ont été obtenues après correction par la formule de LOOYENGA [57].

$$\tau = 5.22 \times 10^{-15} \exp(44.6 \text{ kJ/RT}) \text{ s}, \tau_D = 6.78 \times 10^{-15} \exp(44.6 \text{ kJ/RT}) \text{ s}$$

[64]

Si l'on admet que la limite actuelle de résolution des appareils de diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons est de 10^{-10} secondes, le mouvement de réorientation des dipôles dans le cyano-adamantane n'est donc visible avec cette technique qu'à une température supérieure à 260°C.

IV) CONCLUSION

La relaxation diélectrique contribue de façon décisive à la mesure des fréquences de réorientation ainsi qu'à l'étude de l'ordre local dans les cristaux plastiques.

Les temps de relaxation moléculaire τ et de Debye τ_D des dipôles du cyano-adamantane ont ainsi été mesurés par cette technique, indépendamment du mouvement de rotation uniaxiale des molécules.

Si les mesures ont pu être obtenues assez facilement dans le cas du cyano-adamantane, il n'en est pas de même pour les autres adamantanes substitués.

Les mesures deviennent en effet très difficiles à effectuer lorsque les fréquences de réorientation des dipôles sont supérieures à 1 GHz, ce qui est malheureusement le cas pour la plupart des cristaux plastiques.

Nous avons aussi montré que les molécules de cyano-adamantane forment un ordre local anti-parallèle quelque soit la température comprise entre 200°K et 350°K.

Nous pensons qu'un calcul théorique du facteur de KIRKWOOD g , nous permettra de savoir si ces corrélations locales anti-parallèles sont dues à l'encombrement stérique ou à l'interaction dipolaire.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES

INTRODUCTION A LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Depuis très longtemps la résonance magnétique nucléaire (R.M.N) est utilisée intensivement pour l'étude des liaisons chimiques dans les molécules en solution.

Cette technique a commencé à intéresser les physiciens il y a environ 40 ans, et a tout d'abord été utilisée pour l'étude des interactions entre protons dans les solides.

Les premières applications de la R.M.N à l'étude des mouvements moléculaires dans les solides datent d'environ trente ans (63).

Depuis quelques années de nouvelles méthodes de R.M.N permettent d'obtenir des renseignements très intéressants sur les interactions faisant intervenir des noyaux autres que le proton. Cependant ces nouvelles techniques, nécessitant un matériel coûteux encore très peu répandu, ainsi qu'une mise en oeuvre très sophistiquée, nous avons décidé de n'étudier dans une première étape que la résonance magnétique nucléaire du proton.

En R.M.N du proton, les mouvements des molécules dans les cristaux plastiques peuvent être obtenus à l'aide de deux types d'expériences différentes : les premières étudient la relaxation des systèmes de spins et les secondes le second moment de la raie d'absorption.

Les phénomènes de relaxation sont observables dans un système de spins lorsque celui-ci est mis hors d'équilibre. Dans ce cas, l'étude de l'évolution temporelle des composantes transversales et longitudinales (par rapport à \vec{H}_0) du moment magnétique macroscopique permet d'accéder respectivement aux temps de relaxation spin - spin : T_2 et spin - réseau : T_1 .

La valeur du temps de relaxation longitudinal T_1 permet, à l'aide de modèles mathématiques plus ou moins élaborés, de calculer les temps de corrélation relatifs aux divers mouvements moléculaires.

Cependant une déficience de la technique des temps de relaxation est qu'en général, celle-ci est incapable de distinguer de façon univoque parmi les divers mouvements possibles : ceux qui existent réellement. La mesure du second moment M_2 de la raie d'absorption apporte dans ce cas une description qualitative aisée des mouvements de cette molécule : si elle est fixe ou si elle effectue des réorientations et lesquelles.

Aux chapitres VIII et IX nous allons tout d'abord introduire successivement les formalismes correspondant au calcul du second moment M_2 de la raie d'absorption et du temps de relaxation spin - réseau T_1 .

Dans le chapitre X, nous analyserons qualitativement en température à partir des mesures de second moment M_2 , les mouvements des molécules dans plusieurs adamantanes substitués.

Nous procéderons ensuite à l'étude du temps de relaxation spin - réseau T_1 , en utilisant successivement : un modèle de rotation diffusionnelle isotrope à temps de corrélation unique pour l'adamantanone (chapitre XI), et à deux temps de corrélation pour le cyano-adamantane (chapitre XII), puis un modèle de sauts dans le cas de l'adamantane (chapitre XIII).

CHAPITRE VIII

SECOND MOMENT M_2 DE LA RAIE D'ABSORPTION

I) RAIE D'ABSORPTION D'UN SYSTEME DE SPINS IDENTIQUES

Lorsque l'on place un système de noyaux identiques de moment cinétique de spin $\hbar I$ et de rapport gyromagnétique γ dans un champ magnétique continu \vec{H}_0 , celui-ci précesse autour de \vec{H}_0 avec une pulsation appelée pulsation de LARMOR $\omega_0 = \gamma H_0$ [65].

Sauf si on le précise explicitement, I et γ seront par la suite le spin et le rapport gyromagnétique du proton.

On définit un trièdre orthonormé OXYZ fixe par rapport au laboratoire, tel que \vec{H}_0 soit suivant OZ.

Lorsqu'en plus du champ magnétique continu \vec{H}_0 , on applique un champ magnétique radio-fréquence suivant OX : $\vec{H}_{RF} \cos \omega t$, le système de spins acquiert dans les conditions de régime permanent une aimantation macroscopique dont la composante le long de cet axe OX est :

$$M_X = H_{RF} [\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t] \quad [66]$$

On peut montrer (64) que $\chi''(\omega)$ est proportionnel à la puissance absorbée par l'échantillon de l'énergie radio-fréquence.

Lorsque l'on effectue une expérience de R.M.N large bande, la mesure de l'absorption en fonction de la fréquence du champ magnétique radio-fréquence, permet donc d'obtenir la valeur de $\chi''(\omega)$.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, on utilise très souvent lors du balayage en fréquence une détection synchrone ; le signal observé est alors proportionnel à la dérivée par rapport à la fréquence de l'absorption :

$$\frac{\partial \chi''(\omega)}{\partial \omega} : \text{figure (41)}.$$

Les moments magnétiques nucléaires étant de l'ordre de 10^{-3} magnétons de BOHR et les distances inter-nucléaires de l'ordre de quelques Angströms, le champ local dans les réseaux rigides ainsi que la largeur à mi-hauteur de l'absorption correspondante sont de quelques Gauss (pour les protons : 1 Gauss = 1 G \equiv 4257,6 Hz).

La mesure détaillée de la fonction $\chi''(\omega)$ apporte en elle même peu de renseignements sur le comportement des spins du système. En effet, le calcul de $\chi''(\omega)$ nécessite la connaissance des états propres de l'Hamiltonien du système réduit à sa partie séculaire : $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$ dans

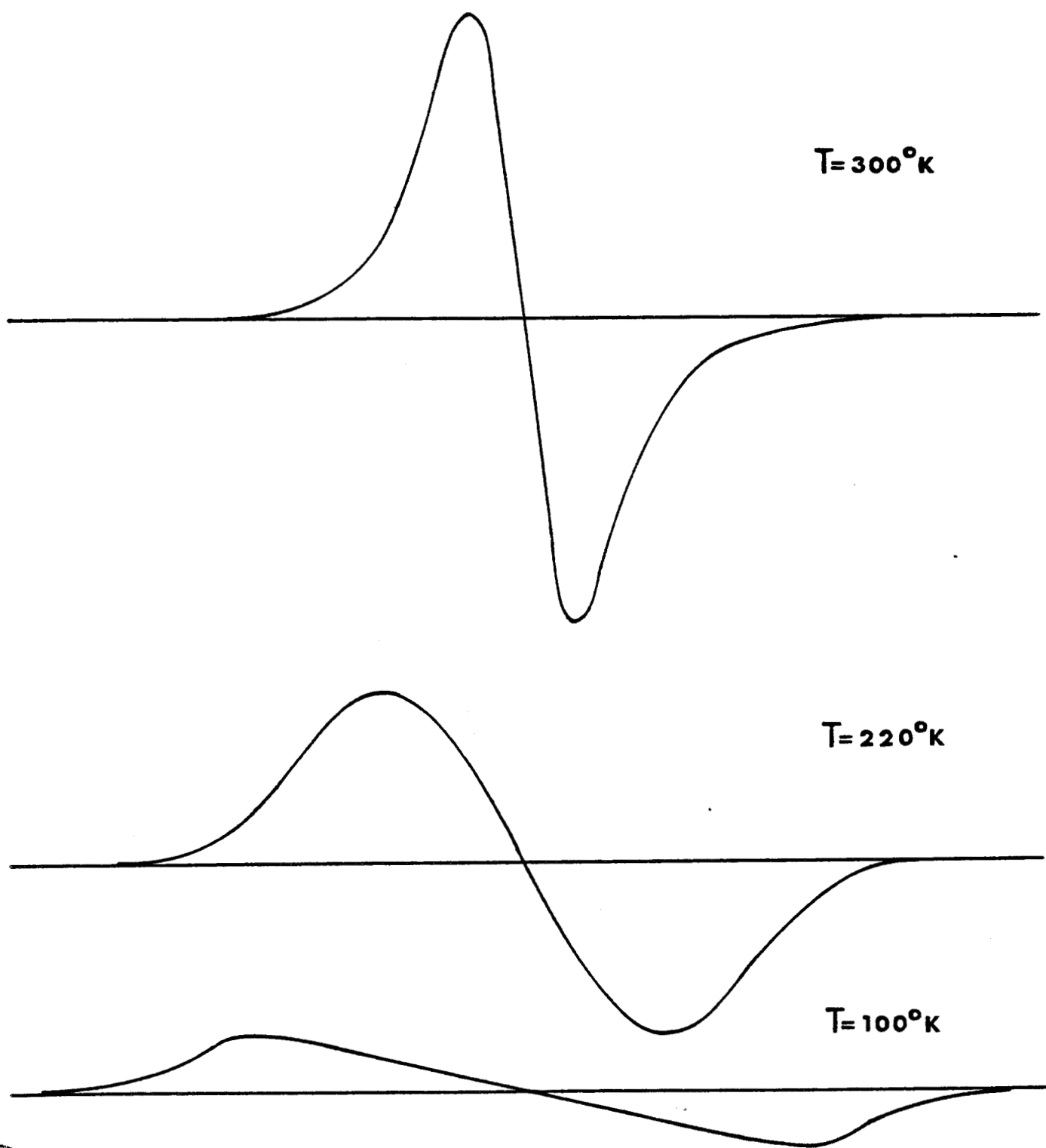


Figure 41 : $\frac{\partial \chi''(\omega)}{\partial \omega}$ dans le chloro-adamantane : $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$



lequel $\mathcal{H}'_1(t)$ représente la partie de l'Hamiltonien de perturbation qui commute avec \mathcal{H}_0 (chapitre IX). Aucune solution exacte n'a pu être apportée à ce jour à ce problème.

C'est pourquoi, au lieu de considérer la fonction $\chi''(\omega)$ elle-même, on n'utilise que les valeurs de ses moments :

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n \chi''(\omega) d\omega / \int \chi''(\omega) d\omega \quad [67]$$

Ces moments M_n sont intéressants à considérer car on peut les calculer à partir des premiers principes sans connaître les états propres de l'Hamiltonien précédent. On obtient :

$$M_2 = - \frac{\text{tr} \{ [\mathcal{H}'_1, M_X]^2 \}}{\text{tr} \{ M_X^2 \}} \quad [68]$$

Le premier moment est toujours choisi nul. On étudie le second moment, beaucoup plus rarement le quatrième moment très fastidieux à calculer théoriquement (65) et plus difficile à mesurer expérimentalement avec précision puisque la contribution des ailes de la courbe, où le rapport signal sur bruit est faible, a une plus grande importance.

Le troisième moment qui caractérise l'assymétrie de la raie d'absorption est en général nul, mais peut être utilisé pour étudier les formes de raie en présence de déplacements chimiques anisotropes (66).

Lorsque le système étudié est constitué de spins identiques, le second moment calculé à l'aide de l'équation [68] est le suivant :

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \left[\overline{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) / r_{jk}^3} \right]^2 \quad [69]$$

θ_{jk} est l'angle formé entre le vecteur \vec{r}_{jk} joignant les spins j et k et le champ magnétique extérieur continu H_0 .

Dans l'équation [69] la barre horizontale correspond à la moyenne temporelle effectuée sur les positions des spins lorsque ceux-ci effectuent des mouvements de fréquence très supérieure à celle correspondant à la variation de l'interaction dipolaire : $\frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\Delta M_2}$.

ΔM_2 représente la diminution du second moment par rapport à sa valeur lorsque ces mouvements de fréquence élevée n'existent pas.

L'effet des mouvements des spins dans un échantillon est donc de moyenner le champ local, ce qui correspond à un rétrécissement de la raie d'absorption. La diminution consécutive du second moment, caractéristique du type de mouvements effectués par les spins de l'échantillon, permet donc une étude qualitative des réorientations moléculaires.

II) SECOND MOMENT DE LA RAIE D'ABSORPTION DANS UN ECHANTILLON DE POUDRE D'UN SYSTEME DE SPINS IDENTIQUES

Par la suite, les seconds moments correspondant aux spins fixes ou effectuant une rotation uniaxiale ou isotrope seront indexés respectivement par les lettres f, u et i.

Dans un échantillon de poudre, lorsque les spins sont fixes (pas de moyenne temporelle), le second moment M_2 est obtenu à partir de l'équation [69] en effectuant une moyenne spatiale sur θ_{jk} indiquée par des chevrons :

$$\langle M_2 (f) \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \left\langle \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{r_{jk}^3} \right)^2 \right\rangle = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k r_{jk}^{-6} \quad [70]$$

Lorsque les spins sont mobiles, il est souvent très utile d'utiliser la relation suivant (67) :

$$\left\langle \left[\frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \right]^2 \right\rangle = 0.8 \overline{r^{-3}}^2 - 2.4 \left[\overline{x^2 r^{-5}} \times \overline{y^2 r^{-5}} + \overline{x^2 r^{-5}} \times \overline{z^2 r^{-5}} + \overline{y^2 r^{-5}} \times \overline{z^2 r^{-5}} - \overline{xy r^{-5}}^2 - \overline{xz r^{-5}}^2 - \overline{yz r^{-5}}^2 \right] \quad [71]$$

x, y, z sont les composantes de \vec{r} par rapport à un trièdre moléculaire orthonormé quelconque.

C'est ainsi que lorsque l'ensemble des spins effectue une rotation uniaxiale d'ordre n, en utilisant l'équation précédente, on obtient :

$$\langle M_2 (u) \rangle = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}^u)^2}{r_{jk}^6} \quad \text{si } n \geq 3 \quad [72]$$

$$\langle M2(u) \rangle = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \frac{1 - 3 \sin^2 \theta_{jk}^u \cos^2 \theta_{jk}^u}{r_{jk}^6} \quad \text{si } n = 2 \quad [73]$$

θ_{jk}^u est l'angle entre le vecteur \vec{r}_{jk} et l'axe de cette rotation uniaxiale. Lorsque tous les vecteurs \vec{r}_{jk} sont perpendiculaires à l'axe de rotation, on obtient (si $n \geq 3$) le résultat classique (64) :

$$\langle M2(u) \rangle = \frac{1}{4} \langle M2(f) \rangle \quad [74]$$

De même lorsque l'ensemble des spins effectue une rotation isotrope endosphérique libre, on constate aisément que l'équation [71] s'annule.

Par raison de symétrie cette annulation reste valable pour un monocristal :

$$M2(i) = 0 \quad [75]$$

III) SECOND MOMENT DE LA RAIE D'ABSORPTION EN R.M.N. DU PROTON DANS DES ECHANTILLONS DE POUDRE D'ADAMANTANES SUBSTITUES

Dans un cristal moléculaire, lorsque l'on effectue un balayage en fréquence autour des conditions de LARMOR du proton, l'absorption expérimentale est liée à l'interaction des protons avec tous les atomes du cristal.

C'est ainsi que dans un échantillon d'adamantane en poudre : $C_{10}H_{16}$, la valeur du second moment est la suivante (64) :

$$\begin{aligned} \langle M2 \rangle &= \langle M2(H-H) \rangle + \langle M2(H-C) \rangle \\ &= \frac{3}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H(I_H+1) \sum_{\substack{k \in H \\ k \neq j}} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \gamma_H^2 \gamma_{C13}^2 \hbar^2 I_{C13}(I_{C13}+1) \sum_{k' \in C13} r_{jk}^{-6} \end{aligned} \quad [76]$$

La faible valeur γ_{C13} ainsi que l'abondance naturelle des atomes de C^{13} (1 %) nous permettent donc de ne tenir compte par la suite que des interactions proton - proton.

Dans ces cristaux moléculaires, le second moment total peut être décomposé en deux termes : intra et inter moléculaires suivant le fait que les deux spins considérés appartiennent ou non à la même molécule :

$$M2(\text{total}) = M2(\text{intra}) + M2(\text{inter}) \quad [77]$$

Le calcul du second moment réduit par le mouvement est en général très difficile à effectuer (68), surtout si θ et r varient simultanément comme dans le cas du succinonitrile (44).

Lorsque les molécules des adamantanes substitués effectuent une rotation uniaxiale, leur rigidité permet le calcul précis du second moment intra-moléculaire ([72], [73]) ; seul celui inter-moléculaire nécessite alors un calcul approché.

Lorsque la symétrie de ces molécules est C_{3v} , la valeur de $\langle M2 (\text{intra}, u) \rangle$ obtenue avec l'équation [72] : $4G^2$, est pratiquement égale à celle calculée avec l'équation [74] : $4.1 G^2$.

Pour ces molécules de symétrie C_{3v} , nous avons donc décidé d'effectuer le calcul du second moment inter-moléculaire uniaxial à l'aide de l'équation [74].

$$\langle M2 (\text{inter}, u) \rangle \approx \frac{1}{4} \langle M2 (\text{inter}, f) \rangle \quad [78]$$

D'après nos calculs les seconds moments correspondant aux molécules fixes (phase bloquée) varient suivant les adamantanes substitués de 15 à 17 G^2 pour la contribution intra-moléculaire et de 4 à 6 G^2 pour celle inter-moléculaire.

Pour tous ces composés, le second moment total de la phase dans laquelle les mouvements sont bloqués est donc compris entre $19G^2$ et $23G^2$ et celui correspondant à une rotation uniaxiale autour de l'axe d'ordre 3 moléculaire (C_{3v}) est de l'ordre de $5G^2$.

Lorsque les molécules effectuent des réorientations endosphériques, nous avons vu ([75]) que le second moment intra-moléculaire isotrope est nul :

$$M2 (\text{intra}, i) = 0 \quad [79]$$

Le calcul de la contribution inter-moléculaire isotrope est effectué (69) en disposant tous les spins d'une même molécule au centre de masse de la molécule moyenne.

Lorsque le réseau cristallin est cubique faces centrées (paramètre a) avec quatre molécules par maille, et si l'échantillon est en poudre, on obtient

$$\langle M2 (\text{total}, i) \rangle (G^2) = \frac{653\ 400}{a^6 (\text{\AA})} \quad [80]$$

Le paramètre cristallin a des phases plastiques des adamantanes substitués que nous avons étudiés variant de 9.52 Å à 9.97 Å, le second moment total correspondant à la rotation isotrope est pour ces composés de l'ordre de $0.8G^2$.

Lorsqu'une molécule d'adamantane substitué de symétrie C_{3v} passe successivement par suite de l'élévation de température d'une position fixe à une rotation uniaxiale, puis de cette rotation uniaxiale à une rotation isotrope, les fréquences correspondant aux variations des interactions dipolaires sont les suivantes :

$$f_{\text{uniaxial}} \# \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(20 - 5) G^2} \# 20 \text{ kHz} \quad f_{\text{isotrope}} \# \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(5 - .8) G^2} \# 10 \text{ kHz.}$$

CHAPITRE IX

RELAXATION LONGITUDINALE EN R.M.N

L'Hamiltonien du système précédent (chapitre VIII) constitué de n spins identiques de moment $\hbar I$ et de rapport gyromagnétique γ , placé dans le champ magnétique externe constant \vec{H}_0 , peut être écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad [81]$$

L'énergie de Zeeman ainsi que la valeur correspondante de M_z à l'équilibre sont les suivantes :

$$\hbar \mathcal{H}_0 = -\gamma H_0 \sum_{j=1}^n I_z^j \quad [82]$$

$$M_z(\text{équilibre}) = \frac{n \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 kT} H_0 \quad \text{si } \gamma \hbar H_0 \ll kT \quad [83]$$

Pour les hydrogènes des cristaux plastiques, sujets de cette étude, $\mathcal{H}_1(t) - \overline{\mathcal{H}_1(t)}$ représente la partie dépendant du temps, de l'interaction dipolaire qui relie le système de spins au réseau.

Dans le traitement semi-classique de REDFIELD (70), $\mathcal{H}_1(t)$ est supposé être une fonction stationnaire et stochastique du temps.

Nous appelons $\mathcal{H}_1'(t)$ la partie (séculaire) de $\mathcal{H}_1(t)$ diagonale en \mathcal{H}_0 et $\mathcal{H}_1''(t)$ la partie restante (non séculaire) :

$$\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_1'(t) + \mathcal{H}_1''(t) \quad [84]$$

La relaxation longitudinale intervient grâce à $\mathcal{H}_1''(t)$ qui ne commutent pas avec \mathcal{H}_0 , peut induire des transitions Zeeman et ramener ce système vers l'équilibre.

La constante de temps T_1 de la relaxation spin - réseau est donc proportionnelle à $|\overline{\mathcal{H}_1''(t)} - \overline{\mathcal{H}_1'(t)}|^2$, tandis que le second moment M_2 est proportionnel à $|\overline{\mathcal{H}_1'(t)}|^2$.

I) FONCTION DE CORRELATION

Dans les cristaux plastiques, l'Hamiltonien modulé au hasard par les réorientations des molécules est l'Hamiltonien dipolaire :

$$\mathcal{H}_D(t) = \hbar \gamma^2 \sum_{i < j} \sum_{m=-2}^2 V_m(ij) Y_m^2 [\theta_{ij}(t), \varphi_{ij}(t)] / r_{ij}^3(t) \quad [85]$$

Les $Y_m^2 [\theta_{ij}, \varphi_{ij}]$ sont les harmoniques sphériques normalisées d'ordre 2 correspondant aux angles azimutaux θ_{ij} et polaires φ_{ij} du vecteur \vec{r}_{ij} joignant les deux atomes i et j , dans le système du laboratoire.

Les $V_m(ij)$ sont donnés par :

$$\begin{aligned}
 V_0(ij) &= \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left[I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j - 4 I_z^i I_z^j \right] \\
 V_{\pm 1}(ij) &= \mp \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \left[I_z^i I_{\pm}^j + I_{\pm}^i I_z^j \right] \\
 V_{\pm 2}(ij) &= \sqrt{\frac{6\pi}{5}} I_{\pm}^i I_{\pm}^j
 \end{aligned}
 \tag{86}$$

L'effet des mouvements moléculaires sur la relaxation peut se décrire à l'aide des fonctions de corrélation F et des densités spectrales J suivantes :

$$F_{ijkl}^{mm'}(t) = \frac{Y_m^2 [ij(0)]}{r_{ij}^3(0)} \times \frac{Y_{m'}^2 [kl(t)]^*}{r_{kl}^3(t)}
 \tag{87}$$

$$J_{ijkl}^{mm'}(\omega) = \int_0^{\infty} \cos(\omega t) F_{ijkl}^{mm'}(t) dt
 \tag{88}$$

On peut montrer que seuls les termes avec $m = m'$ interviennent dans le calcul de T_1 .

Lorsqu'on étudie deux spins isolés, seules existent les fonctions d'auto-corrélation $F_{ij}^m(t) = F_{ijij}^{mm}(t)$ et les densités spectrales $J_{ij}^m(\omega) = J_{ijij}^{mm}(\omega)$; l'approche du système des deux spins vers son équilibre est alors donnée par une seule exponentielle de constante de temps : T_1 facilement définie. L'extension des résultats précédents aux systèmes comportant plus de deux spins n'est pas évidente a priori.

Dans ces systèmes la relaxation peut en effet dépendre des fonctions de corrélation croisée ([87]) entre trois ou quatre spins.

Dans plusieurs études théoriques (71, 72, 73, 74) effectuées sur des exemples particuliers, les auteurs introduisent plusieurs temps de relaxation. Cependant, aux erreurs de mesure près, les expériences correspondantes n'ont mis en évidence qu'un seul temps de relaxation.

Le seul système théorique (75, 76) dans lequel interviennent des différences significatives par rapport au modèle à exponentielle unique est celui constitué par trois spins identiques, isolés, disposés en triangle équilatéral, effectuant des rotations de 120° dans un plan perpendiculaire au champ magnétique appliqué \vec{H}_0 .

Ce système observé dans NH_3 et CH_3CN (77, 78) est très différent de celui de l'adamantane et de ses substitués dans lequel les spins, tous proches les uns des autres, effectuent des mouvements endosphériques.

De plus, pour un système initialement descriptible par une température de spin, on montre que la valeur et la pente initiale à $t = 0$ ne sont pas changées par les corrélations croisées dont les effets sont seulement de retarder la relaxation aux temps non nuls (76).

C'est pourquoi, indépendamment de l'existence des corrélations croisées, la pente initiale de l'aimantation $M_z(t)$ est égale à la valeur $1/T_1$ obtenue en utilisant seulement les fonctions d'auto-corrélations (64, 79) :

$$T_1^{-1} = \frac{6\pi}{5n} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{j \neq i, i=1}^n \left[J_{ij}^1(\omega_0) + 4 J_{ij}^2(2\omega_0) \right] \quad [89]$$

Dans l'adamantane et ses substitués, comme dans la plupart des cristaux plastiques, la variation de la relaxation longitudinale par rapport à cette pente initiale, si elle existe, est toujours plus faible que l'incertitude expérimentale.

La relaxation longitudinale sera donc analysée avec une simple exponentielle en utilisant seulement les fonctions d'auto-corrélation.

II) DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA RELAXATION LONGITUDINALE

Le principal mécanisme de relaxation du proton dans les cristaux plastiques provient du couplage dipole - dipole entre les protons, modulé par les mouvements de diffusion ou de rotation des molécules :

$$T_1^{-1} = T_{1\text{rot}}^{-1} + T_{1\text{diffusion}}^{-1} \quad [90]$$

En utilisant le calcul de TORREY (80), nous obtenons dans la limite des longues corrélations ($\omega_0 \tau_D \geq 1$), pour un réseau cubique faces centrées avec quatre molécules par maille :

$$T_{1\text{diffusion}}^{-1} = 159 \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) c}{a^6 \omega_0^2 \tau_D} \quad [91]$$

$$T_2^{-1} = 64 \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) c}{a^6} \tau_D \quad [92]$$

τ_D est le temps moyen entre deux sauts, a le paramètre de la maille cubique et c le nombre de protons par molécule.

Dans l'adamantane et ses substitués, l'auto-diffusion des molécules est beaucoup trop lente pour donner une contribution significative au temps de relaxation spin - réseau qui est donc exclusivement contrôlé par les mouvements de rotation. Par la suite nous ne tiendrons compte que de ce mécanisme.

$T_{1\text{rot}}^{-1}$ peut être décomposé en deux termes : intra et inter moléculaires, selon le fait que les deux spins qui interagissent appartiennent ou non à la même molécule :

$$T_1^{-1} \# T_{1\text{rot}}^{-1} = T_{1\text{rot,intra}}^{-1} + T_{1\text{rot,inter}}^{-1} \quad [93]$$

Dans la plupart des cristaux moléculaires les distances inter-moléculaires sont plus importantes que celles intra-moléculaires.

Les phénomènes de relaxation [87] et d'absorption [69] en R.M.N étant proportionnels aux distances à la puissance -6, les termes intra-moléculaires contribuent de façon primordiale au temps de relaxation longitudinal T_1 et au second moment M_2 .

III) MESURE DES TEMPS DE RELAXATION DE L'ADAMANTANONE ET DU CYANO-ADAMANTANE

Nous avons vu que lorsqu'un système de spins est placé dans un champ magnétique continu \vec{H}_0 , la composante macroscopique du moment magnétique devient non nulle suivant \vec{H}_0 (OZ).

Il est possible de faire tourner ce moment magnétique macroscopique à l'aide d'un champ magnétique sinusoïdal radio-fréquence \vec{H}_{RF} suivant OX, à la fréquence de LARMOR correspondant aux spins étudiés.

Suivant la durée d'application de ce champ magnétique radio-fréquence, ce moment magnétique macroscopique est amené suivant OY (impulsion de $\Pi/2$), ou devient suivant OZ opposé à sa valeur initiale (impulsion de Π). L'axe de la bobine de mesure étant suivant OY, il est toujours nécessaire de ramener le moment magnétique macroscopique suivant cet axe afin de le détecter.

La relaxation transversale est mesurée en appliquant une impulsion de $\Pi/2$, puis en observant la décroissance de $M_y(t)$.

La relaxation longitudinale est très souvent étudiée à l'aide d'une séquence d'impulsion classique : ($\Pi - t - \Pi/2$).

La première impulsion de Π permet au moment magnétique de devenir opposé à sa valeur initiale : $M_z(\text{équilibre})$ [83].

Après avoir laissé ce système relaxer vers l'équilibre pendant le temps t , il suffit de ramener le moment magnétique $M_z(t)$ suivant OY à l'aide d'une impulsion de $\Pi/2$ afin de le détecter.

Les temps de relaxation spin - réseau T_1 et spin - spin T_2 de l'adamantanone et du cyano-adamantane ont été mesurés à 60 MHz par B. ARNAUD et M.L. SCHOUTEENTEN en utilisant les séquences d'impulsion précédentes respectives ($\Pi - t - \Pi/2$) et $\Pi/2$, sur un spectromètre R.M.N BRÜCKER S.X.P.

La valeur expérimentale de M_z suivant la loi habituelle $M_z(t) = M_z(\text{équilibre}) [1 - 2 \exp(-t/T_1)]$, l'importance des corrélations croisées dans ces deux composés a été négligée.

Les températures en dessous et au dessus de celle ambiante ont été obtenues en réchauffant un flux d'azote gazeux, préalablement refroidi dans le premier cas par un passage dans un Dewar contenant de l'azote liquide. La température de l'échantillon en poudre de volume 1 cm^3 environ a été régulée à mieux de 2°C .

CHAPITRE X

ÉTUDE DE QUELQUES ADAMANTANES SUBSTITUÉS EN R.M.N LARGE BANDE

I) 1-FLUORO-ADAMANTANE : $C_{10}H_{15}F$

L'étude de l'évolution en température du second moment du fluoro-adamantane nous permet de faire les constatations suivantes (figure 42) :

- ★ Entre 200°K et 525°K (fusion), la molécule effectue des mouvements endosphériques visibles en R.M.N large bande, donc de fréquence très supérieure à celle correspondant à l'interaction dipolaire (20 kHz).
- ★ Lorsque la température décroît en dessous de 200°K, les mouvements de la molécule ralentissent progressivement : ils n'ont pas complètement disparus à 100°K.

D'après la forme de la molécule, il semble que la réorientation des dipôles soit le mouvement le plus lent, donc celui qui se bloque le premier ; sa fréquence serait donc de l'ordre de 20 kHz à 200°K.

Le mouvement vraisemblablement le plus rapide : celui de la rotation uniaxiale, se bloquerait donc à une température inférieure à 200°K.

Les fréquences de ces deux mouvements moléculaires doivent être suffisamment proches l'une de l'autre pour que l'on n'observe cependant qu'une croissance lente du second moment en dessous de 200°K et non un palier correspondant à la rotation uniaxiale pure.

- ★ La transition (221.6°K) ne change pas qualitativement les mouvements de la molécule, tout au plus doit-elle en faire varier les fréquences.

L'évolution avec la température du second moment du fluoro-adamantane est donc identique à celle observée dans l'adamantane (82) : figure (43), malgré un blocage en température des réorientations plus lent dans $C_{10}H_{15}F$.

Ces résultats corroborent totalement ceux que nous avons obtenus par d'autres techniques : diffraction des rayons X, relaxation diélectrique et I.Q.N.S.

A la température ambiante la structure cristalline cubique faces centrées est désordonnée avec 8 positions d'équilibre pour chaque molécule (chapitre IV.b).

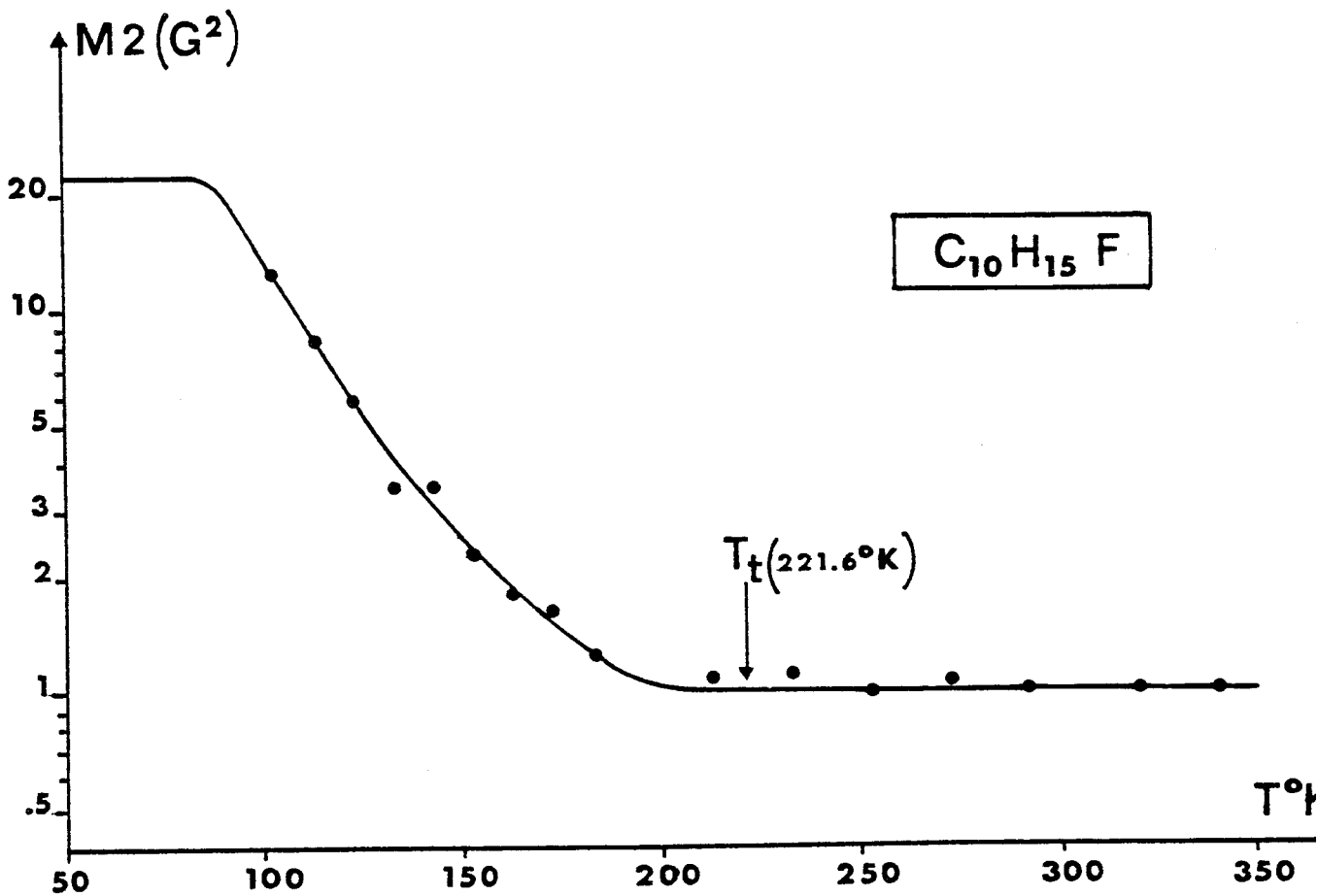


Figure 42

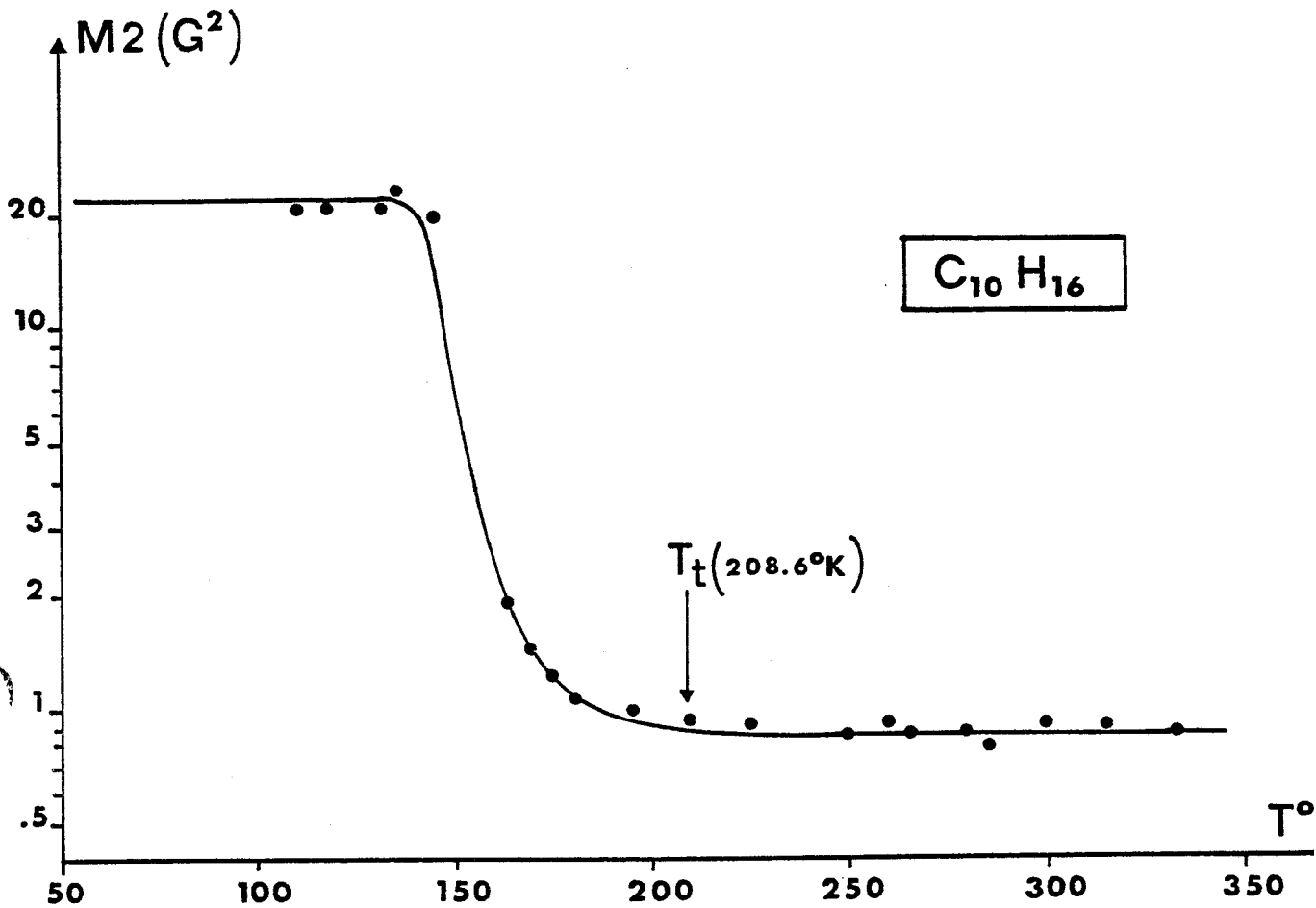


Figure 43

BHS
LIFE

L'étude de la relaxation diélectrique que nous avons effectuée, a montré que la fréquence de réorientation des dipôles entre les axes d'ordre 3 du cristal est de l'ordre de 10 GHz à la température ambiante.

La fréquence de ces réorientations est donc suffisante pour que les mouvements de la molécule soient considérés comme endosphériques en R.M.N large bande.

Ce résultat est cohérent avec celui obtenu à l'aide d'expériences préliminaires que nous avons effectuées en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (24). A 300°K, les deux mouvements : rotation uniaxiale de la molécule autour de son axe d'ordre 3 et réorientation de celui-ci entre les axes [111] du cristal, ont été observés sur le spectromètre à temps de vol I.N.5. de l'Institut Laüe Langevin. Compte tenu de la résolution en énergie de cet appareil, les fréquences correspondantes sont comprises en 10^{10} et 10^{12} Hz et les mouvements de la phase plastique du fluoro-adamantane sont donc bien endosphériques en R.M.N.

II) 1-IODO-ADAMANTANE : C₁₀H₁₅I

L'examen de la figure 44 nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- ★ Entre 150°K et 347°K (fusion) la molécule effectue des mouvements uniaxiaux.
- ★ A 150°K la fréquence de cette rotation uniaxiale est de l'ordre de celle correspondant à l'interaction dipolaire (20 kHz).
- ★ La fréquence de cette rotation uniaxiale décroît progressivement en dessous de 150°K pour s'annuler vers 100°K.
- ★ Le second moment ne varie pas sensiblement lors de la transition (211°K). La structure de la phase basse température ne doit pas être très différente de celle de la phase haute température afin que le second moment inter-moléculaire reste pratiquement constant.

Le second moment étant toujours très supérieur à 1 Gauss² dans la phase cristalline, les mouvements ne sont pas endosphériques : la fréquence de réorientation de l'axe d'ordre 3 de la molécule est donc toujours très inférieure à 10 kHz.

La valeur du second moment expérimental correspond parfaitement à la valeur théorique obtenue pour une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire C - I : 6 G².

Des mesures de I.Q.N.S. (figure 45) nous ont permis de constater que la fréquence de réorientation des dipôles est toujours inférieure à 10 GHz puisque ce mouvement est invisible sur I.N.5, et que celle correspondant à la rotation uniaxiale est très rapide ; de l'ordre de 10¹¹ Hz à 300°K.

La valeur du facteur de structure élastique incohérent (E.I.S.F.) est en effet caractéristique d'une rotation uniaxiale (24).

L'étude de la relaxation diélectrique de ce composé nous a permis de vérifier que les dipôles ne se réorientent pas dans la phase cristalline.

De même le groupe spatial orthorhombique (a = 8.863 Å, b = 8.675 Å, c = 6.709 Å) obtenu en diffraction des rayons X à la température ambiante est difficilement compatible avec des mouvements de réorientation du dipôle.

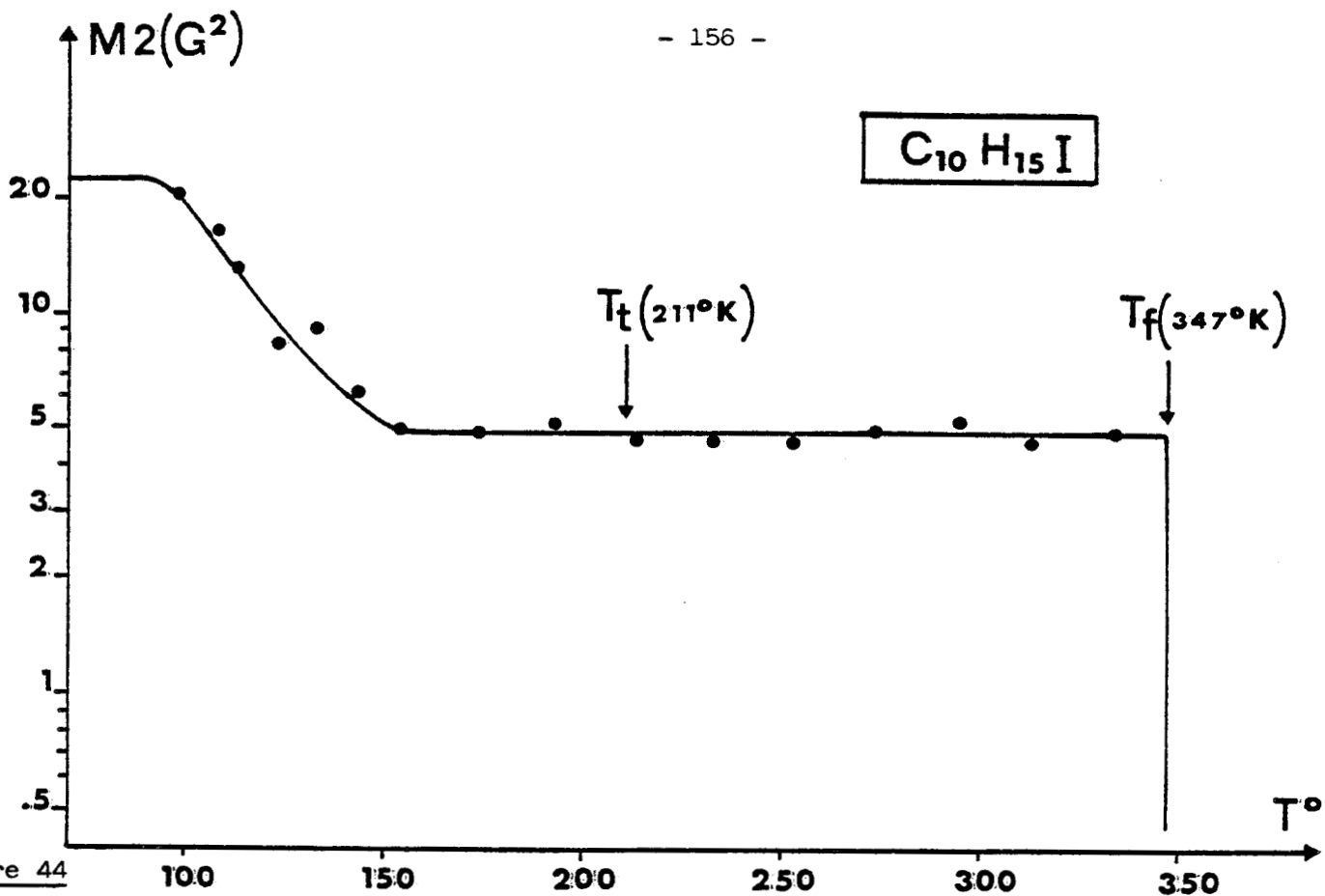


Figure 44

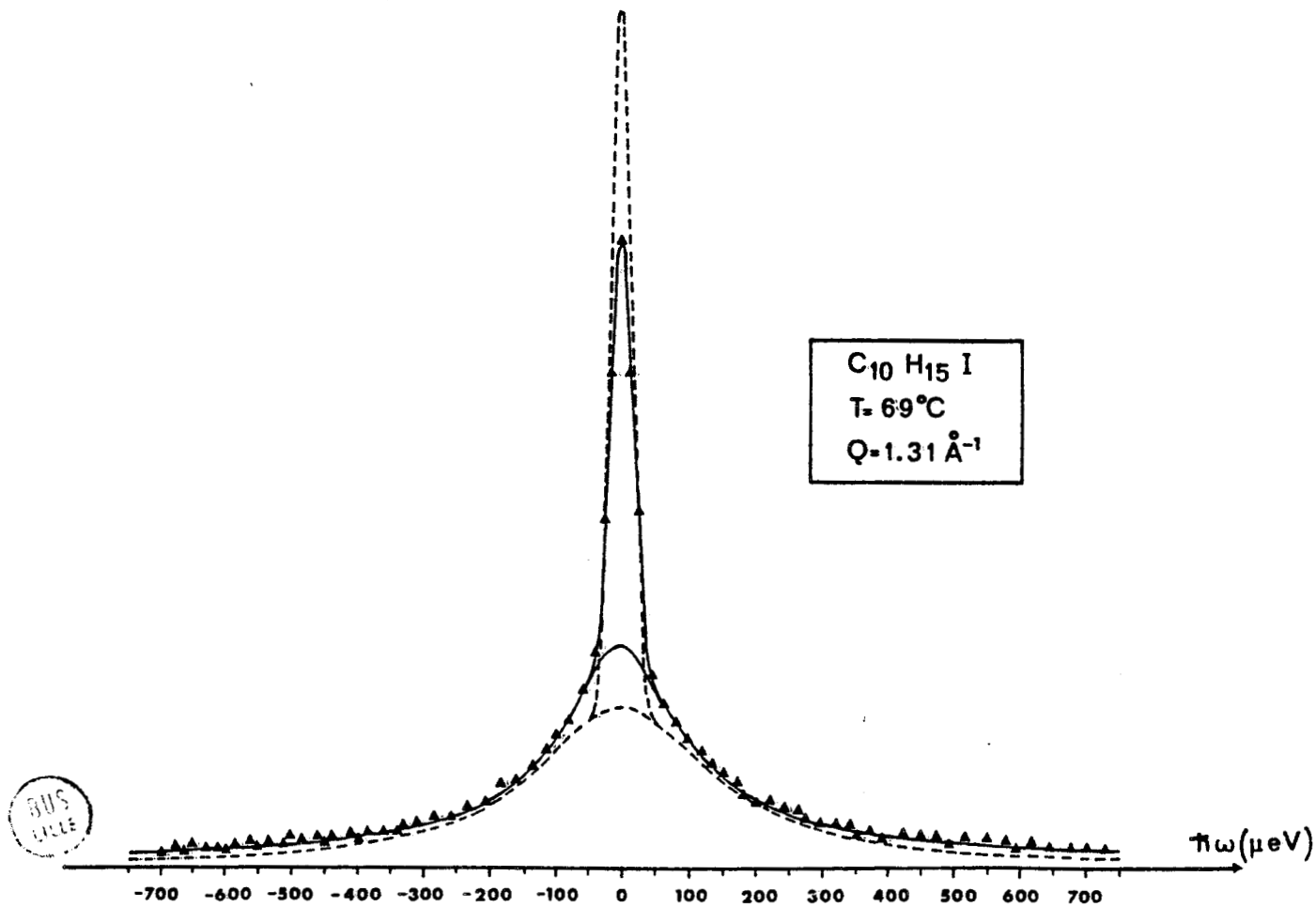


Figure 45 : Diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons dans $C_{10}H_{15}I$.
Ce spectre enregistré à $69^\circ C$ correspond à un vecteur de diffusion $Q = 1.31 \text{ \AA}^{-1}$. Suivant l'ordre de la rotation uniaxiale, l'affinement correspondant est représenté par la courbe en pointillé : ordre 3, ou par la courbe continue : ordre 6.

La symétrie du groupe spatial et celle de la molécule : C_{3v} , permettent à priori de prévoir que la molécule effectue une rotation uniaxiale d'ordre 3 ou 6 autour de son axe dipolaire, ce qui correspond respectivement à 1 ou 2 positions d'équilibre distinctes.

Les modèles de sauts orientationnels que l'on peut ainsi déduire ont été affinés avec les spectres de diffusion quasi-élastique incohérente déterminés à 69°C (figure 45).

La différence de qualité des deux affinements montre que la molécule d'iodo-adamantane effectue des rotations uniaxiales d'ordre 6 autour de l'axe dipolaire.

III) 1-BROMO-ADAMANTANE : C₁₀H₁₅Br

Les études calorimétriques (tableau 1) ont montré que le bromo-adamantane subit deux transitions : l'une très énergétique ($\Delta H = 6.93 \text{ kJ.mole}^{-1}$) à 310.5°K et l'autre très peu énergétique ($\Delta H = 0.88 \text{ kJ.mole}^{-1}$) à 279°K .

En liaison avec ces études calorimétriques, l'examen de l'évolution en température du second moment M2 de la raie d'absorption du proton (figure 46) nous permet d'apporter les explications suivantes :

- ★ Entre 310°K (température de transition la plus élevée) et 396°K (fusion), la molécule effectue des mouvements endosphériques.
- ★ A 310°K le second moment passe brusquement à une valeur correspondant à une rotation uniaxiale. Cette variation brutale de M2 correspond certainement au passage d'une structure (probablement cubique) permettant la réorientation rapide des dipôles, à une structure de symétrie moindre dans laquelle les axes d'ordre 3 de la molécule sont fixes.
- ★ En dessous de 310°K la molécule effectue une rotation uniaxiale dont la fréquence qui est de l'ordre de 20 KHz à 150°K , s'annule vers 100°K .
- ★ La transition observée à 279°K correspond certainement à un changement structural peu important faisant peu varier le second moment inter-moléculaire.

Des mesures de I.Q.N.S effectuées au dessus de 310°K (24) ont mis en évidence des mouvements moléculaires endosphériques très rapides.

Les mêmes spectres enregistrés à 300°K (24) ne montrant qu'une très faible diffusion quasi-élastique incohérente, la fréquence des réorientations moléculaires est inférieure à 10 GHz à cette température.

A 300°K la fréquence de la rotation uniaxiale est donc inférieure à 10 GHz, mais supérieur à 20 kHz puisque ce mouvement est visible en R.M.N large bande. La mesure du temps de relaxation spin - réseau T_1 nous permettrait de calculer la fréquence cette rotation uniaxiale.

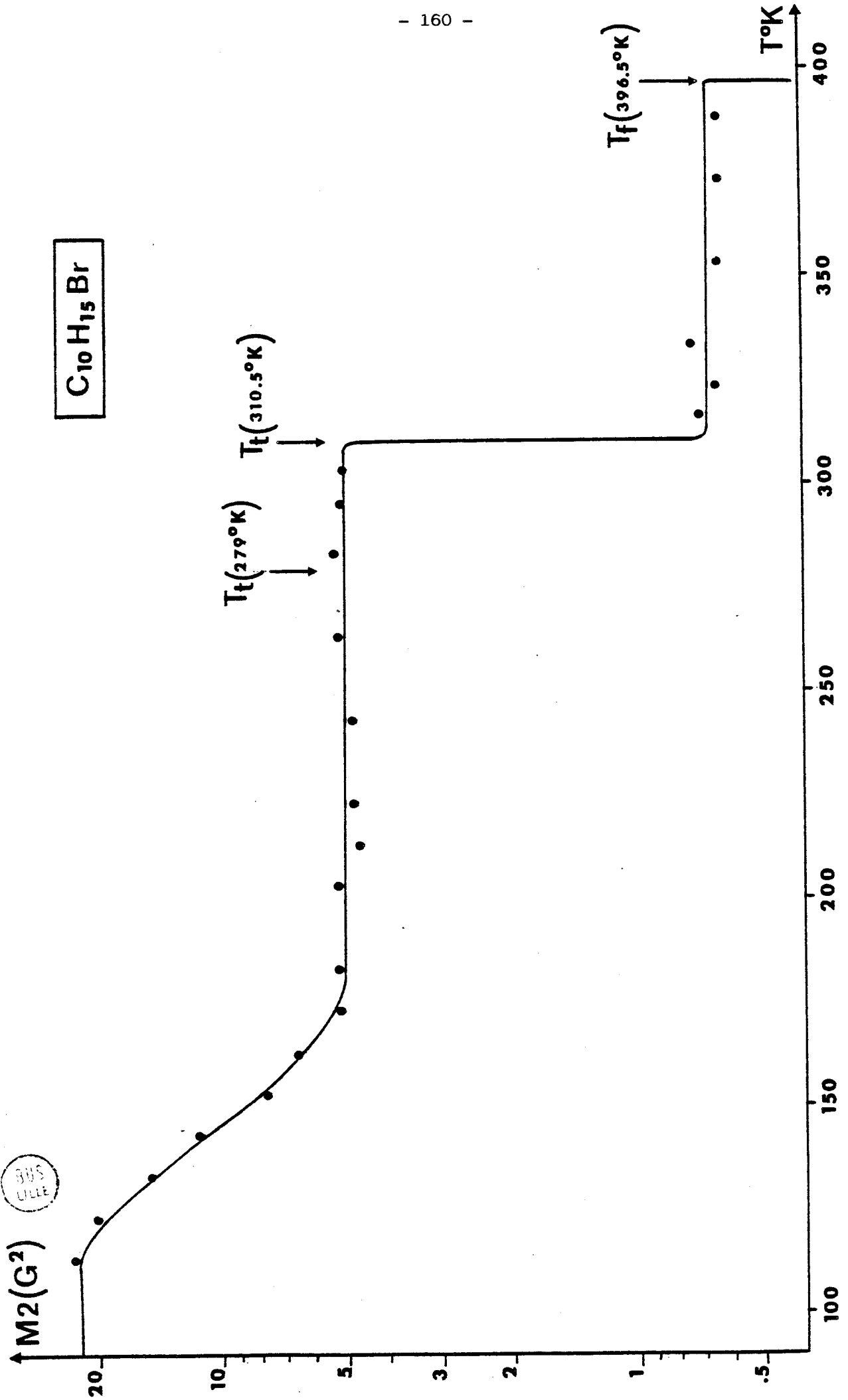


Figure 46

L'étude de la relaxation diélectrique nous a permis de vérifier que les dipôles, fixes en dessous de 310°K, se réorientent à une fréquence supérieure à 10 GHz au dessus de cette température.

Les études de diffraction des rayons X montrent (83) que le bromo-adamantane subit une transition displacive du second ordre à 279°K. Les groupes spatiaux des phases basse et moyenne température sont monoclinique (P_{2_1}/c) et orthorhombique ($P_{na_2,1}$) avec des paramètres identiques $a = 10.12 \text{ \AA}$, $b = 6.81 \text{ \AA}$, $c = 13.60 \text{ \AA}$, seul l'angle \vec{a}, \vec{b} variant de $90^\circ 22'$ à 90° .

Cette similitude des "packing" est en bon accord avec l'absence de variation du second moment inter-moléculaire à 279°K.

IV) 1-ADAMANTANOL : 1-C₁₀H₁₅OH

L'examen de la figure 47 représentant l'évolution du second moment avec la température, nous permet d'effectuer, en liaison avec les études calorimétriques (tableau 1) les constatations suivantes :

- ★ Au dessus de la température de transition (344°K), la molécule effectue des mouvements endosphériques, et la structure cristalline correspondante est certainement cubique.
- ★ Au dessous de 344°K, la molécule effectue une rotation uniaxiale dont la fréquence, qui est de l'ordre de 20 kHz à 150°K s'annule vers 120°K.

L'enregistrement aux rayons X des taches de diffraction de ce composé a montré qu'à la température ambiante, le groupe spatial du 1-adamantanol est quadratique : P_{4_2}/n ($a = b = 15.856 \text{ \AA}$, $c = 6.864 \text{ \AA}$, $Z = 8$).

Tous les atomes de la molécule n'occupant qu'une position distincte dans le réseau cristallin, nous avons résolu (84) la structure de ce composé avec des méthodes classiques. Seul l'hydrogène du radical hydroxyl OH semblait occuper plusieurs positions d'équilibre. Cependant chacune de celles-ci ne concernant qu'un tiers d'électron, l'existence de ces positions d'équilibre demandait une confirmation que l'étude du second moment vient d'apporter.

En effet, si les mouvements uniaxiaux autour de l'axe C-O observés en R.M.N large bande correspondent à des rotations de 120°, celles-ci sont indiscernables lors de la résolution de la structure, excepté pour l'hydrogène du radical hydroxyl O-H qui occupe alors les trois positions d'équilibre que nous avons pressenties.

BUS
LILLE

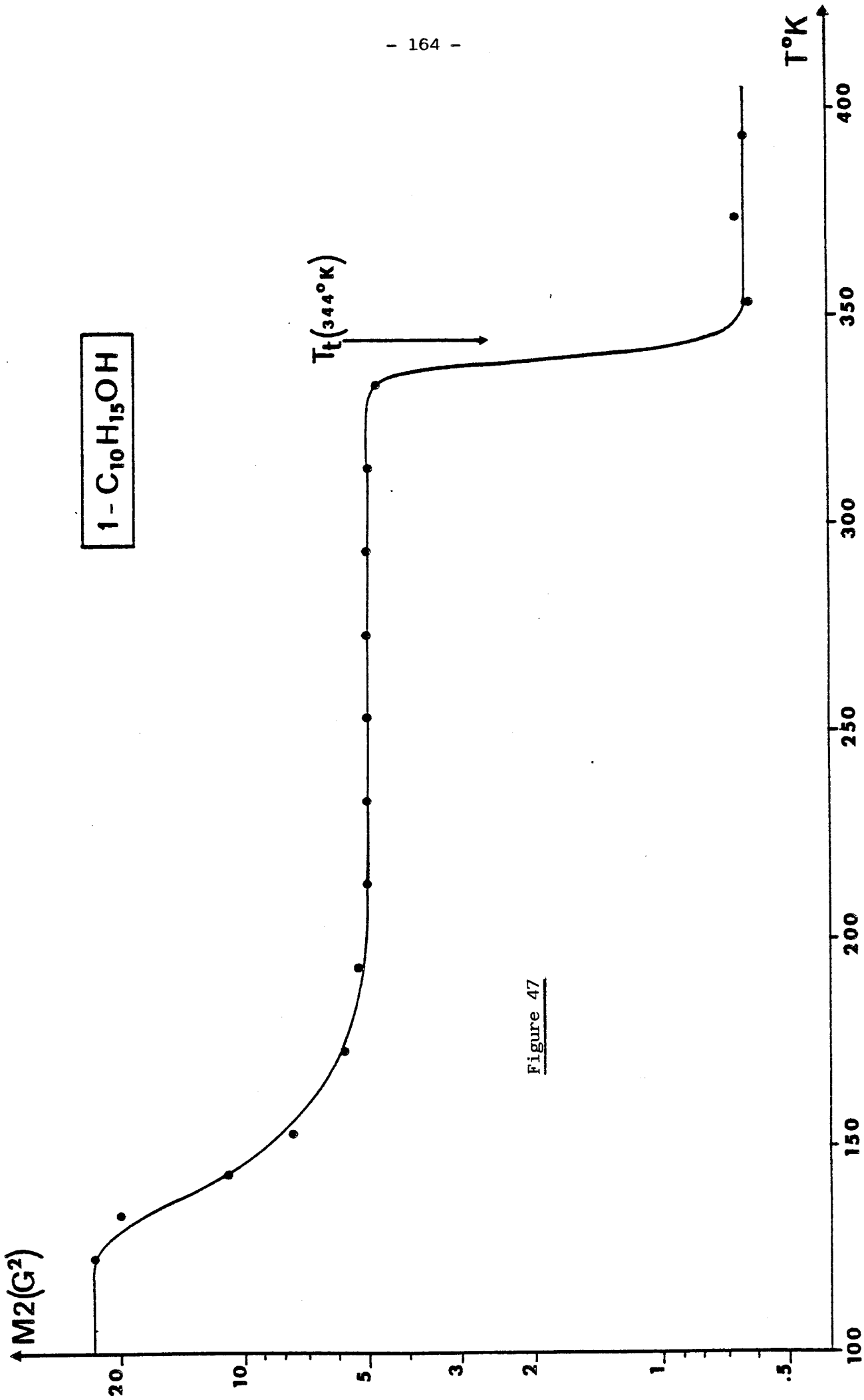


Figure 47

V) 2-ADAMANTANOL : 2-C₁₀H₁₅OH

Nous avons représenté sur la figure 48 l'évolution avec la température du second moment, et nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- ★ Au dessus de 387°K (transition), la molécule effectue des mouvements endosphériques et la structure cristalline correspondante doit certainement être cubique.
- ★ En dessous de 387°K, la molécule effectue une rotation uniaxiale dont la fréquence qui est de l'ordre de 20 kHz vers 320°K s'annule vers 260°K.

La symétrie moléculaire du 2-adamantanol nous fait penser que cette rotation uniaxiale s'effectue certainement autour de l'axe d'ordre 2 du radical adamanthylène.

Lorsque l'on considère les carbones secondaires et tertiaires, on constate que cette rotation uniaxiale peut être a priori d'ordre 2 ou 4.

Nous avons effectué les calculs des seconds moments intra-moléculaires correspondants ([70], [72], [73]) à des molécules fixes (f) ou effectuant une rotation uniaxiale (u) autour de l'axe [001] (figure 3) :

$$\langle M2(\text{intra}, f) \rangle = 14.3 \text{ G}^2$$

$$\begin{aligned} \langle M2(\text{intra}, u) \rangle &= 7.2 \text{ G}^2 & \text{si } n = 2 & \quad [94] \\ &= 1.6 \text{ G}^2 & \text{si } n = 4 & \end{aligned}$$

Par comparaison avec les autres adamantanes substitués que nous avons étudiés, nous pouvons admettre que $\langle M2(\text{inter}, f) \rangle \approx 5 \text{ G}^2$

Si nous appliquons le coefficient de réduction uniaxial déduit de [94], à cette contribution inter-moléculaire, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle M2(\text{total}, f) \rangle &\approx 20 \text{ G}^2 \\ \langle M2(\text{total}, u) \rangle &\approx 10 \text{ G}^2 & \text{si } n = 2 & \quad [95] \\ &2.3 \text{ G}^2 & \text{si } n = 4 & \end{aligned}$$

La valeur du second moment donné sur la figure 48 met en évidence le fait que la rotation uniaxiale est certainement d'ordre 4.

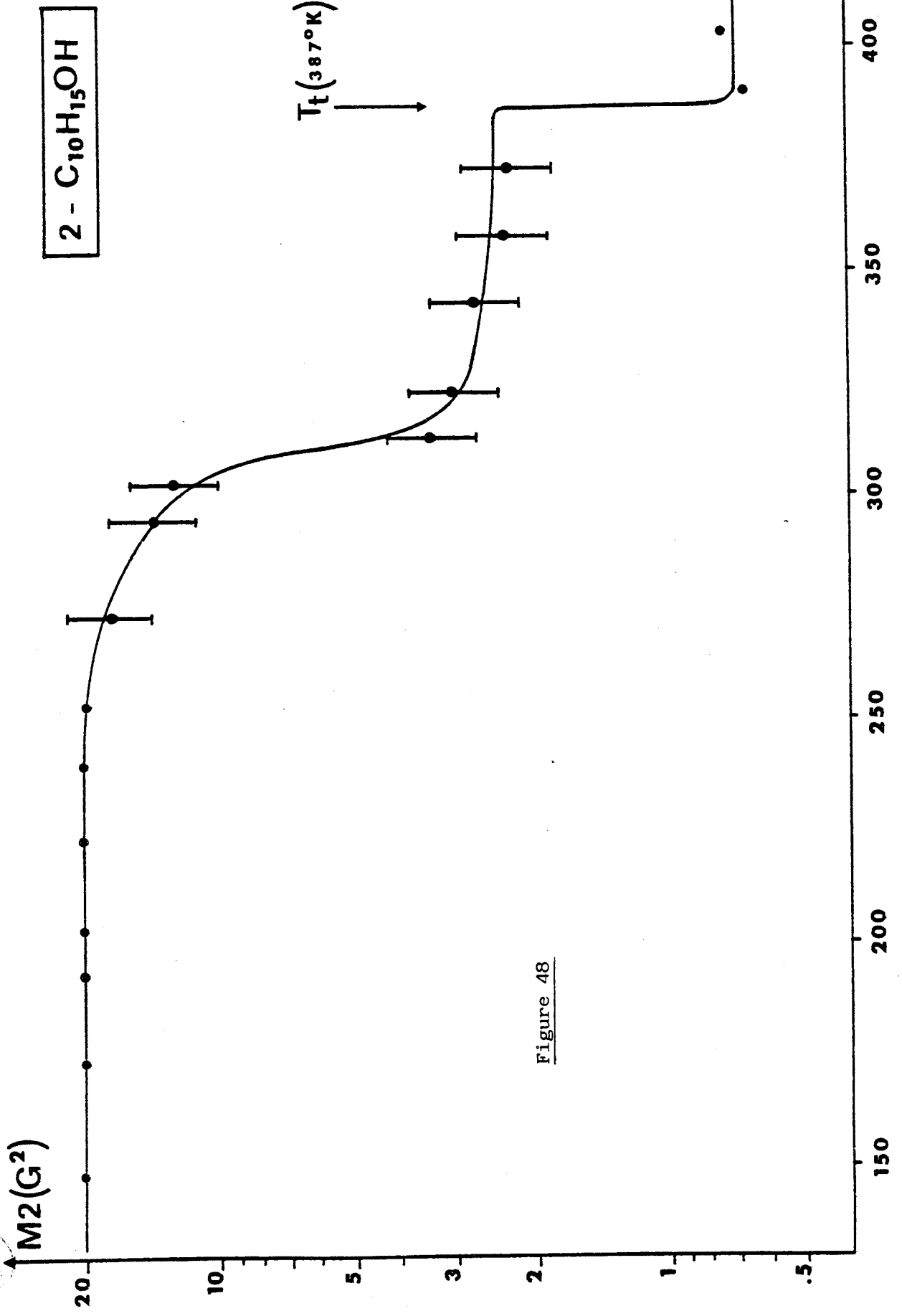


Figure 48

L'analyse de la structure devrait donc mettre en évidence un désordre concernant tous les atomes à l'exception des carbones secondaires.

La symétrie moléculaire du 2-adamantanol ne facilite certainement pas cette rotation uniaxiale d'ordre 4 qui ne peut se débloquer qu'à haute température.

Il est donc possible de penser qu'il existe une transition de phase vers 250°K.

VI) CHLORO-ADAMANTANE : $1-C_{10}H_{15}Cl$

Nous avons mesuré le second moment de la raie d'absorption entre 100°K et 315°K, mais malheureusement nous n'avons pas obtenu de mesures entre 230°K et 260°K par suite d'une panne du spectromètre. Les études calorimétriques (tableau 1) ainsi que l'examen de la figure 49 représentant l'évolution en température du second moment de la raie d'absorption du chloro-adamantane, nous amènent aux constatations suivantes :

- ★ Au-dessus de 260°K, la molécule effectue des mouvements endosphériques, jusqu'à la fusion : $T_f = 442.5^\circ K$.
- ★ En dessous de 230°K, la molécule effectue une rotation uniaxiale dont la fréquence, de l'ordre de 20 kHz à 170°K s'annule lentement vers 130°K.

Les mesures du second moment à la température ambiante ont été confirmées par l'analyse de la structure cristalline ; le réseau est cubique faces centrées (F m 3 m) et les amplitudes des librations sont importantes (chapitre IV.c).

Les études préliminaires que nous avons effectuées sur I.N.5 ont montré que la fréquence de ce mouvement endosphérique est élevée à la température ambiante : de l'ordre de 10^{11} Hz.

Nous aurions aimé déterminer si ce mouvement endosphérique se bloquait brutalement ou progressivement, c'est à dire si la variation de M_2 était lente ou non (comme sur la figure 49).

Malheureusement nous n'avons pas eu le temps d'effectuer les mesures dans la gamme de température correspondante : 230°K - 260°K, l'appareil de R.M.N large bande que nous utilisons étant tombé en panne. Cependant nous espérons obtenir ce renseignement en effectuant dans un proche avenir des expériences de relaxation diélectrique.

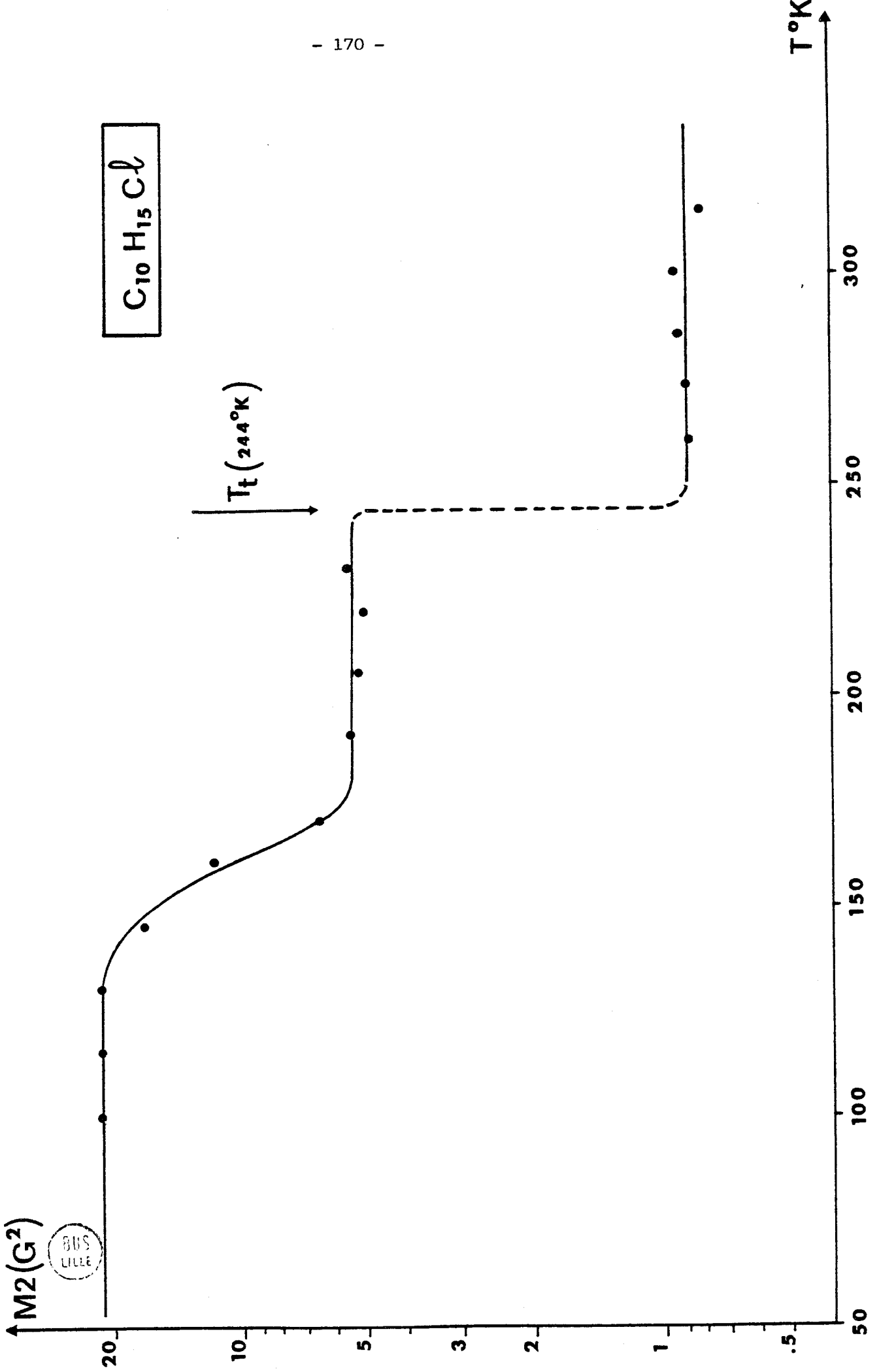


Figure 49

CHAPITRE XI

RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE L'ADAMANTANONE : $C_{10}H_{14}O$

I) ETUDE DU SECOND MOMENT DE L'ADAMANTANONE

En liaison avec les études calorimétriques (tableau 1), l'examen de la figure 50 nous amène aux constatations suivantes :

- ★ Entre 178°K (transition) et 529°K (fusion), la molécule effectue des mouvements endosphériques de fréquence supérieure à 20 kHz. Cette conclusion correspond bien au désordre observé à la température ambiante lors de l'étude de la structure (chapitres IV.b et V.b), ainsi qu'à la fréquence critique élevée mesurée en relaxation diélectrique.
- ★ A 178°K, le second moment croît brutalement vers une valeur correspondant à des molécules fixes. Cette variation instantanée est certainement liée au passage vers une structure cristalline non cubique.
- ★ Entre 150°K et 178°K, les deux phases précédentes : bloquée et plastique, coexistent à la même température. Sur la figure 51 on peut observer que la courbe d'absorption enregistrée à 168°K est formée de deux spectres : un étroit (phase plastique) et un large (phase bloquée).
Si nous appelons $\chi_f''(\omega)$, $\chi_p''(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ les absorptions observées dans les mêmes conditions expérimentales, respectivement à 140°K, à 180°K et aux températures intermédiaires, et si C_f et C_p représentent les concentrations des molécules fixes et en mouvement, nous pouvons écrire :

$$\chi''(\omega) = C_f \chi_f''(\omega) + C_p \chi_p''(\omega) \quad [96]$$

L'évolution en température de la proportion d'adamantanone plastique obtenue avec les mesures d'absorption $\chi''(\omega)$ est en excellent accord avec celle déduite de l'étude du signal de précession libre qui est la transformée de Fourier de la forme de raie (figure 52).

- ★ Les résultats précédents concernant la température de transition et la coexistence des deux phases : plastique et bloquée ont été obtenus de façon répétitive par abaissement de la température. Lorsqu'on fait croître la température à partir

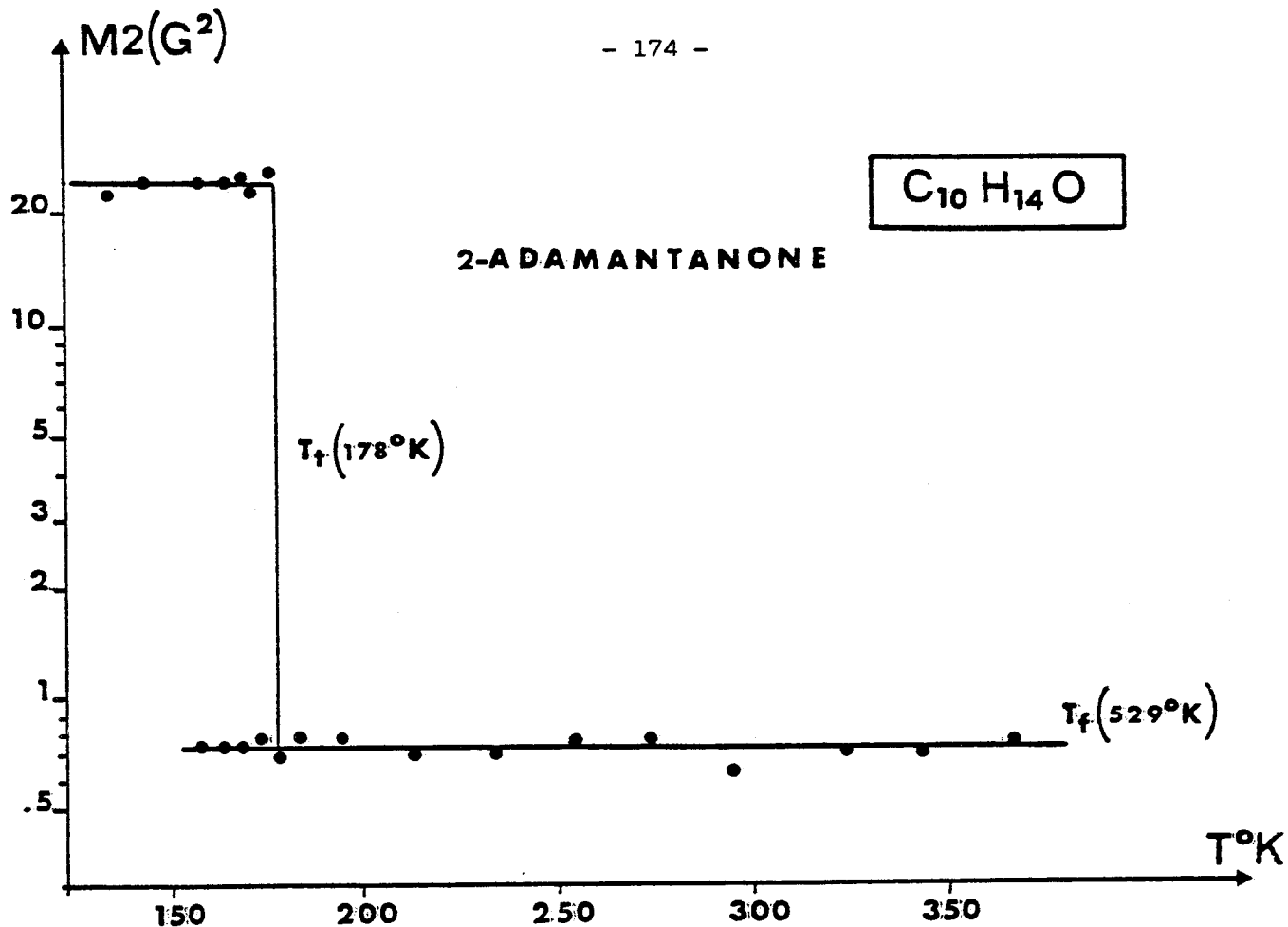


Figure 50

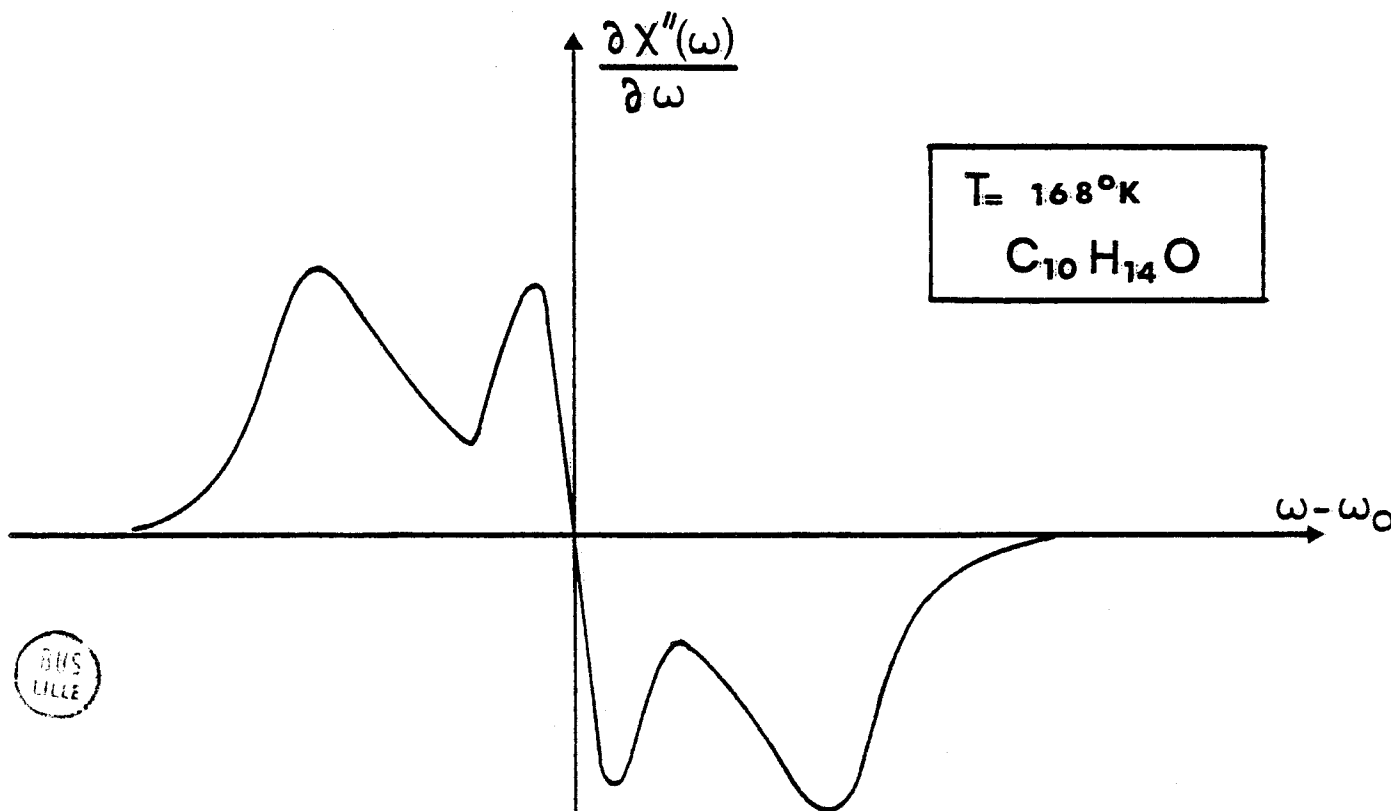


Figure 51 : Spectre enregistré à 168°K de la dérivée par rapport à la fréquence, de l'absorption dans l'adamantane : $\frac{\partial \chi''(\omega)}{\partial \omega}$. On peut observer sur cette figure la superposition des deux signaux correspondant aux phases bloqué (raie large) et plastique (raie étroite).



de 140°K (molécules toutes fixes) un retard très important à la transition (jusqu'à 50°K) se manifeste et l'on n'observe plus la coexistence des deux phases.

II) RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS L'ADAMANTANONE

1) SIGNAL DE PRECESSION LIBRE

L'étude du signal de précession libre, aux instants ultérieurs au temps mort du système (6 μ s), a permis de vérifier la coexistence des deux phases : bloquée et plastique, entre 150°K et 178°K. En effet, l'évolution non linéaire en fonction du temps de $M_y(t)$ (figure 53), correspond à une combinaison linéaire des aimantations transversales des phases bloquées : M_{yf} et plastiques : M_{yp} :

$$M_y(t) = C_f M_{yf}(0) \exp\left[\frac{-t^2}{2 \langle M_f^2 \rangle}\right] + C_p M_{yp}(0) \exp\left[\frac{-t^2}{2 \langle M_p^2 \rangle}\right] \quad [97]$$

L'évolution avec la température de la concentration C_p d'adamantanone en phase plastique, ainsi que des temps de relaxation transversaux T_{2p} et T_{2f} sont représentés sur les figures (52) et (54).

La faible valeur expérimentale de T_{2p} : $\leq 34 \mu$ s, montre bien ([91], [92]) que la contribution de l'auto-diffusion au temps de relaxation spin - réseau peut être négligée : $T_{1D} \geq 6400$ s.

2) RELAXATION SPIN - RESEAU ET MODELE B.P.P.

La coexistence des deux phases : plastique et ordonnée, a de même été observée dans les mesures de temps de relaxation spin - réseau : T_1 (figure 55).

Nous avons vu que les molécules d'adamantanone cessent brutalement leurs mouvements de réorientation endosphériques à 178°K. La variation très importante du second moment (0.8 G² à 23 G²) consécutive à ce blocage instantané de tous les mouvements de réorientation, entraîne ([98]) une variation similaire de T_1 : figure 55.

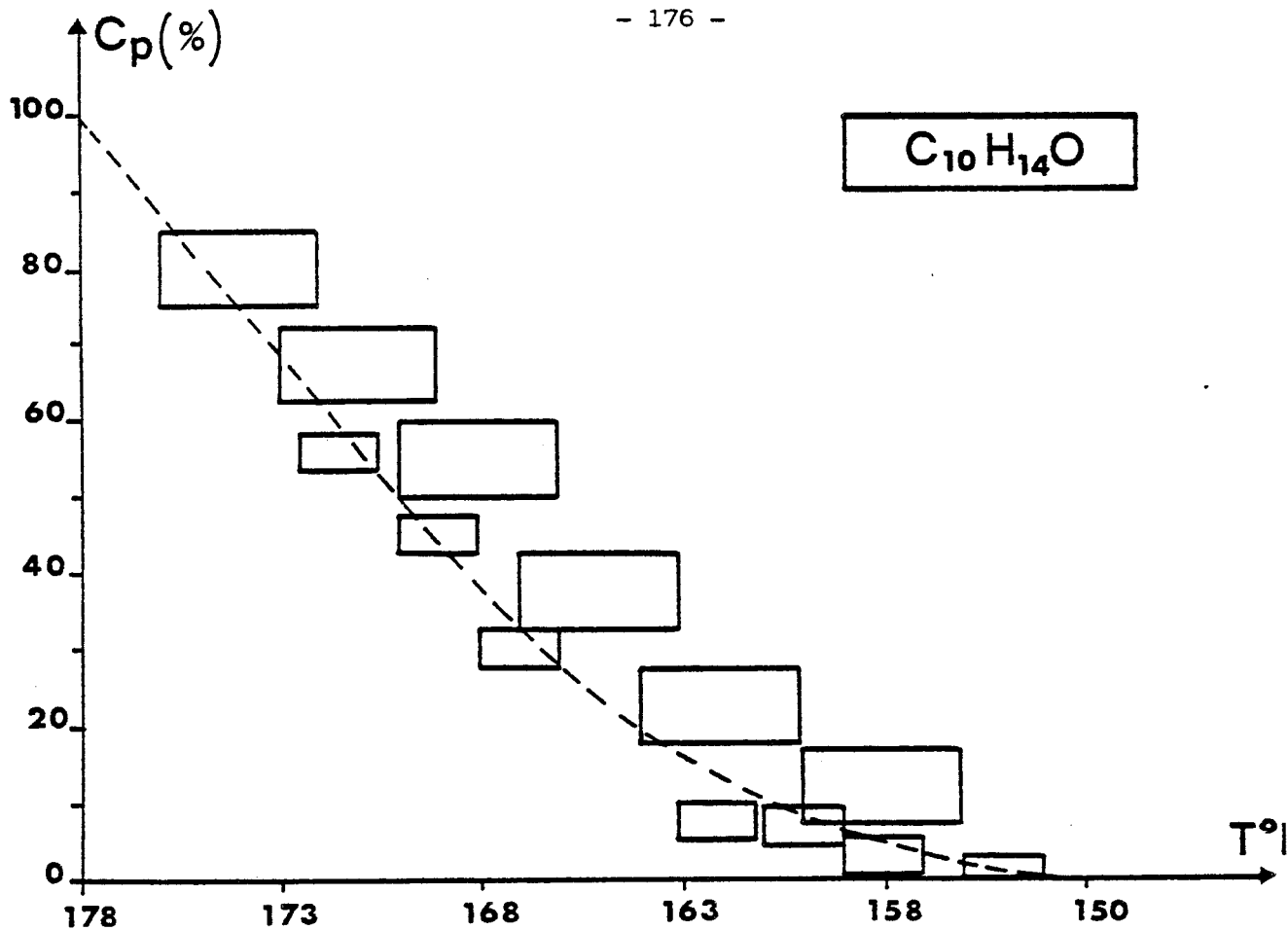


Figure 52 : Evolution de la concentration des molécules de $C_{10}H_{14}O$ en phase plastique. Les grands rectangles ont été obtenus à partir de $\chi''(\omega)$ et les petits à partir du signal de précession libre.

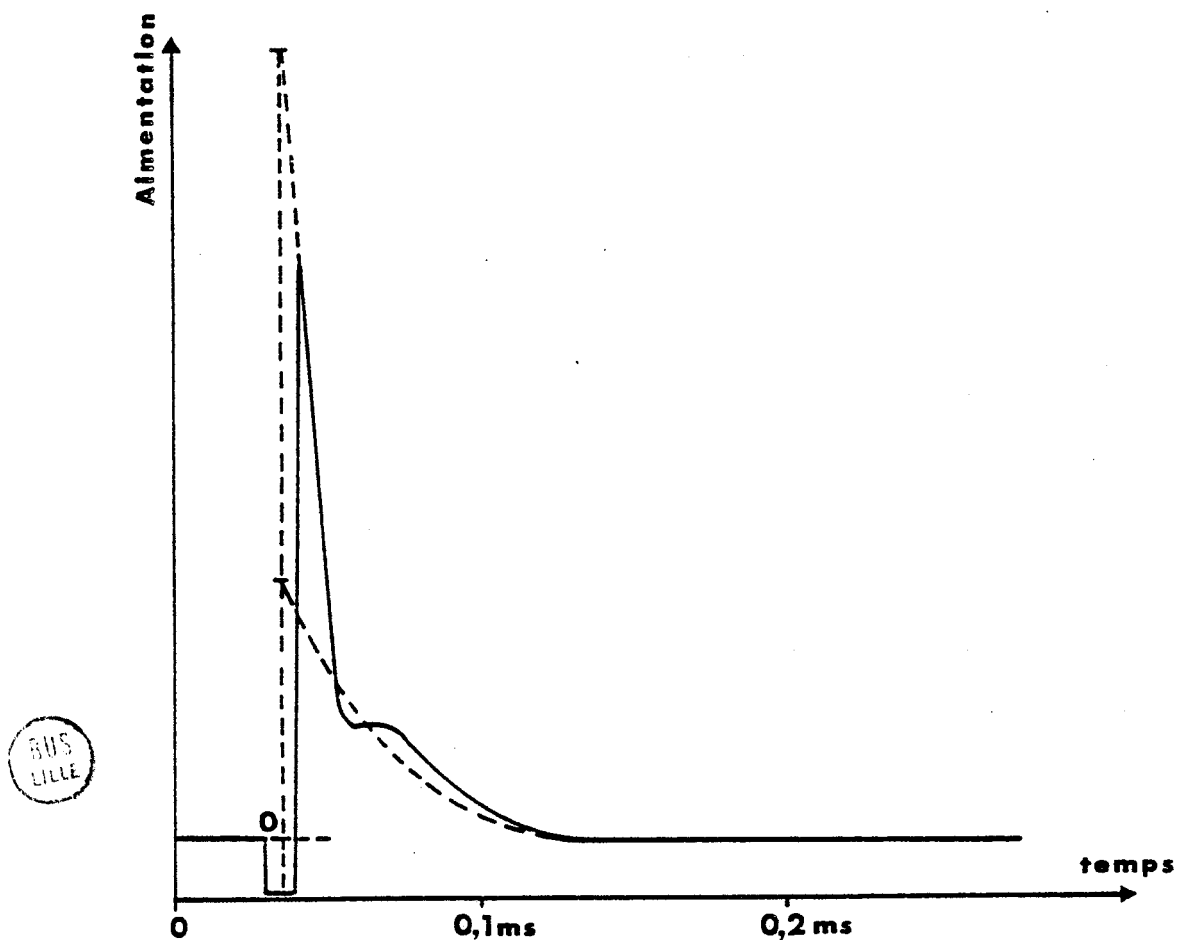


Figure 53 : Evolution de l'aimantation transversale (F.I.D.) dans l'adamantane à 168°K.

L'analyse de la structure (chapitre IV.b) ainsi que des mesures préliminaires obtenues en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (24), nous permettent d'affirmer que la molécule effectue deux types de mouvements de réorientations différents : une rotation uniaxiale autour du groupe C = O situé sur les axes d'ordre 4 du cristal et une réorientation isotrope de cet axe dipolaire entre les axes [001]. Une analyse détaillée de la relaxation spin - réseau nécessiterait donc la connaissance des deux temps de corrélations intra-moléculaires correspondants τ_u et τ_i ainsi que de leurs homologues intermoléculaires.

Afin de limiter le nombre de paramètres, nous utiliserons un modèle de diffusion rotationnelle isotrope (modèle B.P.P.) (63) conduisant à deux formules similaires pour les contributions intra et inter moléculaires :

$$T_{1rot,intra}^{-1} = \frac{2\Pi}{3} \langle \Delta M2_{intra} \rangle [L(\tau_{intra}, \omega_0) + 4 L(\tau_{intra}, 2\omega_0)] \quad [98]$$

$$\text{Avec } L(\tau_{intra}, \omega_0) = \frac{1}{\Pi} \frac{\tau_{intra}^2}{1 + \omega_0^2 \tau_{intra}^2} \quad [99]$$

Contrairement à l'habitude en R.M.N nous employons les mêmes lorentziennes normalisées qu'en I.Q.N.S.

$\langle \Delta M2 \rangle$ est la partie du second moment correspondant à un échantillon de poudre, qui est réduite par le mouvement considéré.

τ_{intra} et τ_{inter} sont les temps de corrélation d'un vecteur joignant deux spins respectivement dans une même molécule ou dans deux molécules différentes.

Si nous utilisons pour ces deux temps de corrélation une loi d'Arrhénus :

$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{H}{RT} \right]$: [100] , nous avons donc quatre paramètres à déterminer : deux facteurs préexponentiels τ_0 et deux énergies d'activation H.

La température de transition élevée (178°K) ne permet pas (figure 55) d'observer le minimum du T_1 comme dans le cas du cyano-adamantane (figure 56).

Au dessus de 178°K, nous sommes dans les conditions du rétrécissement extrême : $\omega_0 \tau \ll 1$, et T_1 est une fonction linéaire des temps de corrélation.

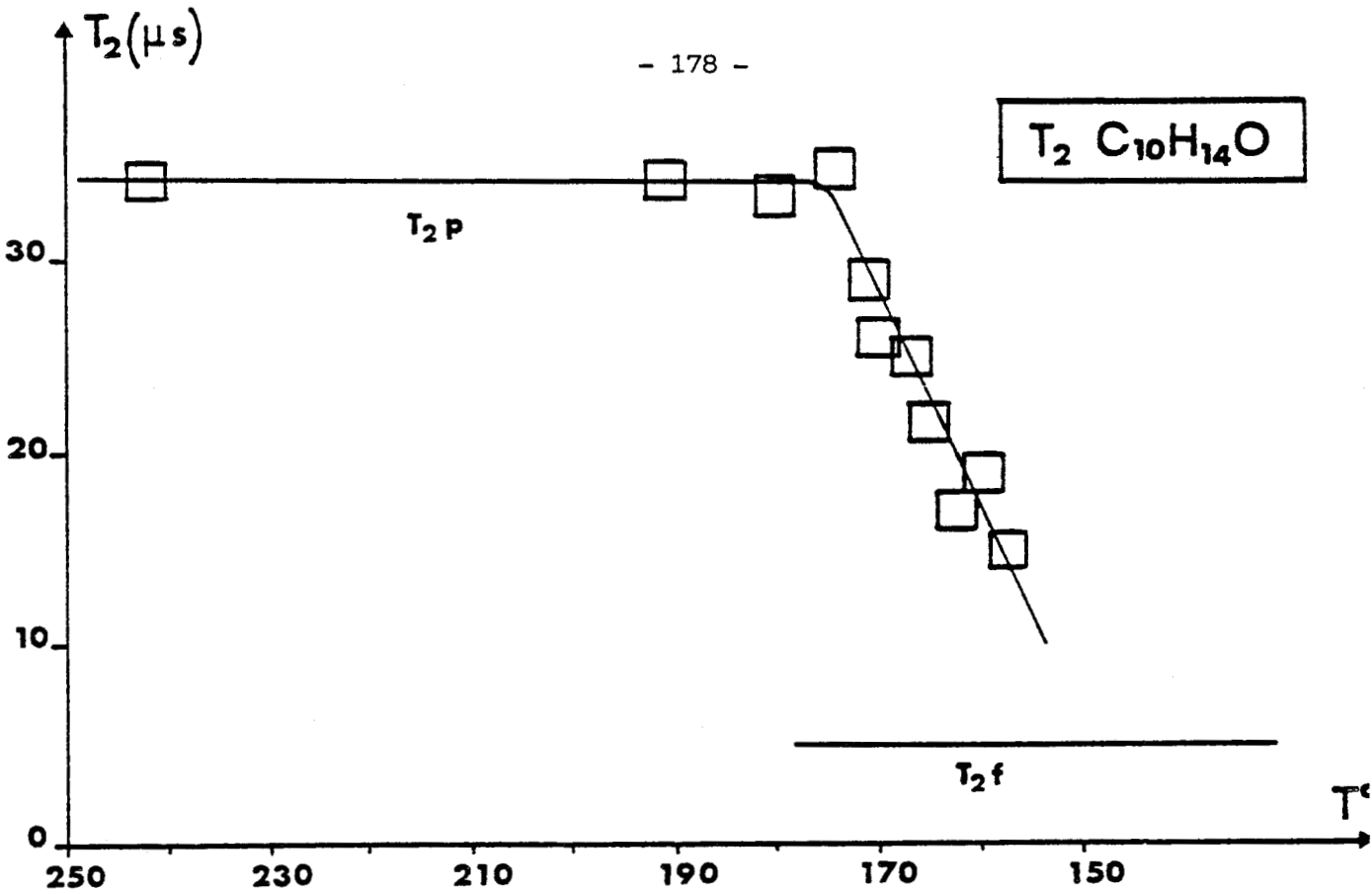


Figure 54 : Temps de relaxation spin - spin (transversal) dans $C_{10}H_{14}O$, correspondant à la phase plastique : T_{2p} et aux molécules fixes : T_{2f}

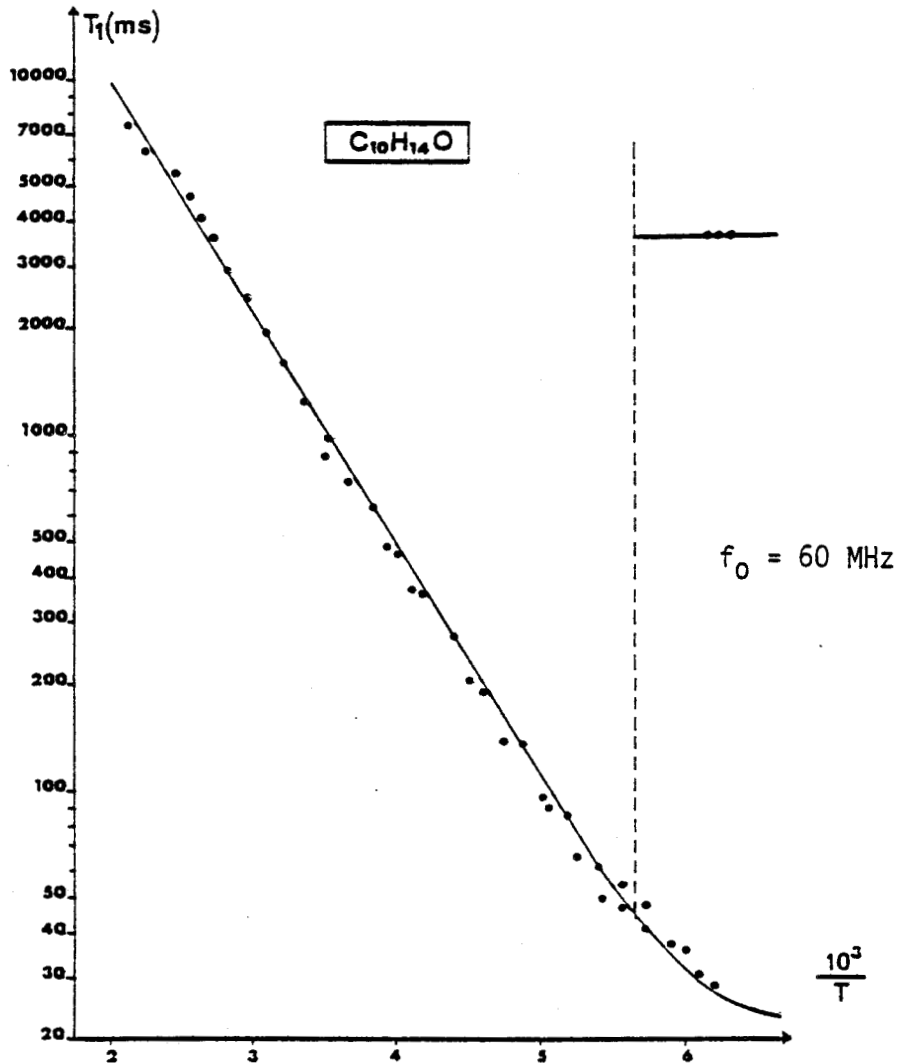


Figure 55 : Temps de relaxation longitudinal spin - réseau en fonction de $10^3/T$ dans l'adamantanone $C_{10}H_{14}O$.

Si la loi d'Arrhénus ([100]) est applicable aux temps de corrélations, le logarithme de T_1 dépend linéairement de $1/T$, et il n'est possible de déterminer que deux paramètres.

Afin de limiter le nombre de paramètres, nous avons supposé que les mouvements des molécules proches voisines étaient ni concertés, ni corrélés (79) :

$$\tau_{\text{inter}} = \tau_{\text{intra}}/2 \quad [101]$$

Les valeurs des deux paramètres intramoléculaires que nous avons obtenues, en bon accord avec celles déduites des mesures préliminaires de I.Q.N.S. (24), sont les suivantes :

$$\tau_0 \text{ intra} = 1.3 \cdot 10^{-13} \text{ s} \quad H_{\text{intra}} = 12.5 \text{ kJ/mole} \quad [102]$$

Ces résultats ne sont toutefois que des valeurs approchées d'un mouvement moyen de réorientation, relativement au fait que :

- ★ la contribution inter-moléculaire a été interprétée avec des hypothèses simplistes.
- ★ nous avons admis l'existence d'un seul mouvement de rotation diffusionnelle isotrope, alors que nous savons que la molécule effectue deux types de réorientations différentes entre des positions d'équilibre bien définies.
- ★ il est cependant possible d'obtenir un renseignement plus détaillé concernant chacun des deux temps de corrélation τ_u et τ_j .
En effet, au dessus de 150°K nous n'avons observé qu'une croissance continue de T_1 , ce qui correspond pour chacun des deux temps de corrélation aux relations suivantes : $\omega_0 \tau_j$ et $\omega_0 \tau_u \leq 0.6$.
Nous avons utilisé une fréquence de Larmor de 60 MHz, ce qui nous permet d'affirmer qu'à 150°K les temps de corrélation τ_j et τ_u sont tous deux inférieurs à $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

CHAPITRE XII

RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU CYANO-ADAMANTANE : $C_{10}H_{15}CN$

I) INTRODUCTION

L'étude de la structure (chapitre IV.c) a montré que l'axe C - C \equiv N a six orientations possibles le long des trois axes d'ordre 4 du cristal. Plus précisément, pour un groupe cyano fixé le long d'un axe particulier [001], la molécule a douze positions d'équilibre qui se déduisent les unes des autres par des rotations de 30° autour de l'axe C - C \equiv N (figure 20). A cause de la symétrie moléculaire (C_{3v}) seules quatre d'entre elles sont discernables.

Les moments d'inertie principaux de la molécule étant différents (figure 7), deux types de mouvements de réorientation peuvent se produire : une rotation uniaxiale autour de l'axe C - C \equiv N et une réorientation du moment dipolaire entre les trois axes d'ordre 4 du réseau cristallin. Le premier mouvement, qui correspond à un faible moment d'inertie principal, n'entraînant de plus aucun encombrement stérique, cette rotation uniaxiale peut être rapide.

A l'opposé, la réorientation du groupe cyano, qui correspond à un moment d'inertie principal important et qui de plus est responsable d'une importante distorsion locale du réseau cristallin est certainement très lente.

La fréquence critique de la relaxation diélectrique (chapitre VII) mesurée entre 200°K et 350°K a confirmé la rareté des réorientations du moment dipolaire.

Les deux hypothèses précédentes concernant les fréquences des deux mouvements moléculaires résultent aussi des amplitudes R.M.S des librations obtenues dans l'affinement de la structure à la température ambiante : 9.6° pour le premier mouvement et 2.8° pour le second.

Les mesures thermodynamiques (tableau 1) ont mis en évidence une transition faiblement du 1er ordre à 220°K dans le cyano-adamantane. Une expérience de diffusion Raman (85) effectuée sur un monocristal de $C_{10}H_{15}CN$ en dessous de cette température de transition a révélé quatre modes externes (entre 0 et 100 cm^{-1}).

Il est bien connu que, par raison de symétrie, ces modes externes ne peuvent exister dans un réseau cubique.

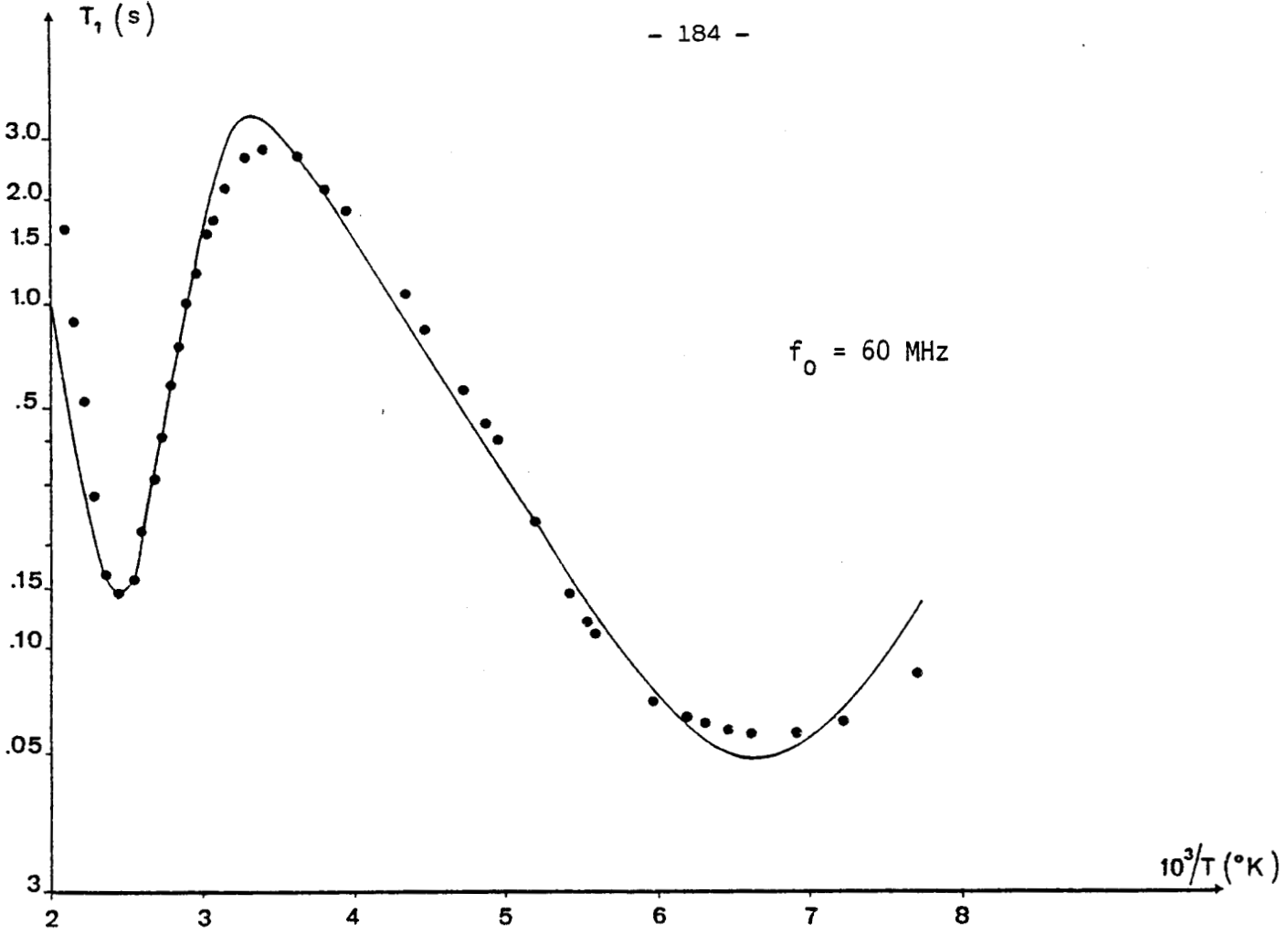


Figure 56 : Temps de relaxation longitudinal spin - réseau du cyano-adamantane.

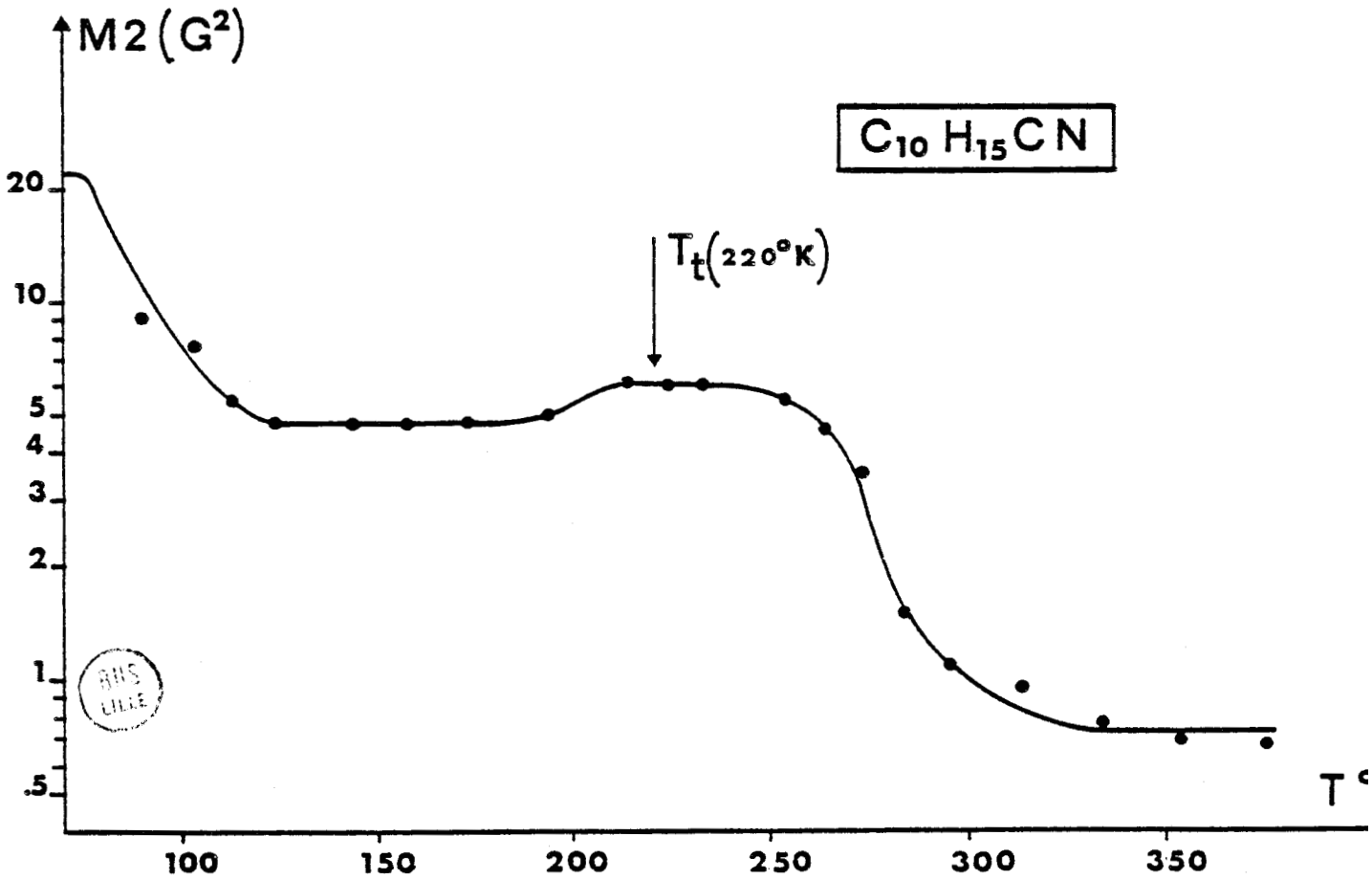


Figure 57

Des diagrammes de Debye-Scherrer enregistrés à 130°K ne nous ont pas permis de connaître le groupe d'espace de la phase basse température. En effet, compte tenu de la précision expérimentale les raies étaient toujours celles d'un réseau cubique faces centrées ($a = 9.661 \text{ \AA}$).

Nous pouvons donc conclure que le réseau cristallin de la phase basse température est certainement très proche du réseau cubique faces centrées de la phase haute température.

Les valeurs de T_1 mesurées entre 130°K et 480°K, qui sont représentées sur la figure 56, montrent deux minima : à 415°K et 150°K (2.4 et 6.7 pour $10^3/T$), (98).

Le second moment de la raie d'absorption du proton (enregistrée tous les 20° environ) présente (figure 57) deux plateaux larges : de 120°K à 250°K et au dessus de 300°K.

En utilisant les hypothèses précédentes sur les mouvements moléculaires, nous pouvons essayer de donner une explication des résultats représentés sur les figures (56) et (57).

La rotation uniaxiale est certainement suffisamment rapide pour être le seul mouvement existant encore aux basses températures. Ce mouvement correspond donc au minimum de T_1 à 150°K et au plateau de M2 entre 120°K et 250°K

La fréquence de réorientation du moment dipolaire est suffisamment faible pour que ce mouvement ne soit visible qu'en haute température, ce qui correspond au second minimum de T_1 à 415°K et au plateau pour M2 aux températures supérieures à 300°K

II) ANALYSE DES RESULTATS

1) SECOND MOMENT : M2

Les seconds moments correspondant aux molécules fixes par rapport au réseau cristallin, calculés en utilisant les positions des molécules données par l'étude de la structure (chapitre IV.c), sont les suivants :

$$\langle M2 (\text{intra}, f) \rangle = 16.4 \text{ G}^2 \quad \langle M2 (\text{inter}, f) \rangle = 6.8 \text{ G}^2$$

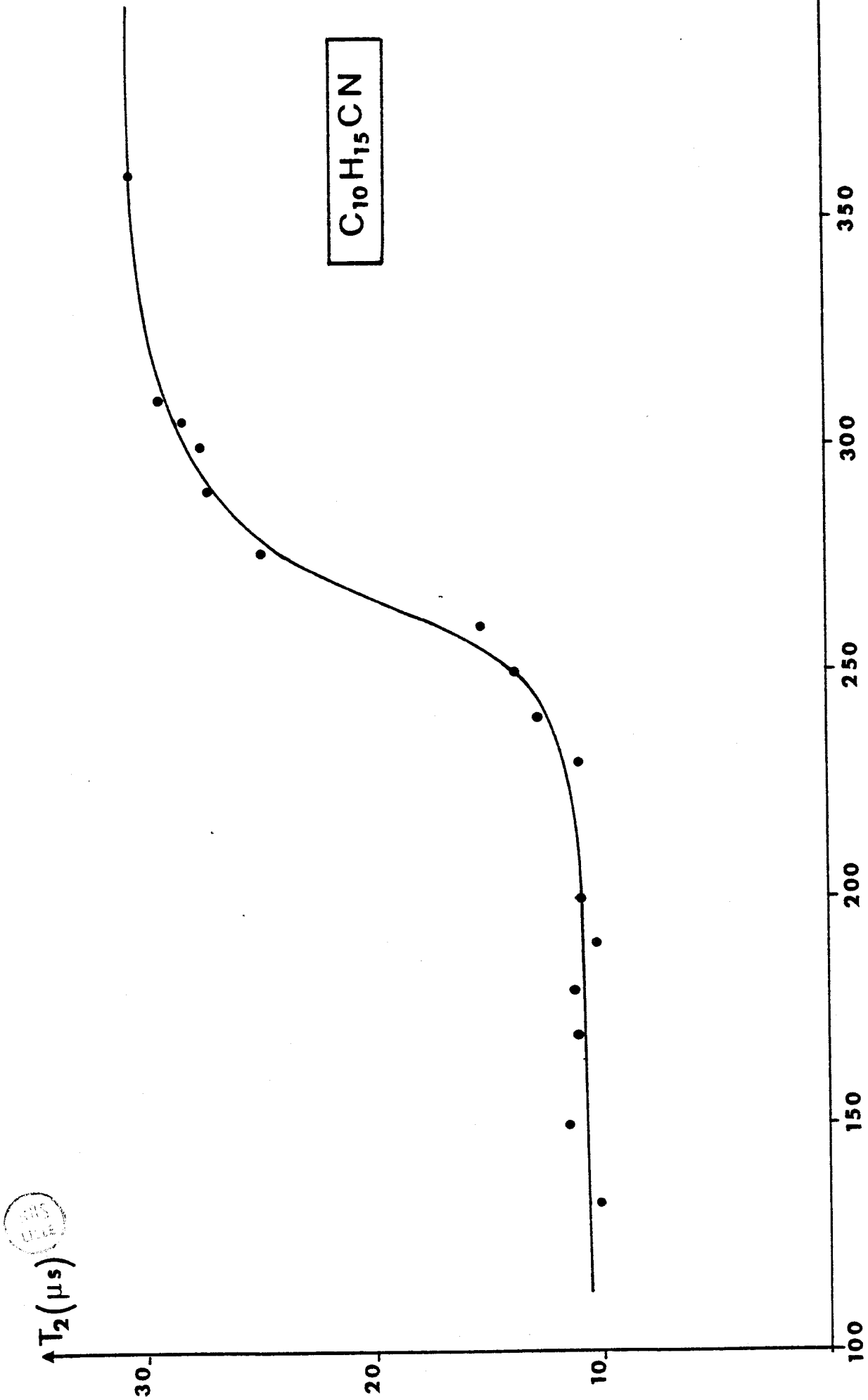


Figure 58 : Evolution en température du temps de relaxation transversal spin - spin dans $C_{10}H_{15}CN$.

Le plateau de M_2 correspondant en basse température n'a pu être observé, car il a été impossible d'effectuer des mesures en dessous de 90°K .

En dessous de 240°K , les réorientations du groupe cyano étant très rares (8 kHz à 240°K), le seul mouvement pouvant réduire la largeur de la raie d'absorption est la rotation uniaxiale.

Les valeurs des seconds moments intra et inter-moléculaires correspondants calculées à partir des équations [72] et [78] sont respectivement égales à 4 G^2 et 1.7 G^2 .

La valeur théorique du second moment total correspondant à la rotation uniaxiale dans la phase cubique : $\langle M_2 (\text{total}, u) \rangle = 5.7 \text{ G}^2$ est donc en excellent accord avec la valeur expérimentale ($6.1 \pm .3$) G^2 du plateau de M_2 entre 220 et 240°K .

En dessous de la température de transition (220°K), ne connaissant pas la structure de la phase basse température, il nous est impossible de calculer la valeur du second moment inter-moléculaire uniaxial.

En dessous de 120°K , la fréquence de la rotation uniaxiale devient inférieure à celle déduite de l'interaction dipolaire correspondante ($\approx 20 \text{ kHz}$). Le second moment expérimental croît alors vers sa valeur calculée avec des molécules fixes : de l'ordre de 22 G^2 .

Vers 250°K la décroissance de M_2 vers le plateau correspondant aux hautes températures est liée à l'accélération des réorientations du moment dipolaire ($\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$). En effet la fréquence critique de la relaxation diélectrique (chapitre VII) pratiquement nulle à 230°K , est devenue grande à la température ambiante (350 kHz) si on la compare à celle de l'interaction dipolaire correspondante $\approx 10 \text{ kHz}$.

A la température ambiante, le second moment total (réduit par les rotations supposées endosphériques) calculé en utilisant l'équation [80], a une valeur de 0.7 G^2 identique à celle du résultat expérimental.

2) RELAXATION LONGITUDINALE

La contribution de la self diffusion (T_{1D}) au temps de relaxation spin - réseau ; calculée ([91], [92]) à partir des valeurs de T_2 (figure 58) est négligeable quelle que soit la température : $T_{1D} \geq 8000 \text{ s}$.

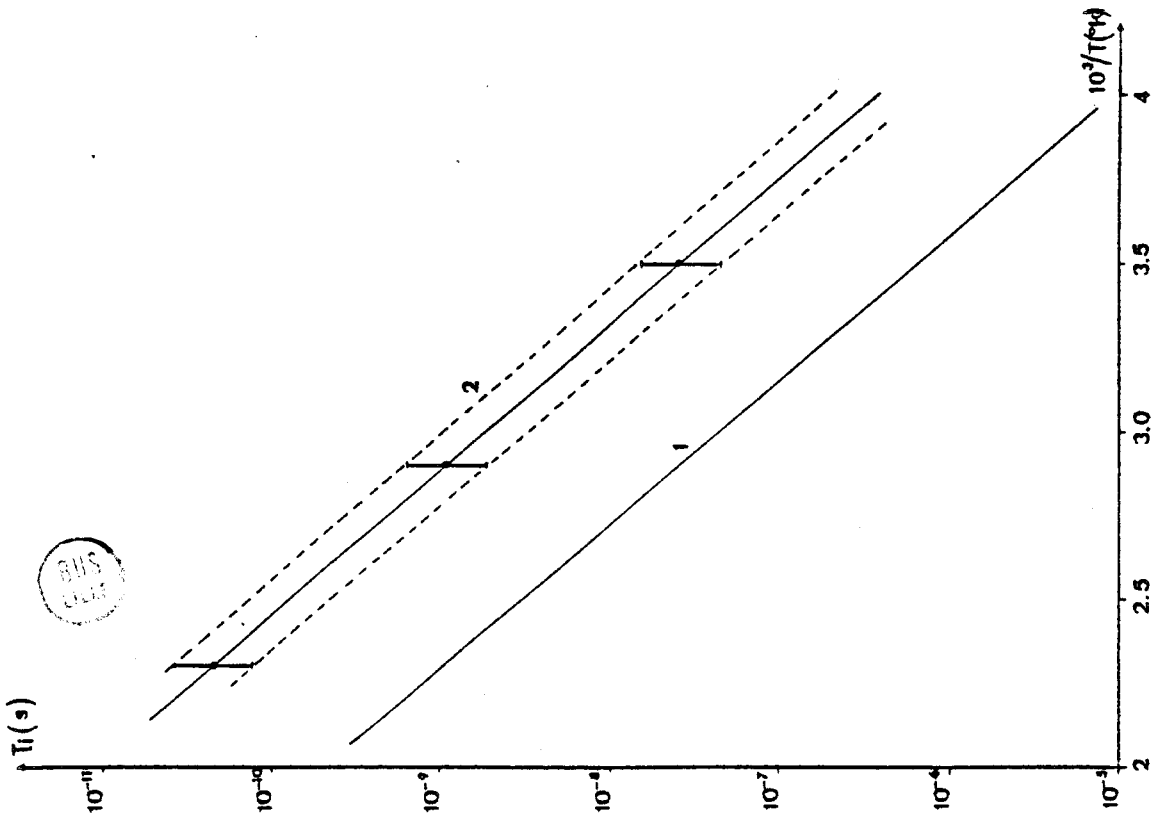


Figure 59 : Temps de corrélation isotrope T_1 de $C_{10}H_{15}CN$. La ligne 1 est obtenue en relaxation diélectrique, la ligne 2 avec les barres d'erreur en R.M.N.

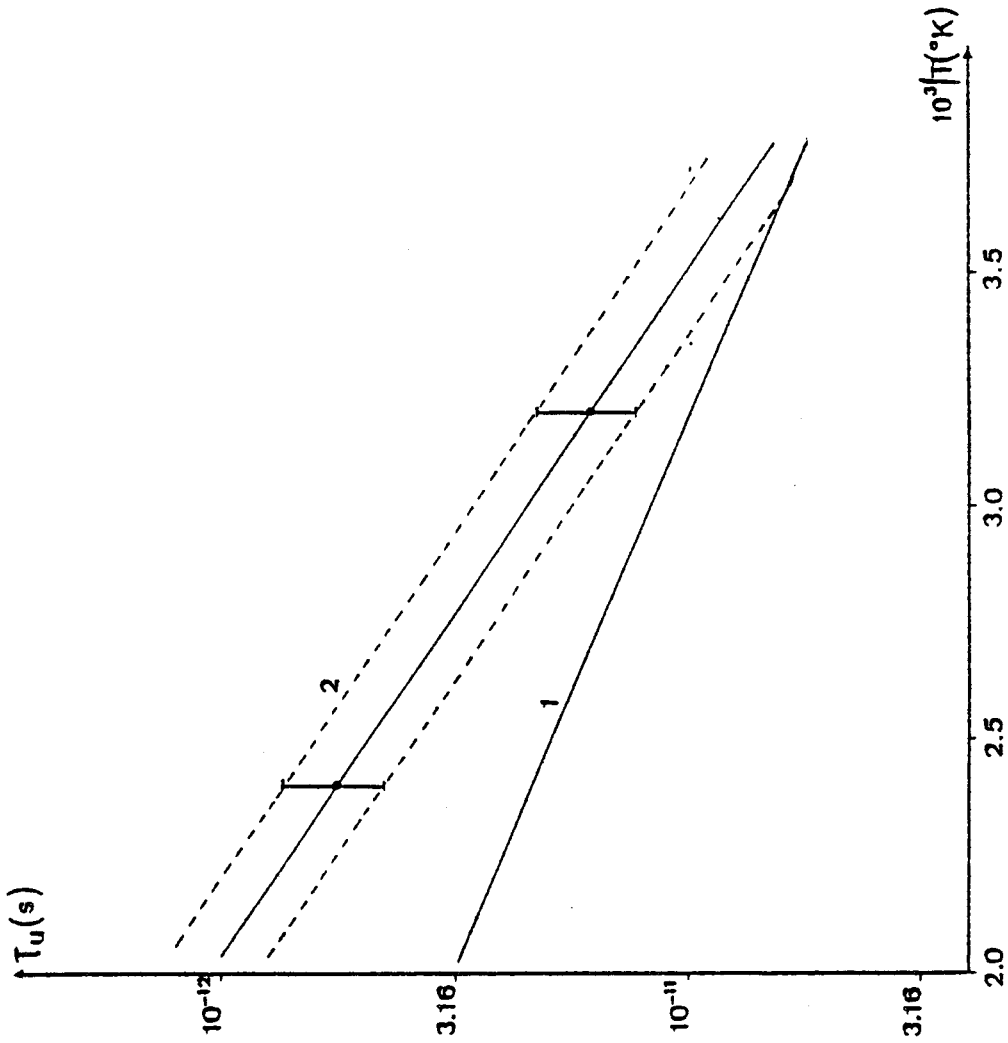


Figure 60 : Temps de corrélation uniaxial T_u de $C_{10}H_{15}CN$. La ligne 1 est obtenue en I.Q.N.S., la ligne 2 avec les barres d'erreur en R.M.N.



Les deux mouvements précédents : rotation uniaxiale de la molécule et réorientation isotrope des axes C - C ≡ N, ayant des fréquences très différentes, nous supposons que ces deux mouvements sont découplés :

$$T_1^{-1} \# T_{1rot}^{-1} = T_{1rot(uniaxial)}^{-1} + T_{1rot(isotrope)}^{-1} \quad [103]$$

Afin de réduire le nombre de paramètres, nous ne tiendrons pas compte de la faible contribution inter-moléculaire et nous utiliserons un modèle B.P.P. de rotation diffusionnelle (63).

Nous pouvons écrire T_{1rot} en fonction des temps de corrélation τ_u pour la rotation uniaxiale et τ_i pour la réorientation isotrope des moments dipolaires, et en fonction des proportions du second moment intra-moléculaire : $\langle M_2 (intra, f) \rangle$ réduit par les mouvements : $\alpha_u \# 3/4$ et $\alpha_i \# 1/4$. En généralisant l'équation [98], nous obtenons :

$$T_{1rot}^{-1} = \frac{2\pi}{3} \langle M_2 (intra, f) \rangle \sum_{p=u,i} \alpha_p \left[L(\tau_p, \omega_0) + 4 L(\tau_p, 2\omega_0) \right] \quad [104]$$

Les valeurs expérimentales de T_1 correspondant aux températures inférieures à 415°K ont été affinées avec l'équation [104], en utilisant pour les temps de corrélation des lois d'Arrhénus :

$$\tau_p = \tau_{p0} \exp \left(\frac{H_p}{RT} \right)$$

Pour les températures supérieures à 415°K, la correction due aux librations (annexe E), non introduite dans notre calcul, augmente trop la valeur expérimentale de T_1 .

La courbe de T_1 correspondant au meilleur affinement, reproduite avec les données expérimentales sur la figure 56, correspond aux valeurs des quatre paramètres ci-dessous :

τ_{u0} (10^{-16} s)	τ_{i0} (10^{-16} s)	H_u (kJ.mole ⁻¹)	H_i (kJ.mole ⁻¹)
420 ± 100	2.3 ± 1.7	13.0 ± .8	44.1 ± 4.1

Nous n'avons pas tenu compte de la transition de phase (220°K) dans le calcul de T_1 pour trois raisons :

- ★ A cette température, le seul mouvement existant est celui de la rotation uniaxiale. Dans ce mouvement aucun encombrement stérique existe et par conséquent τ_u est pratiquement indépendant du groupe d'espace.
- ★ Le changement de groupe d'espace ne peut entraîner qu'une faible variation de la relaxation spin - réseau inter-moléculaire ; terme correctif non considéré dans notre calcul.
- ★ Les valeurs expérimentales autour de cette température de transition ne sont ni assez nombreuses, ni assez précises pour détecter une très faible variation de T_1 .

III) COMPARAISON AVEC D'AUTRES TECHNIQUES ET CONCLUSION

Il est intéressant de comparer, pour les deux différents mouvements de réorientation, les résultats de cette étude R.M.N avec ceux obtenus grâce à deux autres techniques : relaxation diélectrique et diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (I.Q.N.S)..

Nous avons représenté sur la figure 59, le temps de corrélation τ_i relatif aux réorientations isotropes du moment dipolaire (C - C \equiv N), déduit des expériences de R.M.N et de relaxation diélectrique. On constate qu'on obtient pour les deux types de mesure la même énergie d'activation, ce qui confirme qu'il s'agit de l'observation du même mouvement de rotation. Le fait que les temps de relaxation ne sont pas les mêmes est lié aux hypothèses simplificatrices qui sont introduites pour les calculer.

Les temps de corrélation correspondant à la rotation uniaxiale τ_u mesurés en R.M.N et en I.Q.N.S sont représentés sur la figure 60. L'énergie d'activation est plus faible en I.Q.N.S (8 kJ/mole) qu'en R.M.N (13 kJ/mole). Les librations autour des positions d'équilibre qui sont prises en compte par un facteur de Debye-Waller en I.Q.N.S, sont incorporées dans le temps de corrélation obtenu en R.M.N, ce qui accroît de façon artificielle l'énergie d'activation correspondante.

Nous avons utilisé un modèle simple avec deux mouvements de diffusion rotationnelle découplés, qui ne tient pas compte de la contribution inter-moléculaire.

Si nous voulions obtenir des résultats beaucoup plus précis, comparables directement à ceux obtenus en I.Q.N.S, il serait nécessaire :

- ★ de déterminer expérimentalement la contribution intra-moléculaire (chapitre XIII), au moyen de solutions solides de $C_{10}H_{15}CN$ et $C_{10}D_{15}CN$.
- ★ d'utiliser un modèle de sauts de Frenkel (chapitre XIII).
- ★ de tenir compte des librations autour de l'axe $C - C \equiv N$ dans la relaxation spin - réseau (annexe E). L'amplitude des librations correspondant au mouvement de réorientation des dipôles étant très faible $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = 2.8^\circ$, la correction correspondante est négligeable.

CHAPITRE XIII

RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON DANS L'ADAMANTANE

I) INTRODUCTION

Au moment où nous avons abordé les expériences de R.M.N sur l'adamantane les expériences de diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons avaient été effectuées de façon détaillée par deux fois sur des échantillons d'adamantane en poudre (26), (27). Cependant ces expériences n'avaient pas permis de montrer de façon définitive qu'elles étaient les réorientations existant dans l'adamantane.

Les affinements effectués successivement avec comme paramètres les temps de résidence τ correspondant aux réorientations les plus probables : les rotations de 120° (c_3) et de 90° (c_4) par rapport aux axes [111] et [001] du cristal, avaient données (86) à la température ambiante après correction de la diffusion multiple :

$$c_4 \text{ seules : } \tau_{c_4} (\text{I.Q.N.S, poudre}) = (1.85 \pm .10) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad [105]$$

$$c_3 \text{ seules : } \tau_{c_3} (\text{I.Q.N.S, poudre}) = (2.78 \pm .15) \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

L'étude du facteur de structure élastique incohérent (E.I.S.F) aux grandes valeurs de Q ($\geq 1 \text{ \AA}^{-1}$), en liaison avec des considérations physiques concernant la forme de la molécule, avaient permis aux auteurs de conclure à l'existence de rotations de 90° (c_4) par rapport aux axes [001] du cristal.

Cependant cette conclusion ne peut être considérée comme définitive et nécessite la confrontation avec une autre méthode de mesure : celle de la R.M.N par exemple.

Comme nous disposons d'un excellent laboratoire de cristallo-génèse, notre intention était d'effectuer la mesure du temps de relaxation spin - réseau en fonction de l'orientation du champ magnétique \vec{H}_0 par rapport au réseau cristallin de l'adamantane.

En utilisant le même formalisme mathématique qu'en I.Q.N.S, nous espérons obtenir pour chaque direction de \vec{H}_0 une relation entre T_1 et les quatre temps de résidence du groupe cubique de rotation (87) : τ_{c_4} , τ_{c_3} , τ_{c_2} et $\tau_{c_1/2}$, ce qui nous aurait permis d'obtenir directement chacune des quatre valeurs τ .

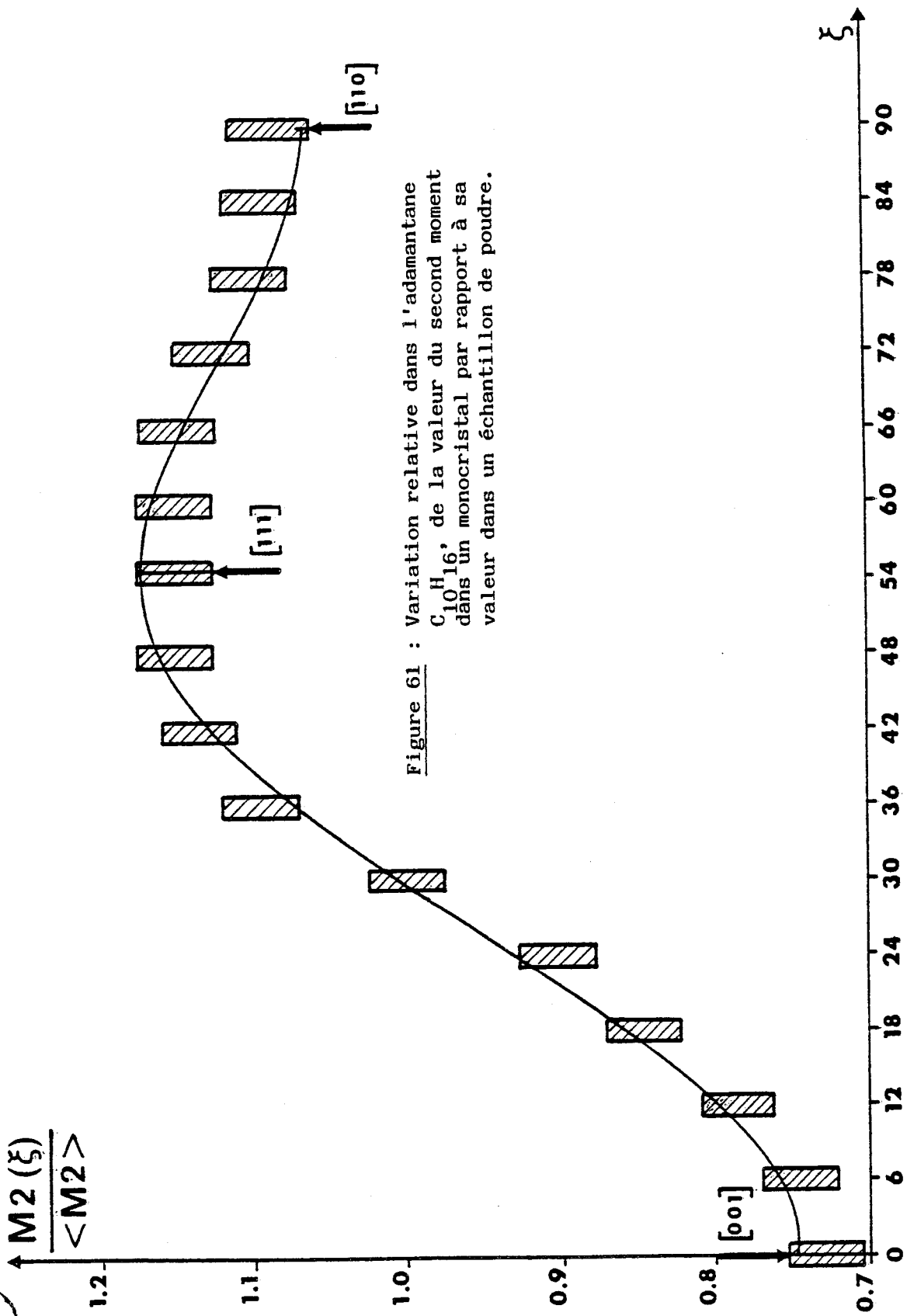


Figure 61 : Variation relative dans l'adamantane $C_{10}H_{16}$, de la valeur du second moment dans un monocristal par rapport à sa valeur dans un échantillon de poudre.



II) ETUDE DU SECOND MOMENT DE L'ADAMANTANE MONOCRISTALLIN

Nous avons vu ([79]) que si l'on suppose que les molécules effectuent des réorientations endosphériques (isotropes), le second moment intra-moléculaire est nul, et celui inter-moléculaire est obtenu en fixant tous les protons d'une même molécule au centre de masse de la molécule moyenne correspondante.

L'équation [69] nous permet donc d'obtenir :

$$M2(\text{total}, i) = M2(\text{inter}, i) = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{R_{jk}^6} \quad [106]$$

\vec{R}_{jk} est le vecteur (faisant un angle θ_{jk} avec \vec{H}_0) joignant les centres de masse de deux molécules moyennes différentes.

Dans le cas d'un cristal cubique, on peut simplifier l'équation [106] et la mettre sous la forme suivante (65) :

$$M2(\text{total}, i) = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) (b' + b'' y_h) \quad [107]$$

$$\text{Avec } b' = \sum_{k \neq j} \frac{7 R_{jk}^4 - 9 (R_{jk.x}^4 + R_{jk.y}^4 + R_{jk.z}^4)}{R_{jk}^{10}} \quad [108]$$

$$b'' = \sum_{k \neq j} \frac{-9 R_{jk}^4 + 15 (R_{jk.x}^4 + R_{jk.y}^4 + R_{jk.z}^4)}{R_{jk}^{10}}$$

$$y_h = (H_{ox}^4 + H_{oy}^4 + H_{oz}^4) / H_0^4 \quad [109]$$

$R_{jk.x}$, $R_{jk.y}$, $R_{jk.z}$ et H_{ox} , H_{oy} , H_{oz} sont les composantes respectives de \vec{R}_{jk} et \vec{H}_0 sur les axes cristallins cubiques.

Lorsque le second moment est mesuré sur un échantillon de poudre, il est nécessaire de prendre la moyenne sur toutes les orientations du champ magnétique : $\langle y_h \rangle = 3/5$, ce qui permet de retrouver l'équation [80].

Lorsque le réseau cristallin est cubique faces centrées (paramètre a (Å)) avec quatre molécules par maille, les valeurs de b' et b'' calculées numériquement jusqu'au neuvième voisin, nous permettent d'écrire :

$$M2(\text{total}, i) (G^2) = 298.7 \frac{I(I+1)}{a^6} (4043.7 - 1878.4 y_h) \quad [110]$$

Nous avons scié un monocristal cylindrique de diamètre 10 mm et de hauteur 20 mm. L'axe de ce cylindre aligné suivant une direction $[1\bar{1}0]$ du réseau cristallin a ensuite été placé perpendiculairement au champ magnétique \vec{H}_0 . En faisant tourner ce cylindre par pas de 6° autour de son axe à chaque expérience, nous avons obtenu les seconds moments expérimentaux de la figure 61, qui correspondent parfaitement aux seconds moments théoriques [110] si on tient compte des erreurs expérimentales.

L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales nous permet d'apporter une nouvelle preuve de l'existence des réorientations endosphériques de la molécule d'adamantane à température ambiante. En effet, si ces molécules étaient fixes ou si elles effectuaient des rotations uniaxiales, le second moment total serait respectivement de l'ordre de $22 G^2$ ou de $6 G^2$. Cependant ces mesures ne permettent pas de décider si la molécule a une ou deux positions d'équilibre, c'est à dire si le groupe spatial du réseau cristallin est $Fm\bar{3}m$ ou $F\bar{4}3m$.

III) ETUDE DE LA RELAXATION SPIN - RESEAU DE L'ADAMANTANE

RESING (88) a analysé les valeurs du temps de relaxation spin - réseau du proton dans l'adamantane en poudre en fonction de la température, en utilisant les valeurs théoriques et expérimentales de SMITH (89) et Mac-CALL et DOUGLASS (82) pour les seconds moments. Avec un modèle de diffusion rotationnelle isotrope [98] dans lequel les réorientations des molécules proches voisines étaient supposées non corrélées, il a obtenu :

$$\tau_{\text{intra}} = (9.4 \pm .9) \cdot 10^{-14} \exp [1548 \pm 25/T (^\circ K)] \text{ seconde} \quad [111]$$

Cependant, nous savons d'après la diffraction des rayons X, que la diffusion rotationnelle isotrope n'est certainement pas une description correcte des réorientations moléculaires de l'adamantane qui doit être remplacée par un modèle de sauts (Frenkel) beaucoup plus détaillé.

1) MODELE DE SAUTS CORRESPONDANT A LA RELAXATION SPIN - RESEAU
INTRA-MOLECULAIRE

La molécule d'adamantane a un squelette globulaire rigide (symétrie Td), ce qui signifie que la longueur de chacun des vecteurs \vec{r}_{ij} intra-moléculaires est constante.

Le calcul du temps de relaxation spin - réseau intra-moléculaire dépend donc seulement ([87], [88], [89]), des densités spectrales des fonctions d'auto-corrélation des harmoniques sphériques d'ordre 2 :

$$J_{ij}^m(\omega_0) = r_{ij}^{-6} \int_0^\infty \cos(\omega_0 t) Y_m^2 [ij(0)] Y_m^2 [ij(t)]^* dt \quad [112]$$

Dans l'adamantane, l'étude de la structure (chapitre V.a) a montré que les maxima de la probabilité d'orientation moléculaire sont très aigus. Nous pouvons donc utiliser un modèle de sauts de Frenkel dans lequel les molécules ont deux orientations d'équilibre bien définies.



Par rapport au centre de gravité de la molécule, les mouvements d'une molécule particulière de $C_{10}H_{16}$ peuvent être séparés en trois termes que nous supposerons découplés :

- ★ des petites translations qui n'ont aucune contribution à $T_{1rot,intra}$ (\vec{r}_{ij} reste constant).
- ★ des librations isotropes autour des positions d'équilibre avec une faible amplitude R.M.S de 9° (chapitre IV.a).
- ★ des réorientations entre les positions d'équilibre effectuées en un temps que nous supposerons négligeable par rapport au temps moyen passé dans une orientation d'équilibre donnée.

Nous supposerons, comme dans les études de I.Q.N.S, que les réorientations de la molécule ne peuvent intervenir que par rapport aux axes cristallographiques.

La fonction d'auto-corrélation d'une harmonique sphérique est une somme d'exponentielles du type $\exp(-t/\tau_\mu)$. Chaque terme μ correspond à une

représentation irréductible Γ_μ du groupe cubique 0 (A_1, A_2, E, T_1, T_2). L'inverse de chacune des constantes de temps τ_μ est une combinaison linéaire des inverses des temps de résidence entre deux réorientations, qui sont supposés égaux pour toutes les réorientations appartenant à la même classe du groupe 0 (87) :

$$\tau_{A_1}^{-1} = 0$$

$$\tau_{A_2}^{-1} = 2 \tau_{C_4}^{-1} + 2 \tau_{C'_2}^{-1} \quad [113]$$

$$\tau_E^{-1} = \tau_{C_4}^{-1} + \tau_{C'_2}^{-1} + 1.5 \tau_{C_3}^{-1}$$

$$\tau_{T_2}^{-1} = 4/3 \tau_{C_4}^{-1} + 2/3 \tau_{C'_2}^{-1} + \tau_{C_3}^{-1} + 4/3 \tau_{C_2}^{-1}$$

$$\tau_{T_1}^{-1} = 2/3 \tau_{C_4}^{-1} + 4/3 \tau_{C'_2}^{-1} + \tau_{C_3}^{-1} + 4/3 \tau_{C_2}^{-1}$$

Les valeurs précédentes ($\tau_{C_4}, \tau_{C_3}, \tau_{C_2}, \tau_{C'_2}$) représentent donc les temps moyens que la molécule doit attendre pour se réorienter suivant un quelconque des axes appartenant à la classe correspondante du groupe cubique 0.

C'est ainsi que le temps moyen que la molécule doit attendre avant d'effectuer une rotation de $+120^\circ$ autour de l'axe particulier [111] est égal à $8 \tau_{C_3}$.

Nous avons vu (équation [89]) que la relaxation longitudinale s'exprime à l'aide des fonctions d'auto-corrélation des harmoniques sphériques $Y_m^2(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$. Les angles polaires θ_{ij} et φ_{ij} étant ceux du vecteur inter-protonique \vec{r}_{ij} par rapport au trièdre du laboratoire, donc par rapport à \vec{H}_0 , ces fonctions d'auto-corrélation sont très difficiles à calculer.

Si on tient compte du fait que les réorientations considérées appartiennent aux classes du groupe cubique 0, les fonctions d'auto-corrélation des harmoniques sphériques se calculent aisément en utilisant le formalisme introduit par VIRLET (91).

Ce formalisme permet de décomposer le calcul total en celui de deux termes multiplicatifs : $A_\mu(ij)$ et H_μ^m qui décrivent par rapport au réseau cristallin respectivement le vecteur \vec{r}_{ij} et le champ magnétique \vec{H}_0 .

$$\overline{Y_m^2 [ij(0)] Y_m^2 [ij(t)]^*} = \sum_{\mu=E, T_2} H_\mu^m A_\mu (ij) \exp(-t/\tau_\mu) \quad [114]$$

Avec

$$A_{T_2} = |Y_1^2 - Y_{-1}^2|^2 + |Y_1^2 + Y_{-1}^2|^2 + |Y_2^2 - Y_{-2}^2|^2 \quad [115]$$

$$A_E = 2 |Y_0^2|^2 + |Y_2^2 + Y_{-2}^2|^2$$

$$H_{T_2}^2 = \frac{3 - y_h}{24} \quad H_{T_2}^1 = \frac{y_h}{6} \quad H_{T_2}^0 = H_E^1 = \frac{1 - y_h}{4} \quad [116]$$

$$H_E^2 = \frac{1 + y_h}{16} \quad H_E^0 = \frac{3 y_h - 1}{8}$$

Lorsque l'on ne tient pas compte des librations moléculaires, les expressions de A_μ correspondant aux molécules fixes se simplifient :

$$A_{T_2, f}(i, j) = \frac{15}{4\pi} [1 - y_c(i, j)] \quad A_{E, f}(i, j) = \frac{5}{4\pi} [3 y_c(i, j) - 1] \quad [117]$$

$$\text{Avec } y_h = (H_{Ox}^4 + H_{Oy}^4 + H_{Oz}^4)/H_0^4 \quad \text{et } y_c(i, j) = (r_{ij, x}^4 + r_{ij, y}^4 + r_{ij, z}^4)/r_{ij}^4 \quad [118]$$

$r_{ij, x}$, $r_{ij, y}$, $r_{ij, z}$ et H_{Ox} , H_{Oy} , H_{Oz} sont les composantes respectives de \vec{r}_{ij} et \vec{H}_0 par rapport au réseau cristallin cubique.

En utilisant les équations [89], [99], [114], on obtient donc dans le cas d'un échantillon monocristallin d'un cristal plastique cubique :

$$T_{1rot, intra}^{-1} = \frac{6\pi^2}{5} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{\mu=E, T_2} B_\mu \left[H_\mu^1 L(\omega_0, \tau_\mu) + 4 H_\mu^2 L(2\omega_0, \tau_\mu) \right] \quad [119]$$

$$\text{Avec } B_\mu = \frac{1}{n} \sum_{j \neq i, i=1}^n \frac{A_\mu(i, j)}{r_{ij}^6} \quad [120]$$

Lorsque l'on étudie un échantillon de poudre, les expressions précédentes doivent être moyennées sur les orientations du champ magnétique \vec{H}_0

: $\langle y_h \rangle = 0.6$, et l'on constate que les trois fonctions d'auto-correlations des harmoniques sphériques d'ordre 2 sont alors identiques :

$$\langle H_{\mu}^m \rangle = 0.1 \langle \overline{Y_m^2 [ij(0)] Y_m^2 [ij(t)]^*} \rangle = 0.1 \sum_{\mu=E, T_2} A_{\mu}(ij) \exp(-t/\tau_{\mu})$$

m = 0, 1, 2 [121]

Un cas particulièrement important est celui qui correspond à la relaxation rapide ("courtes corrélations") : $\omega_0 \tau_{\mu} \ll 1$.

En effet, l'équation [119] se simplifie alors pour donner :

$$T_{1rot,intra}^{-1} = \frac{3\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 \left[B_E \tau_E + B_{T_2} \tau_{T_2} \right] \quad [122]$$

Quelles que soient les librations de la molécule, cette expression valable pour un monocristal est alors identique à celle correspondant à un échantillon de poudre.

Si l'on veut tirer le maximum de renseignements d'une étude sur monocristal, il est donc nécessaire de ne pas se situer dans le cas des "courtes corrélations".

Dans l'adamantane, même dans le cas le plus favorable : juste au dessus de la température de transition, $\omega_0 \tau$ est hélas toujours très faible : de l'ordre de 0.06.

Contrairement à notre attente, les mesures effectuées sur poudre ou sur monocristal, doivent donc donner des résultats identiques dans le cas de l'adamantane.

2) EFFET DES LIBRATIONS SUR LA RELAXATION LONGITUDINALE INTRA-MOLECULAIRE

Nous avons vu que le temps de relaxation spin - réseau T_1 est lié aux mouvements de rotations moléculaires : librations et réorientations. Si nous voulons calculer de façon précise les temps de résidence correspondant aux divers mouvements de réorientation, il est nécessaire de corriger la valeur expérimentale T_1 de la contribution due aux librations. Les librations étant beaucoup plus rapides que les réorientations, moyennent partiellement l'Hamiltonien dipolaire. Les mouvements de réorientation ne modulent donc pas l'Hamiltonien dipolaire dans son intégralité, mais seulement sa partie non moyennée par les librations.

C'est pourquoi, dans les expressions des fonctions de corrélation et dans les expressions dérivées, il est nécessaire de remplacer les termes $Y_m^2(ij) r_{ij}^{-3}$ par leur moyenne au cours des librations.

Lorsque l'on étudie la contribution intra-moléculaire correspondant à des molécules rigides, r_{ij} étant constant, la moyenne sur les librations ne doit être prise que sur les harmoniques sphériques $Y_m^2(ij)$ dans A_E et A_{T_2} .

On peut vérifier (voir annexe E) que pour des librations isotropes d'amplitude quadratique moyenne $\langle \theta_i^2 \rangle$, tous les termes $|Y_m^2 \pm Y_{-m}^2|^2$ sont multipliés par le même facteur de réduction :

$$\rho(\theta_i^2) = 1 - 6 \langle \theta_i^2 \rangle \quad [123]$$

Les termes B_μ sont donc liés aux termes $B_\mu(f)$, correspondant à la molécule fixe ne librant pas, par la relation suivante :

$$B_\mu = \rho(\theta_i^2) B_\mu(f) \quad [124]$$

On peut noter que dans ce cas, le facteur de réduction dû aux librations : $\rho(\theta_i^2)$, qui est le même pour $T_{1rot,intra}$ que pour $M2(intra)$, ne dépend pas de l'orientation de \vec{H}_0 par rapport au réseau cristallin et est donc le même pour de la poudre ou pour un monocristal.

Lorsqu'on étudie un échantillon de poudre, si l'on suppose que les librations sont isotropes et que $\tau_E = \tau_{T_2} = \tau_{intra}$, on obtient successivement :

$$\gamma^4 \hbar^2 (B_E + B_{T_2}) = \frac{50}{9\pi} \rho(\theta_i^2) \langle M2(intra, f) \rangle \quad [125]$$

$$\tau_{1rot,intra}^{-1} = \frac{2\pi}{3} \langle M2(intra, f) \rangle \rho(\theta_i^2) \left[L(\omega_0, \tau_{intra}) + 4 L(2\omega_0, \tau_{intra}) \right] \quad [126]$$

Cette équation [126] est identique à celle qui correspond au modèle de diffusion rotationnelle isotrope [98] corrigée pour les "librations".

$\tau_E = \tau_{T_2}$ est obtenu (79) dans le modèle "any well jump" ou "à perte de mémoire", dans lequel chacune des 24 rotations du groupe cubique (y compris le saut identité) peuvent intervenir avec la même probabilité :

$$\tau(AWJ) = 3 \tau_{c_2} = 6 \tau_{c'_2} = 8 \tau_{c_3} = 6 \tau_{c_4} \quad [127]$$

En effet, dans ce modèle toutes les représentations irréductibles ont la même constante de temps :

$$\tau_{\mu} = \tau (AWJ)/24 \quad [128]$$

3) RELAXATION SPIN - RESEAU DU PROTON DANS DES SOLUTIONS SOLIDES DE C₁₀H₁₆ ET C₁₀D₁₆

L'inverse du temps de relaxation spin - réseau : T_{1rot}^{-1} , peut être décomposé en deux termes : intra et inter moléculaires.

Le second terme (inter-moléculaire) dépend, des positions et des orientations des molécules proches voisines, ainsi que de leurs mouvements relatifs : s'ils ne sont ni concertés ni corrélés (79) alors $\tau_{inter} = 0.5 \tau_{intra}$, dans le cas contraire $\tau_{inter} = \tau_{intra}$.

Le calcul précis de cette contribution est donc très difficile à effectuer, sinon impossible.

De façon opposée, la première contribution (intra-moléculaire) peut être calculée plus facilement avec des modèles simples mais détaillés.

Ce premier terme : $T_{1rot,intra}^{-1}$, peut être obtenu expérimentalement en étudiant le temps de relaxation spin - réseau du proton $T_{1rot}(\eta)$ dans des solutions solides comprenant une fraction η de molécules C₁₀H₁₆ complètement hydrogénées et une fraction $1 - \eta$ de molécules C₁₀D₁₆ complètement deutérées.

Dans une solution solide de ce type $T_{1rot}^{-1}(\eta)$ est composé de deux parties :

- ★ la première (intra-moléculaire) a la même valeur que dans une expérience effectuée sur un échantillon de C₁₀H₁₆ en poudre.
- ★ la seconde (inter-moléculaire) est composée de deux termes selon le fait que l'on considère deux ($T_{1rot,inter}^{-1}$) ou seulement une ($T_{1rot,inter}^{-1}(H - D)$) molécules complètement hydrogénées.

$$T_{1rot}^{-1}(\eta) = T_{1rot,intra}^{-1} + \eta T_{1rot,inter}^{-1} + (1-\eta) T_{1rot,inter}^{-1}(H - D) \quad [129]$$

Dans l'approximation de la relaxation rapide ($\omega_0 \tau_{inter} \ll 1$), pour deux molécules identiques de $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}D_{16}$, on peut écrire (64) :

$$T_{1rot,inter}^{-1(H-D)} = \frac{2 \gamma_D^2}{3 \gamma_H^2} \frac{I_D(I_D+1)}{I_H(I_H+1)} \times T_{1rot,inter}^{-1} = 0.042 T_{1rot,inter}^{-1} \quad [130]$$

Pour des solutions solides de $n C_{10}H_{16}$ et $(1 - n) C_{10}D_{16}$, l'équation [129] se transforme en :

$$T_1^{-1}(n) \# T_{1rot}^{-1}(n) = T_{1rot,intra}^{-1} + [n + 0.042(1 - n)] T_{1rot,inter}^{-1} \quad [131]$$

Si l'on tient compte de la faible valeur de $\gamma_{C_{13}}$ et de son abondance isotopique naturelle (1 %), la contribution du carbone 13 est négligeable. Grâce à la dépendance linéaire de $T_1^{-1}(n)$ en fonction de n , on peut donc obtenir expérimentalement directement les deux termes : $T_{1rot,intra}$ et $T_{1rot,inter}$.

4) EXPERIENCE

Les temps de relaxation longitudinaux du proton ont été mesurés à 48 MHz avec la séquence d'impulsion habituelle ($\Pi/2 - \tau - \Pi/2$) sur un spectromètre R.M.N construit par J. VIRLET.

Une amélioration du rapport signal sur bruit a été obtenue en utilisant un accumulateur de données NICOLET "1070".

Nous avons montré théoriquement ([122]) que lorsque les réorientations sont très rapides ($\omega_0 \tau \ll 1$), le temps de relaxation spin - réseau T_1 ne dépend pas de l'orientation du champ magnétique \vec{H}_0 par rapport aux axes cristallins. Ceci a été vérifié sur le monocristal que nous avons utilisé en R.M.N large bande (page 197). Pour \vec{H}_0 suivant les trois directions cristallographiques [110], [111] et [001] les valeurs expérimentales de T_1 sont identiques.

L'adamantane deutéré $C_{10}D_{16}$ a été fourni par MERK, SHARP et DHOME CANADA.

Les solutions solides de $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}D_{16}$ ont été obtenues et homogénéisées par sublimations répétées.

Trois concentrations de $C_{10}H_{16}$ ont été utilisées $\eta = .05, .15$ et 1.00 . Le retour de $M_z(t)$ à l'équilibre ayant toujours été exponentiel, aux erreurs de mesures près, l'importance des corrélations croisées dans l'adamantane a été négligée.

A partir des valeurs expérimentales de $T_1(\eta)$ et en utilisant l'équation [131], à la température ambiante nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} T_{1rot,intra} &= 1.72 \pm .15 \text{ s} \\ T_{1rot,inter} &= 7.2 \pm 3.0 \text{ s} \end{aligned} \quad [132]$$

5) INTERPRETATION

En utilisant les mêmes positions pour les seize protons qu'en I.Q.N.S (24), nous obtenons :

$$B_E(f) = 0.17523 \text{ \AA}^{-6} \quad B_{T_2}(f) = 0.424 \text{ \AA}^{-6} \quad [133]$$

Ceci correspond [125] pour des molécules fixes dans un échantillon de poudre, au second moment intra-moléculaire suivant :

$$\langle M2(intra, f) \rangle = 16.8 \text{ G}^2 \quad [134]$$

Dans la phase plastique de l'adamantane, les réorientations sont suffisamment rapides pour que l'approximation de la relaxation rapide soit appliquée [122] :

$$T_{1rot,intra}^{-1} = \frac{3\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 \rho (\theta_i^2) \left[B_E(f) \tau_E + B_{T_2}(f) \tau_{T_2} \right] \quad [135]$$

A la température ambiante, nous avons utilisé la valeur $\langle \theta_i^2 \rangle$ obtenue par l'étude de la structure (chapitre IV.a).

En permettant successivement aux réorientations de chacune des classes du groupe cubique d'exister, nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} c_4 \text{ seul} \quad \tau_{C_4} \text{ (R.M.N)} &= (2.04 \pm .2) 10^{-11} \text{ s} \\ c_3 \text{ seul} \quad \tau_{C_3} \text{ (R.M.N)} &= (1.86 \pm .18) 10^{-11} \text{ s} \end{aligned} \quad [136]$$

$$\begin{array}{ll}
 c_2 \text{ seul} & \tau_{C_2} \text{ (R.M.N)} = (3.17 \pm .32) 10^{-11} \text{ s} \\
 c'_2 \text{ seul} & \tau_{C'_2} \text{ (R.M.N)} = (1.24 \pm .12) 10^{-11} \text{ s}
 \end{array} \quad [136]$$

Le seul temps de résidence dont la valeur soit en accord avec celles ([105]) obtenues avec les expériences de I.Q.N.S effectuées sur de la poudre d'adamantane est τ_{C_4} .

Cette conclusion est identique avec celle obtenue à partir d'une analyse récente de I.Q.N.S sur un monocristal de $C_{10}H_{16}$ (24) qui a conclu à l'unicité des réorientations c_4 dans l'adamantane.

La dépendance en température de $T_{1rot,intra}$ peut être obtenue à partir de celle de T_1 mesurée par RESING (88) :

$$T_{1rot,intra}(T)/T_{1rot,intra}(298^\circ K) = T_1(T)/T_1(298^\circ K) = 180.3 \exp [- 1548/T] \quad [137]$$

$\rho(\theta_i^2)$ qui a été déduit (à cinq températures) des facteurs de Debye-Waller mesurés en I.Q.N.S (86) sur des échantillons de poudre, nous a permis d'obtenir :

$$\tau_{C_4}^{-1} \text{ (R.M.N)} = (5.3 \pm .5) 10^{12} \exp [-(1395 \pm 25)/T (^\circ K)] \text{ sec}^{-1} \quad [138]$$

Il est important de remarquer que, par suite de l'accroissement en fonction de la température de l'amplitude des librations, l'énergie d'activation de τ_{C_4} : $(1395 \pm 25)^\circ K$ est plus faible que celle de T_1 : $(1548 \pm 25)^\circ K$, et est égale à celle obtenue par les expériences de I.Q.N.S en poudre : $(1350 \pm 20)^\circ K$.

IV) CONCLUSION

L'étude du second moment de la raie d'absorption d'un monocristal d'adamantane nous a tout d'abord permis de vérifier que les molécules effectuent des réorientations endosphériques : celles du groupe du cube.

La contribution de ces réorientations du groupe du cube à la relaxation longitudinale intra-moléculaire a été ensuite analysée en détail sur monocristal et sur poudre.

L'effet des librations isotropes sur la relaxation spin - réseau intra-moléculaire, descriptible par le même facteur de réduction que celui utilisé pour le second moment d'un échantillon de poudre, est toujours de diminuer l'énergie d'activation de la loi d'Arrhénius décrivant le temps de résidence.

Nous avons évité le difficile problème du calcul du temps de relaxation longitudinal inter-moléculaire $T_{1rot,inter}$, en mesurant directement celui intra-moléculaire : $T_{1rot,intra}$, à l'aide de solutions solides de $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}D_{16}$.

La comparaison des résultats obtenus en R.M.N et en I.Q.N.S nous a permis de montrer sans ambiguïté que les réorientations des molécules d'adamantane correspondent à des rotations de 90° autour des axes [001].

La mise en évidence de ces rotations c_4 a été obtenue grâce à la différence de l'importance relative des représentations irréductibles du groupe des rotations du cube dans les fonctions de corrélations utilisées en R.M.N et en I.Q.N.S.

en I.Q.N.S. elles interviennent toutes, particulièrement la représentation T_1 dans l'adamantane. Tandis qu'en relaxation spin - réseau R.M.N, seules les représentations irréductibles E et T_2 sont effectives.

CHAPITRE XIV

CONCLUSIONS

La résonance magnétique nucléaire est une technique de choix pour la compréhension des cristaux plastiques, ainsi que nous l'avons vu sur quelques exemples dont nous allons rappeler ci-après les plus caractéristiques.

A la température ambiante, la mesure du second moment a permis : de prévoir un désordre dans la structure du 2-adamantanol et de vérifier que la molécule du 1-adamantanol effectue une rotation uniaxiale qui correspond aux trois positions d'équilibre de l'hydrogène du radical hydroxyl OH observées lors de l'étude de la structure.

L'existence simultanée dans l'adamantanone entre 150°K et 175°K de deux phases : l'une ordonnée et l'autre plastique a été mise en évidence, et les concentrations correspondantes ont été mesurées par l'étude de la raie d'absorption et de la relaxation transversale. Cependant l'existence de ce phénomène, d'origine inexplicée, nécessite la confirmation par une autre technique expérimentale.

L'étude de l'évolution en température du second moment de la raie d'absorption du proton dans les adamantanes substitués a permis de mettre en évidence l'absence ou la présence de mouvements moléculaires. Dans le second cas ces réorientations ont pu être classées en uniaxiales et endosphériques et la température à laquelle les mouvements correspondants ont une fréquence de l'ordre de 20 kHz a pu être déterminée.

La mesure en R.M.N pulsée du temps de relaxation longitudinal T_1 permet d'accéder aux temps de corrélation τ caractéristiques des mouvements moléculaires. Cependant cette technique nécessite une analyse très rigoureuse des hypothèses utilisées lors de l'exploitation des résultats. En effet très souvent le temps de corrélation τ calculé ne représente qu'une valeur moyenne sur les différents mouvements, sans signification physique précise, surtout si les molécules ne sont pas rigides. C'est ainsi que dans la plupart des adamantanes substitués, il est impossible à partir de la seule mesure du T_1 du proton, d'obtenir les temps de corrélation correspondants aux deux différents mouvements moléculaires : uniaxial et isotrope.

Ces deux temps de corrélation ne peuvent être déduits du T_1 que dans le cas où ils sont très différents l'un de l'autre comme dans le cas du cyano-adamantane.

Un problème très important dans l'obtention des temps de corrélation τ est celui concernant la contribution inter-moléculaire à la relaxation longitudinale.

Ce terme correctif inter-moléculaire peut être évalué soit à l'aide d'hypothèses plus ou moins précises, soit mesuré directement à l'aide de solutions solides de produits hydrogénés et deutérés.

La seconde solution, que nous avons utilisée pour l'adamantane, est plus onéreuse, mais aussi beaucoup plus précise.

Lorsque l'on veut obtenir des temps de corrélation très précis, il est nécessaire de tenir compte des librations, ce qui correspond toujours à une diminution de l'énergie d'activation relative aux temps de résidence.

Cependant indépendamment des limitations précédentes, la relaxation magnétique nucléaire présente plusieurs aspects très intéressants.

Elle permet de mettre en évidence dans les cristaux plastiques des mouvements de fréquence beaucoup plus basse (quelques Herz) que la diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons dont la gamme d'utilisation ne s'étend actuellement que de 10^{10} Hz à 10^{13} Hz.

C'est ainsi que dans les phases basse température du bromo-adamantane, les molécules sont immobiles en I.Q.N.S alors qu'en R.M.N leur rotation uniaxiale est mise en évidence.

De même les mouvements de réorientation de l'axe d'ordre 3 du cyano-adamantane ne sont pas visibles en I.Q.N.S, mais le sont en R.M.N.

Lorsque les molécules effectuent des réorientations endosphériques, les expériences de R.M.N du proton et de I.Q.N.S effectuées sur des échantillons de poudre sont souvent incapables, considérées isolément, de choisir entre les différents modèles de réorientations moléculaires. Au contraire, lorsque ces deux études (^1H R.M.N et I.Q.N.S) sont effectuées parallèlement sur de la poudre, une description précise et détaillée des réorientations peut être obtenue, ainsi que nous l'avons vu dans le cas de l'adamantane.

Cette analyse détaillée des réorientations peut être obtenue avec une expérience de I.Q.N.S effectuée sur un monocristal, mais cette dernière méthode implique de grandes difficultés matérielles.

Dans l'avenir, nous pensons explorer deux voies qui nous semblent très prometteuses en R.M.N pour les cristaux plastiques. Tout d'abord nous étudierons la relaxation longitudinale sur des monocristaux de cyano et de fluoro-adamantane, composés dans lesquels pour certaines gammes de température, la réorientation des dipôles est suffisamment lente pour que l'on ne soit pas dans l'approximation de la relaxation rapide : $\omega_0 \tau \ll 1$. Dans ce cas, un balayage du champ magnétique \vec{H}_0 par rapport au réseau cristallin nous permettra alors d'accéder directement aux temps de résidence des diverses réorientations.

Nous nous intéresserons aussi à la relaxation magnétique nucléaire d'atomes différents du proton, comme le carbone 13. Ceci nous permettra certainement d'obtenir des renseignements différents mais très complémentaires de ceux déduits en R.M.N du proton. C'est ainsi que nous pensons mesurer dans le chloro-adamantane, le fluoro-adamantane et l'adamantanone, les temps de résidence correspondant avec deux mouvements différents : uniaxial et isotrope.

CHAPITRE XV

ÉTUDE COMPARATIVE DE L'ADAMANTANE ET DE SES SUBSTITUES

Nous avons entrepris l'étude comparative des propriétés physico-chimiques de l'adamantane et de quelques uns de ses substitués. Suivant la position du substituant : sur un carbone tertiaire ou secondaire, les molécules que nous avons étudiées ont respectivement une symétrie C_{3v} ou C_{2v} (tableau 16).

Pour une même symétrie moléculaire C_{3v} , le substituant peut être petit ou gros comme dans le cas des halogéno-adamantanes ou long et fin comme dans le cas du cyano-adamantane (figures 1 à 6).

Pour un même encombrement stérique (figure 7), la symétrie moléculaire peut être C_{3v} ou C_{2v} comme dans le fluoro-adamantane et l'adamantanone. Parmi les propriétés physico-chimiques que nous pouvons comparer, citons : les températures de fusion et de transition, les positions ainsi que les orientations des molécules dans leur phase plastique, les amplitudes des mouvements thermiques de translation et de rotation ainsi que l'importance du couplage de ces deux mouvements, les fréquences correspondant aux deux types de réorientations moléculaires : rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire (f_u) et réorientation des dipôles (f_D).

Lorsque l'on considère la série formée par l'adamantane et ses substitués de symétrie C_{3v} , on peut constater que la température $T_{t\Delta}$ permettant la réorientation de l'axe moléculaire d'ordre 3, augmente régulièrement en même temps que la masse du substituant, et inversement pour la température de fusion T_f :

$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{15}F$	$C_{10}H_{15}CN$	$C_{10}H_{15}Cl$	$C_{10}H_{15}Br$	$C_{10}H_{15}I$	
541	525	458	442	396	347	T_f (°K)
209	222	228	244	310	347	$T_{t\Delta}$ (°K)

Lorsque la masse du substituant croît, l'encombrement stérique de la molécule augmente et le mouvement de réorientation du dipôle nécessite pour se déclencher une énergie thermique donc une température $T_{t\Delta}$ de plus en plus importante.

Il semble de plus que ce mouvement de réorientation des dipôles intervienne progressivement lorsque la masse du substituant est faible comme dans le fluoro et le cyano-adamantane.

composé	$\langle u_x^2 \rangle$ (10^{-9} \AA^2)		$\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2}$ ($^\circ$)	$\langle \theta_1^2 \rangle^{1/2}$ ($^\circ$)	$\langle \theta_2^2 \rangle^{1/2}$ ($^\circ$)	$\langle \theta_2^2 \rangle^{1/2}$ ($^\circ$)	$\langle u_1^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)	$\langle u_1^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)
	H. cubique	Frenkel						
$C_{10}H_{16}$	46 ± 1	48 ± 3	9.0 ± .2					
2- $C_{10}H_{14}O$	79 ± 4	74 ± 4	9.5 ± .3					
1- $C_{10}H_{15}F$	56 ± 2	62 ± 2	7.8 ± .2	6.5 ± .2	11.0 ± .6			
1- $C_{10}H_{15}Cl$	170 ± 20	124 ± 12 136 ± 9	7.7 ± .5	7.6 ± .3 8.1 ± .3	31 ± 2 28 ± 2		105 ± 11	167 ± 14
1- $C_{10}H_{15}CN$	73 ± 7	67 ± 9 69 ± 2	3.0 ± .2	2.8 ± .2	9.6 ± 1.5			

Tableau 15.

composé	R_w %		$\langle u_x^2 \rangle^{1/2}$ (\AA)	e_{CT} (\AA)	f_D (Hz)	R.v.D.w (\AA)	symétrie	a, b, c (\AA) 300°K	masse
	H. cubique	Frenkel							
$C_{10}H_{16}$	2.5	14	.22	0			T_d	9.45	136
2- $C_{10}H_{14}O$	10.4	12.5	.28	.29	10^{10}	1.40	C_{2v}	9.52	150
1- $C_{10}H_{15}F$	6	7.5	.24	.34	10^{10}	1.36	C_{3v}	9.54	154
1- $C_{10}H_{15}Cl$	13.8	18.1	.38	.67	10^{10}	1.81	C_{3v}	9.97	171
1- $C_{10}H_{15}CN$	15.4	7.9	.26	.56	10^9	$N = 1.5$ 2.60	C_{3v}	9.81	161
1- $C_{10}H_{15}Br$				1.28	10^{11} (315°K)	1.96	C_{3v}	a = 10.12 b = 6.81 c = 13.60	215
1- $C_{10}H_{15}I$				1.76	0	2.20	C_{3v}	a = 8.86 b = 8.67 c = 6.71	262

Tableau 16.



Dans $C_{10}H_{15}I$ la réorientation de l'atome d'iode introduit un tel désordre que la phase correspondante est liquide.

Pour une même fréquence f_D de réorientation des dipôles, le désordre créé par ce mouvement est d'autant plus grand que l'encombrement stérique correspondant est important.

On s'approche donc d'autant plus rapidement (T_f diminue) de l'état liquide (désordre infini) que la masse du substituant augmente.

Si l'on compare le cyano et le chloro-adamantane qui sont un peu équivalents dans cette classification, on peut penser que la faible valeur f_D dans $C_{10}H_{15}CN$ est compensée (du point de vue désordre créé) par le très grand encombrement du groupe cyano $C \equiv N$.

Nous avons constaté lors de l'analyse des structures des adamantanes substitués dans leur phase plastique (2ème partie) que le centre de gravité O des molécules moyennes est toujours identique à celui O_{CT} des quatre carbones tertiaires.

Nous avons vu que cette identité des centres de masse O et O_{CT} est liée aux positions relatives jointives des sphères formées par les hydrogènes des molécules proches voisines.

Les résultats exposés dans les chapitres IV et V semblent indiquer que les orientations des dipôles dans les réseaux cristallins cubiques ($Fm\bar{3}m$) sont exclusivement contrôlées par l'encombrement stérique des atomes substituants.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons représenté sur les figures 62 à 65 dans les plans (001) et (101), les molécules des adamantanes substitués par leur enveloppe formée avec les rayons de Van der Waals. Dans l'adamantanone et le fluoro-adamantane (figure 62), l'oxygène et le fluor ne sont pas gênés par les hydrogènes des molécules proches voisines et les atomes peuvent donc se placer comme dans l'adamantane : les carbones secondaires sur les axes [001].

L'empêchement stérique entre deux oxygènes dans l'adamantanone (figure 65) est un peu plus faible que celui entre deux fluors dans $C_{10}H_{15}F$ (figure 62).

Ceci résulte donc directement de la différence des symétries moléculaires : C_{2v} et C_{3v} , puisque les rayons de Van der Waals des atomes de fluor et d'oxygène sont pratiquement identiques.

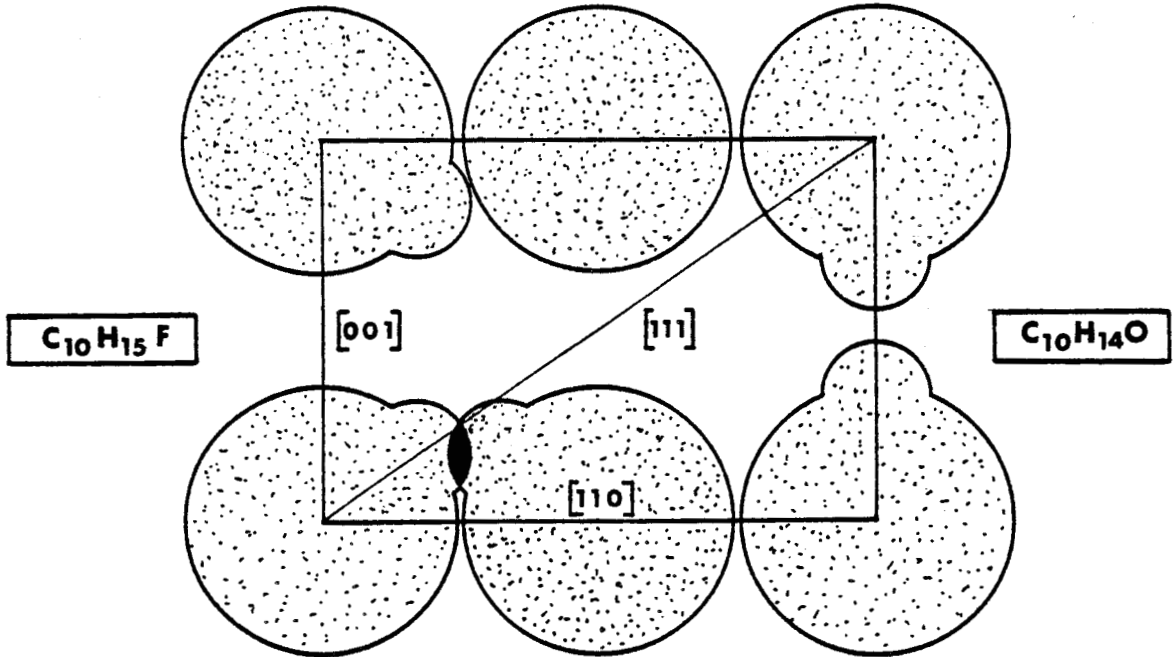


Figure 62 : Exemple de "packing" du fluoro-adamantane et de l'adamantanone dans le plan $(1\bar{1}0)$.

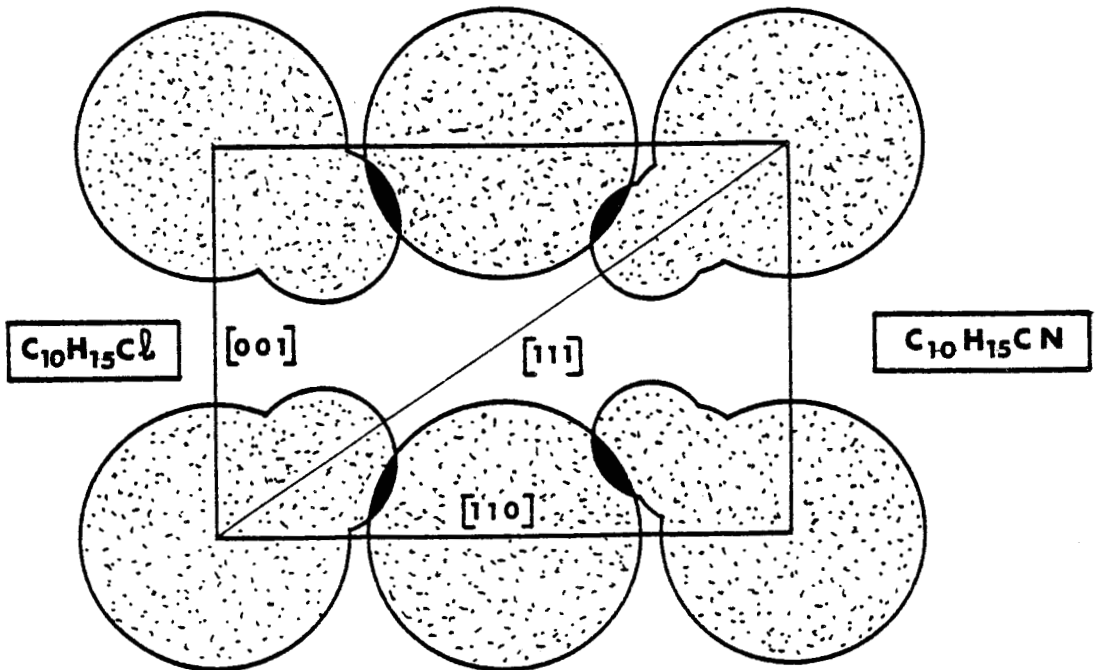


Figure 63 : Mauvais exemple de "packing" des cyano et chloro-adamantane dans le plan $(1\bar{1}0)$.

Dans le chloro et le cyano-adamantane, les substituants trop volumineux (figure 63) pour se localiser sur les axes d'ordre 2 ou 3 du réseau cristallin, sont situés sur les axes [001] (figure 64).

On peut constater sur cette figure (64) qu'il existe de l'empêchement stérique entre molécules premières et secondes voisines dans le cyano-adamantane, ce qui explique certainement la valeur très faible de la fréquence f_D de réorientation du groupe cyano $C \equiv N$.

On peut penser que les conclusions du chloro-adamantane seront applicables à la phase plastique du bromo-adamantane.

L'examen du tableau 15 montre que l'amplitude quadratique moyenne de translation $\langle u_x^2 \rangle$ croît avec la masse du substituant. Cet effet lié à l'encombrement stérique des substituants correspond certainement au mouvement de recul des molécules intervenant lors de la réorientation des dipôles.

Cette hypothèse est corroborée par la faible valeur de $\langle u_x^2 \rangle$ dans le cyano-adamantane, composé dans lequel les réorientations du groupe $C \equiv N$ sont rares.

A l'exception du cyano-adamantane dans lequel la réorientation du dipôle est pratiquement bloquée, on constate (tableau 15) que les amplitudes quadratiques moyennes de libration $\langle \theta_i^2 \rangle$ de l'adamantane et de ses substitués ne sont pas très différentes les unes des autres.

Les amplitudes des mouvements thermiques de translation et de libration étant faibles, le couplage translation - rotation dans les adamantanes substitués ne peut provenir que du mouvement de recul des molécules intervenant lors des réorientations des dipôles.

Les modèles mathématiques que nous avons utilisés ne tenant pas compte de ce couplage, celui-ci peut être estimé qualitativement en considérant la valeur de R_w obtenue lors des affinements pour chacun de ces composés. La seule structure que nous ayons affinée de façon médiocre est celle du chloro-adamantane : avec dix paramètres nous n'avons réussi à obtenir que $R_w = 13.8 \%$.

Le chloro-adamantane est donc le seul composé que nous ayons étudié dans lequel l'effet de ce couplage translation - rotation intervienne de façon importante ; ceci étant lié à l'importance de l'encombrement stérique, et

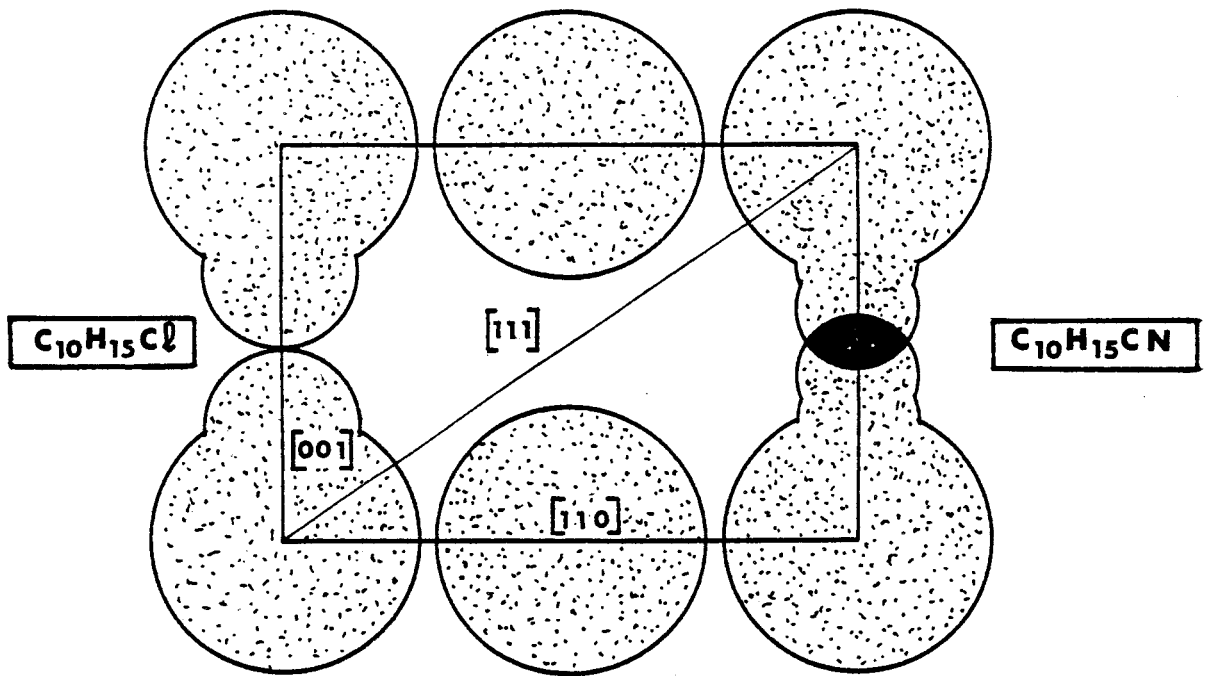


Figure 64 : Exemple de "packing" des cyano et chloro-adamantane dans le plan $(1\bar{1}0)$. On peut remarquer l'empêchement stérique entre deux groupes $C \equiv N$ 2^e voisins.

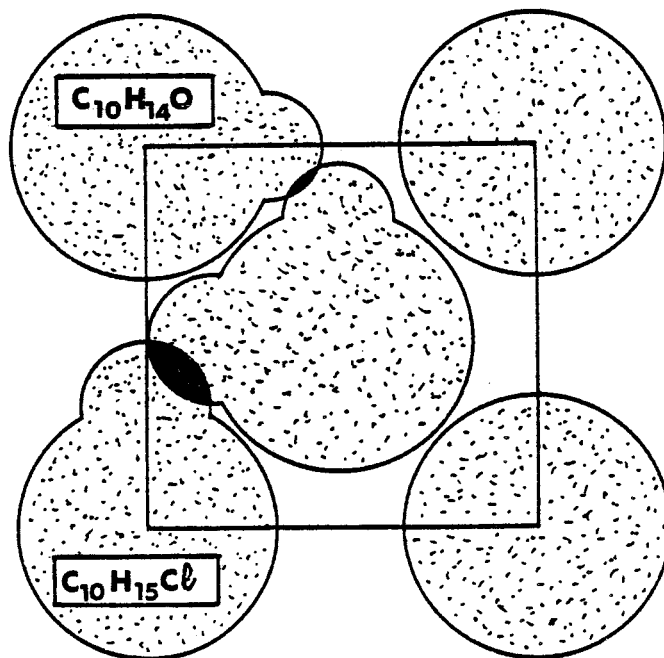


Figure 65 : Exemple de "packing" du chloro-adamantane et de l'adamantanone, dans le plan (001) .

315
1144

de la fréquence de réorientation des dipôles.

Dans les autres composés, le peu d'effet du couplage translation - rotation est lié au fait que :

- ★ dans le fluoro-adamantane et l'adamantanone, l'encombrement stérique est faible.
- ★ dans le cyano-adamantane l'encombrement stérique est important, mais la fréquence f_D de réorientation du groupe $C \equiv N$ est très faible.

Dans le bromo-adamantane l'importance de ce couplage ainsi que la valeur de $\langle u_x^2 \rangle$ sont certainement aussi grandes que dans le chloro-adamantane, puisque le volume du brome ainsi que la fréquence de réorientation du dipôle dans la phase plastique sont très élevés (tableau 16).

Un autre point de comparaison concerne les fréquences correspondant aux deux différents mouvements moléculaires : la réorientation endosphérique du dipôle (f_D) et la rotation uniaxiale de la molécule autour de cet axe dipolaire (f_U).

A la température ambiante les mesures de diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons (24) montrent une variation relativement faible de f_U (10 environ), entre la fréquence la plus élevée ($C_{10}H_{15}I$) et celle la plus lente ($C_{10}H_{15}Br$).

Cette faible variation de f_U était prévisible, puisque ce mouvement de rotation uniaxiale qui ne fait pas intervenir l'encombrement stérique (donc le substituant) n'est lié qu'à la molécule qui varie peu d'un substituant à un autre.

A l'opposé, la fréquence f_D de réorientation endosphérique des dipôles est très liée au substituant.

C'est ainsi que le volume et la masse importants du brome et de l'iode interdisent tout mouvement des dipôles à 300°K dans le bromo et l'iodo-adamantane.

Dans le cyano-adamantane, l'empêchement stérique (figure 64) entre molécules 1° et 2° voisines est certainement responsable de la très faible valeur de f_D : 400 kHz à 300°K.

Cette fréquence f_D est à peu près identique (10^{10} Hz) dans le chloro et le fluoro-adamantane, ainsi que dans l'adamantanone.

Dans les deux derniers composés, les paramètres du réseau cristallin ainsi que les encombrements stériques sont identiques.

Dans le chloro-adamantane, l'augmentation de l'encombrement du substituant est probablement compensée par la variation du paramètre a du réseau cristallin de 9.52 Å à 9.97 Å.

L'évolution en température des fréquences correspondant aux deux types de mouvements de réorientation est aussi un point de comparaison très important entre les adamantanes substitués.

La forme des molécules nous amène à penser à priori que dans tous ces composés, le mouvement de rotation uniaxiale se bloque à une température inférieure ou égale à celle correspondant au blocage de la réorientation de l'axe dipolaire.

L'étude des halogéno et du cyano-adamantane ainsi que du 1-adamantanol en R.M.N. (4ème partie) a montré que le mouvement de rotation uniaxiale autour de l'axe moléculaire d'ordre 3 (symétrie C_{3V}) s'arrête lentement à des températures très basses.

De façon opposée les études de R.M.N ont montré que les deux mouvements moléculaires se bloquent soit brutalement simultanément dans le 2-adamantanone (chapitre XI), soit à des températures élevées peu différentes l'une de l'autre dans le 2-adamantanol (chapitre X.4).

Dans les composés de symétrie moléculaire C_{3V} , la transition peut faire varier de façon plus ou moins importante (sans l'annuler) la fréquence f_u de rotation uniaxiale.

C'est ainsi que la variation de cette fréquence f_u à la transition est négligeable dans le cyano-adamantane (chapitre XII), mais très importante dans l'iodo et le bromo-adamantane ainsi que l'ont montré des mesures préliminaires de R.M.N pulsée.

Une étude de R.M.N pulsée nous permettra de préciser quantitativement dans tous ces composés l'évolution de cette fréquence f_u de rotation uniaxiale à la transition.

De même nous pensons mesurer très rapidement l'évolution aux basses températures de la fréquence f_D de réorientation des dipôles à l'aide d'une

étude d'absorption diélectrique effectuée sur le fluoro et le chloro-adamantane ainsi que sur l'adamantanone.

Les mesures que nous avons effectuées ont déjà montré que la transition correspond à un déblocage brutal de la réorientation des dipôles dans le bromo-adamantane (24) ainsi que dans l'adamantanone (chapitre XI).

Dans le fluoro-adamantane, le fait que les deux mouvements se bloquent pratiquement à la même température (chapitre X.1) ne permet pas de trancher définitivement, mais il semble qu'il y ait un blocage progressif des dipôles comme dans le cas du cyano-adamantane, ainsi que l'ont montré des mesures préliminaires en R.M.N. pulsée.

ANNEXE A

FONCTIONS ADAPTÉES AUX SYMÉTRIES DU RÉSEAU ET DE LA MOLÉCULE

Les fonctions adaptées aux symétries de la molécule $M_{\ell,q}$ et du réseau $L_{\ell,\tau}$ peuvent être à priori développées sur la base des harmoniques sphériques normalisées $Y_{\ell,m}$ (15) :

$$M_{\ell,q}(\theta, \varphi) = \sum_{n=-\ell}^{\ell} S_{n,q}^{\ell}(M) Y_{\ell,n}(\theta, \varphi), \quad L_{\ell,\tau}(\theta, \varphi) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} S_{m,\tau}^{\ell}(L) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad [A1]$$

Les fonctions $M_{\ell,q}$ et $L_{\ell,\tau}$ étant choisies orthonormées, les matrices d'ordre $2\ell+1$ de coefficients $S_{n,q}^{\ell}(M)$ et $S_{m,\tau}^{\ell}(L)$ sont unitaires.

θ et φ sont les angles polaires, soit du vecteur position \vec{r}' dans le repère moléculaire pour $M_{\ell,q}$, soit du moment de transfert $2\pi \vec{X}$ dans le repère cristallin pour $L_{\ell,\tau}$.

Nous avons donc les relations suivantes :

$$x = \sin \theta \cos \varphi, \quad y = \sin \theta \sin \varphi, \quad z = \cos \theta$$

Les harmoniques sphériques normalisées peuvent être obtenues par la formule suivante (16) :

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \times \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \times \frac{e^{im\varphi}}{2^{\ell} \ell!} (-\sin \theta)^m \left[\frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{\ell+m} (\cos^2 \theta - 1)^{\ell} \quad [A2]$$

I) HARMONIQUES CUBIQUES NORMALISEES

Les harmoniques cubiques normalisées $K_{\ell,m}$ forment la base d'une représentation irréductible du groupe de symétries du cube (92), (31).

Les fonctions entre crochets indiquent les harmoniques cubiques, le facteur de normalisation étant omis. Exemple : $[K_{4,1}] = x^4 + y^4 + z^4 - 0.6$.

Les harmoniques cubiques qui sont données ci-après, ne sont valables que pour les groupes du site $m \ 3 \ m$ ($K_{2p,m}$) et $\bar{4} \ 3 \ m$ ($K_{2p+1,m}$).

Pour le groupe du site $4 \ 3 \ 2$, l'harmonique cubique $K_{9,1}$ est différente (31) et celles $K_{3,1}$, $K_{7,1}$ et $K_{11,1}$ n'existent pas.



h, m Direction	3,1	4,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,1	12,1	12,2
100	0	$\frac{\sqrt{21}}{2}$	$\frac{\sqrt{26}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{561}}{8}$	0	$\frac{\sqrt{227.5}}{8}$	3.4775	0
110	0	$\frac{\sqrt{21}}{8}$	$\frac{13\sqrt{26}}{32}$	0	$\frac{9\sqrt{561}}{128}$	0	$\frac{\sqrt{227.5}}{256}$	- .64187	- 2.931
111	$\frac{\sqrt{35}}{3}$	$-\frac{\sqrt{7}}{3}$	$\frac{4\sqrt{26}}{9}$	$\frac{\sqrt{455}}{9}$	$\frac{\sqrt{561}}{27}$	2.2576	$\frac{16\sqrt{227.5}}{81}$	- .27427	- 2.059

Tableau 17 : Valeur de $\sqrt{4\pi} K_{h,m}$ dans les 3 plus simples directions cristallographiques, pour les groupes du site m 3 m et $\bar{4} 3 m$

$$\sqrt{4\pi} K_{0,1} = 1$$

$$\sqrt{4\pi} K_{3,1} = \sqrt{105} xyz$$

$$\sqrt{4\pi} K_{4,1} = \frac{5\sqrt{21}}{4} [x^4 + y^4 + z^4 - 0.6]$$

$$\sqrt{4\pi} K_{6,1} = \frac{231\sqrt{26}}{8} \left[x^2 y^2 z^2 + [K_{4,1}]/22 - \frac{1}{105} \right]$$

$$\sqrt{4\pi} K_{7,1} = \frac{11\sqrt{1365}}{4} xyz \left[x^4 + y^4 + z^4 - \frac{5}{11} \right]$$

$$\sqrt{4\pi} K_{8,1} = \frac{65\sqrt{561}}{16} \left[x^8 + y^8 + z^8 - 5.6 [K_{6,1}] - \frac{210}{143} [K_{4,1}] - \frac{1}{3} \right]$$

$$\sqrt{4\pi} K_{9,1} = N_{9,1} xyz \left[x^2 y^2 z^2 + \frac{3}{34} (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{27}{442} \right]$$

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi} K_{10,1} &= \frac{11 \times 17 \times 19 \sqrt{227.5}}{80} \left[x^{10} + y^{10} + z^{10} - \frac{45}{19} [K_{8,1}] \right. \\ &\quad \left. - \frac{126}{17} [K_{6,1}] - \frac{210}{143} [K_{4,1}] - \frac{3}{11} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi} K_{12,1} &= N_{12,1} \left[x^{12} + y^{12} + z^{12} - \frac{66}{23} [K_{10,1}] - \frac{495}{133} [K_{8,1}] \right. \\ &\quad \left. - \frac{2772}{323} [K_{6,1}] - \frac{315}{221} [K_{4,1}] - \frac{3}{13} \right] \end{aligned}$$

$$K_{12,2} = \frac{1}{30\sqrt{33}} \left[8\sqrt{145} \overset{c}{Y}_{12,4} - \sqrt{19307} \overset{c}{Y}_{12,8} + \sqrt{1113} \overset{c}{Y}_{12,12} \right]$$

Avec $N_{9,1} = 2187.44$

$N_{12,1} = 1582.0556$

$$\sqrt{4\pi} \overset{c}{Y}_{12,4} = \frac{15\sqrt{2002}}{2048} \sin^4\theta [7429 z^8 - 9044 z^6 + 3230 z^4 - 340 z^2 + 5] \cos 4\varphi$$

$$\sqrt{4\pi} \overset{c}{Y}_{12,8} = \frac{5\sqrt{143 \times 51 \times 19}}{1024} \sin^8\theta [161 z^4 - 42 z^2 + 1] \cos 8\varphi$$

$$\sqrt{4\pi} \overset{c}{Y}_{12,12} = \frac{5\sqrt{13 \times 14 \times 17 \times 19 \times 23}}{2048} \sin^{12}\theta \cos 12\varphi$$



Dans le cas d'un réseau cristallin cubique, si nous tenons compte de la relation $S_{m,\tau}^{\ell} (L) = (-1)^{\ell} S_{\bar{m},\tau}^{\ell} (L)$ les seuls termes $S_{m,\tau}^{\ell} (L)$ non nuls pour les groupes du site $m \ 3 \ m$ et $\bar{4} \ 3 \ m$ sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 S_{2,1}^3 (L) &= -i/\sqrt{2} & S_{2,1}^7 (L) &= -i \frac{\sqrt{39}}{12} & S_{6,1}^7 (L) &= -i \frac{\sqrt{33}}{12} \\
 S_{2,1}^9 (L) &= -0.3062 \times i & S_{6,1}^9 (L) &= 0.63738 \times i \\
 S_{0,1}^4 (L) &= \sqrt{\frac{7}{12}} & S_{4,1}^4 (L) &= \sqrt{\frac{5}{24}} \\
 S_{0,1}^6 (L) &= \frac{\sqrt{2}}{4} & S_{4,1}^6 (L) &= -\frac{\sqrt{7}}{4} & & [A4] \\
 S_{0,1}^8 (L) &= \frac{\sqrt{33}}{8} & S_{4,1}^8 (L) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{6}} & S_{8,1}^8 (L) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{65}{6}} \\
 S_{0,1}^{10} (L) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{65}{6}} & S_{4,1}^{10} (L) &= \frac{-\sqrt{11}}{8} & S_{8,1}^{10} (L) &= \frac{-1}{16} \sqrt{\frac{11 \times 17}{3}} \\
 S_{0,1}^{12} (L) &= 0.6955 & S_{4,1}^{12} (L) &= 0.2221 & S_{8,1}^{12} (L) &= 0.2464 \\
 & & S_{12,1}^{12} (L) &= 0.3848 \\
 S_{4,2}^{12} (L) &= \frac{4}{15} \sqrt{\frac{145}{66}} & S_{8,2}^{12} (L) &= -\frac{\sqrt{43 \times 449}}{30 \sqrt{66}} & S_{12,2}^{12} (L) &= \frac{\sqrt{371}}{30 \sqrt{22}}
 \end{aligned}$$

II) FONCTIONS $M_{\ell,q}$ ADAPTEES A LA SYMETRIE MOLECULAIRE C_{3V}

La symétrie moléculaire étant C_{3V} , nous choisissons son système de coordonnées tournant tel que OZ' soit suivant l'axe d'ordre 3 (Δ), et tel que $X'OZ'$ soit un des trois miroirs de la molécule.

Les fonctions $M_{\ell,q}$ doivent donc remplir (31) les conditions :

$$M_{\ell,q} (\theta, \varphi) = M_{\ell,q} (\theta, -\varphi) = M_{\ell,q} \left(\theta, \varphi + \frac{2\pi}{3} \right) \quad [A5]$$

Les fonctions $M_{\ell,q}$ peuvent être définies de la façon suivante :

$$M_{\ell,q} (\theta, \varphi) = \cos [3(q-1) \varphi] \sin^{3(q-1)} (\theta) E_{\ell,q} (\theta) F_{\ell,q} (\theta) / \sqrt{4\pi} \quad [A6]$$

$$\text{Avec } E_{\ell,q}(\theta) = 1 \text{ si } \ell + q \text{ est impair et } E_{\ell,q}(\theta) = \cos \theta = z \\ \text{si } \ell + q \text{ est pair} \quad [A7]$$

$$F_{\ell,q}(\theta) \text{ est un polynome en } z^2 \text{ tel que } F_{\ell,1}(\theta = 0) = \sqrt{2\ell+1} \quad [A8]$$

$$F_{4,1} = \frac{3}{8} (3 - 30 z^2 + 35 z^4) \quad F_{4,2} = \frac{3}{4} \sqrt{70}$$

$$F_{6,1} = \frac{\sqrt{13}}{16} (231 z^6 - 315 z^4 + 105 z^2 - 5) \quad F_{6,2} = \frac{\sqrt{2730}}{16} (11 z^2 - 3)$$

$$F_{6,3} = \frac{\sqrt{6006}}{32}$$

$$F_{8,1} = \frac{\sqrt{17}}{128} (6435 z^8 - 12012 z^6 + 6930 z^4 - 1260 z^2 + 35)$$

$$F_{8,2} = \frac{\sqrt{19635}}{32} (39 z^4 - 26 z^2 + 3) \quad F_{8,3} = \frac{\sqrt{14586}}{64} (15 z^2 - 1)$$

$$F_{10,1} = \frac{\sqrt{21}}{256} (46189 z^{10} - 109395 z^8 + 90090 z^6 - 30030 z^4 + 3465 z^2 - 63)$$

$$F_{10,2} = \frac{3}{128} \sqrt{10010} (323 z^6 - 357 z^4 + 105 z^2 - 7) \quad [A9]$$

$$F_{10,3} = \frac{3}{512} \sqrt{10010} (323 z^4 - 102 z^2 + 3) \quad F_{10,4} = \frac{\sqrt{9699690}}{256}$$

$$F_{12,1} = \frac{5}{1024} (676039 z^{12} - 1939938 z^{10} + 2078505 z^8 - 1021020 z^6 \\ + 225225 z^4 - 18018 z^2 + 231)$$

$$F_{12,2} = \frac{5}{512} \sqrt{11 \times 13 \times 14} (17 \times 19 \times 23 z^8 - 17 \times 19 \times 36 z^6 + 17 \times 18 \times 19 z^4 \\ - 17 \times 60 z^2 + 45)$$

$$F_{12,3} = \frac{5}{1024} \sqrt{13 \times 17 \times 22} (7 \times 19 \times 23 z^6 - 19 \times 105 z^4 + 15 \times 19 z^2 - 5)$$

$$F_{12,4} = \frac{5}{512} \sqrt{77 \times 13 \times 17 \times 19} (23 z^2 - 3) \quad F_{12,5} = \frac{5}{2048} \sqrt{13 \times 14 \times 17 \times 19 \times 23}$$

$$F_{3,1} = \frac{\sqrt{7}}{2} (5z^2 - 3) \quad F_{3,2} = \frac{\sqrt{70}}{4}$$

$$F_{7,1} = \frac{\sqrt{15}}{16} (13 \times 33 z^6 - 99 \times 7 z^4 + 21 \times 15 z^2 - 35)$$

$$F_{7,2} = \frac{3}{32} \sqrt{35} (143 z^4 - 66 z^2 + 3) \quad F_{7,3} = \frac{3}{32} \sqrt{70 \times 143}$$

[A9]

$$F_{9,1} = \frac{\sqrt{19}}{128} (55 \times 13 \times 17 z^8 - 180 \times 11 \times 13 z^6 + 18 \times 77 \times 13 z^4 - 60 \times 77 z^2 + 45 \times 7)$$

$$F_{9,2} = \frac{\sqrt{19 \times 70 \times 33}}{128} (17 \times 13 z^6 - 13 \times 15 z^4 + 39 z^2 - 1)$$

$$F_{9,3} = \frac{\sqrt{19 \times 30 \times 143}}{64} (17 z^2 - 3) \quad F_{9,4} = \frac{\sqrt{17 \times 19 \times 55 \times 26}}{256}$$

Les seuls termes $S_{n,q}^\ell (M)$ non nuls étant alors les suivants :

$$S_{0,1}^\ell (M) = 1, \quad S_{3(q-1),q}^\ell (M) = \frac{(-1)^{q+1}}{\sqrt{2}}, \quad S_{3(1-q),q}^\ell (M) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad [A10]$$

$$\text{avec } \ell \geq 3(q-1) > 0$$

La somme des valeurs $M_{\ell,q}$ sur tous les atomes se correspondant par la symétrie moléculaire, est nulle pour :

- ★ $\ell + q$ pair, si la molécule possède un miroir perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 (Δ) (D_{3h})
- ★ ℓ impair, si la molécule est centrée ($\bar{3}$).

Quand la molécule effectue une libre rotation uniaxiale autour de l'axe d'ordre 3 (Δ) aligné suivant OZ' , seules les fonctions $M_{\ell,i}$ dans lesquelles n'intervient pas φ , doivent être utilisées : la sommation sur φ correspondant à cette libre rotation uniaxiale, annulant les autres termes. Ceci correspond dans l'affinement de la structure à fixer $A_{mm'}^\ell = 0$ si $m' \neq 1$.

ANNEXE B

FONCTIONS ROTATEURS

I) SYMETRIES QUELCONQUES

L'étude d'un cristal plastique quelconque nécessite l'introduction de deux types différents de fonctions : les premières adaptées à la symétrie de la molécule $M_{\ell,q}(\theta, \varphi)$ et les secondes à celles du réseau $L_{\ell,\tau}(\theta, \varphi)$.

Le système cristallin fixe (15) peut être mis en coïncidence avec le système moléculaire (primé) tournant, par les rotations décrites par les angles d'Euler (16) : $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$.

Pour chaque harmonique sphérique normalisée nous avons donc :

$$Y_{\ell,q}(\theta', \varphi') = \sum_{\lambda=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,\lambda}(\theta, \varphi) D_{\lambda,q}^{\ell}(\omega) \quad [B1]$$

Avec :

$$\begin{aligned} D_{\lambda,q}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) &= d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta) \exp[-i(\lambda\alpha + q\gamma)] \\ &= \int Y_{\ell,\lambda}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell,q}(\theta', \varphi') d\Omega \end{aligned} \quad [B2]$$

Les matrices unitaires de WIGNER $D_{\lambda,q}^{\ell}(\omega)$, qui forment pour chaque ℓ une représentation irréductible du groupe total des rotations, sont toutes orthonormées :

$$\int D_{\lambda,q}^{\ell*}(\omega) D_{\lambda',q'}^{\ell'}(\omega) d\omega = \frac{8\pi^2}{2\ell+1} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{qq'} \quad [B3]$$

Les deux types de fonctions $M_{\ell,q}$ et $L_{\ell,\tau}$ peuvent être reliées les unes aux autres au moyen des fonctions rotateurs $R(\omega)$:

$$M_{\ell,q}(\theta', \varphi') = \sum_{\tau=1}^{2\ell+1} L_{\ell,\tau}(\theta, \varphi) R_{\tau,q}^{\ell}(\omega) \quad [B4]$$

Les fonctions $L_{\ell,\tau}$ étant orthonormées, on peut écrire :

$$R_{\tau,q}^{\ell}(\omega) = \sum_{n,m=-\ell}^{\ell} S_{nq}^{\ell}(M) S_{m\tau}^{\ell*}(L) D_{m,n}^{\ell}(\omega) \quad [B5]$$

Lorsque les mêmes fonctions décrivent les symétries du réseau et de la molécule, à partir de l'équation [B5] on déduit :

$$R_{\tau,q}^{\ell}(0) = \delta_{\tau q} \quad [B6]$$

Les matrices de WIGNER $d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta)$ suivent les relations suivantes :

$$d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta) = (-1)^{\lambda+q} d_{q,\lambda}^{\ell}(\beta) = d_{-q,-\lambda}^{\ell}(\beta) \quad \text{et} \quad d_{\lambda,-q}^{\ell}(\beta) = d_{\lambda,q}^{\ell}(\Pi - \beta) \quad [B7]$$

Les fonctions rotateurs $R_{\tau,q}^{\ell}(\omega)$ sont obtenues avec l'équation [B5] en ne calculant que les matrices de WIGNER suivantes : $d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta)$ avec $\ell \geq \lambda \geq q \geq 0$; les autres matrices de WIGNER étant obtenues à l'aide des relations [B7].

II) FONCTIONS ROTATEURS CUBIQUES : $U_{\tau q}^{\ell}(\omega)$

Lorsque le groupe facteur du cristal plastique est cubique ($m \bar{3} m$, $\bar{4} 3 m$ ou $4 3 2$) et lorsque la symétrie moléculaire est T_d , O ou O_h , les harmoniques cubiques $K_{\ell,m}$ décrivent alors les deux types de symétrie : celle de la molécule et celle du réseau.

Dans ce cas les fonctions rotateurs cubiques sont les fonctions $U_{\tau q}^{\ell}(\omega)$. Les harmoniques cubiques $K_{2p,m}$ n'étant combinaison linéaire que des harmoniques sphériques $Y_{2p,4n}$ (Annexe A), les fonctions rotateurs cubiques d'ordre pair peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$U_{\tau q}^{2p}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{j,k=0}^{p/2} S_{4j,\tau}(L) S_{4k,q}(L) R \left[D_{4j,4k}^{2p}(\omega) + D_{4j,-4k}^{2p}(\omega) \right] \times \left[4 - 2 \delta_{jk,0} - \delta_{j+k,0} \right] \quad [B8]$$

L'équation précédente [B8] permet de constater que l'on a la relation :

$$U_{12}^{12}(\alpha, \beta, \gamma) = U_{21}^{12}(\gamma, \beta, \alpha) \quad [B9]$$

Si l'on veut effectuer une rotation d'angle η autour d'un axe cristallographique simple, les angles d'Euler correspondants sont obtenus à l'aide des formules suivantes :

$$\begin{aligned} R(\eta) \quad [001] \quad & \beta = 0 \quad \alpha + \gamma = \eta \\ R(\eta) \quad [110] \quad & \alpha = 225^\circ, \quad \beta = \eta, \quad \gamma = 135^\circ \\ & \text{ou} \quad \alpha = 45^\circ, \quad \beta = -\eta, \quad \gamma = -45^\circ \end{aligned} \quad [B10]$$

$$\begin{aligned}
 R(\eta) \quad [111] \quad \alpha &= - \text{Arcos} \left[\frac{1 - \cos \eta + \sqrt{3} \sin \eta}{2 \sqrt{2 - \cos^2 \eta - \cos \eta}} \right] \\
 \beta &= \text{Arcos} \left[\frac{1 + 2 \cos \eta}{3} \right] \quad [B10] \\
 \gamma &= \alpha + \frac{\Pi}{2}
 \end{aligned}$$

III) FONCTIONS ROTATEURS $R_{\tau,q}^{\lambda}(\omega)$ CORRESPONDANT A UNE MOLECULE DE SYMETRIE C_{3v} DANS UN RESEAU CUBIQUE

En utilisant les valeurs $S_{nq}^{\lambda}(M)$ et $S_{m\tau}^{\lambda}(L)$ données dans l'annexe A, on peut montrer que les seules valeurs de $R_{\tau,q}^{\lambda}(\alpha, 0, \gamma)$ différentes de zéro sont les suivantes :

$$R_{\tau,4q+1}^{2p}(\alpha, 0, \gamma) = \sqrt{2 - \delta_{q,0}} S_{12q,\tau}^{2p}(L) \cos [12q(\alpha + \gamma)] \quad \text{avec } 2p \geq 12q \geq 0 \quad [B11]$$

$$R_{\tau,2q+1}^{2p+1}(\alpha, 0, \gamma) = -i \sqrt{2} S_{6q,\tau}^{*2p+1}(L) \sin [6q(\alpha + \gamma)] \quad \text{avec } 2p+1 > 6q > 0 \quad [B12]$$

Les angles d'Euler $(\alpha, 0, \gamma)$ correspondent à une rotation $\alpha + \gamma$ autour de l'axe [001]. Les équations [B11] et [B12] montrent donc que lorsque l'axe moléculaire d'ordre trois (Δ) est aligné sur un des axes [001], celui-ci est alors un axe d'ordre 12 ($m \ 3 \ m$) ou d'ordre 6 ($\bar{4} \ 3 \ m$ ou $4 \ 3 \ 2$) pour la probabilité moyenne d'orientation de la molécule autour de cet axe d'ordre quatre du cristal.

C'est ainsi que l'on peut écrire jusqu'à l'ordre 12 :

$$\begin{aligned}
 8\Pi^2 f(\alpha, 0, \gamma) &= 1 + \sum_{p=2}^6 (4p+1) A_{11}^{2p} S_{01}^{2p}(L) + 25 \sqrt{2} \cos [12(\alpha + \gamma)] \\
 &\times \sum_{m=1}^2 A_{m5}^{12} S_{12,m}^{12}(L) - i\sqrt{2} \sin [6(\alpha + \gamma)] \sum_{p=3,4,5} (4p+3) \\
 &\times A_{13}^{2p+1} S_{6,1}^{*2p+1}(L) + \dots \quad [B13]
 \end{aligned}$$

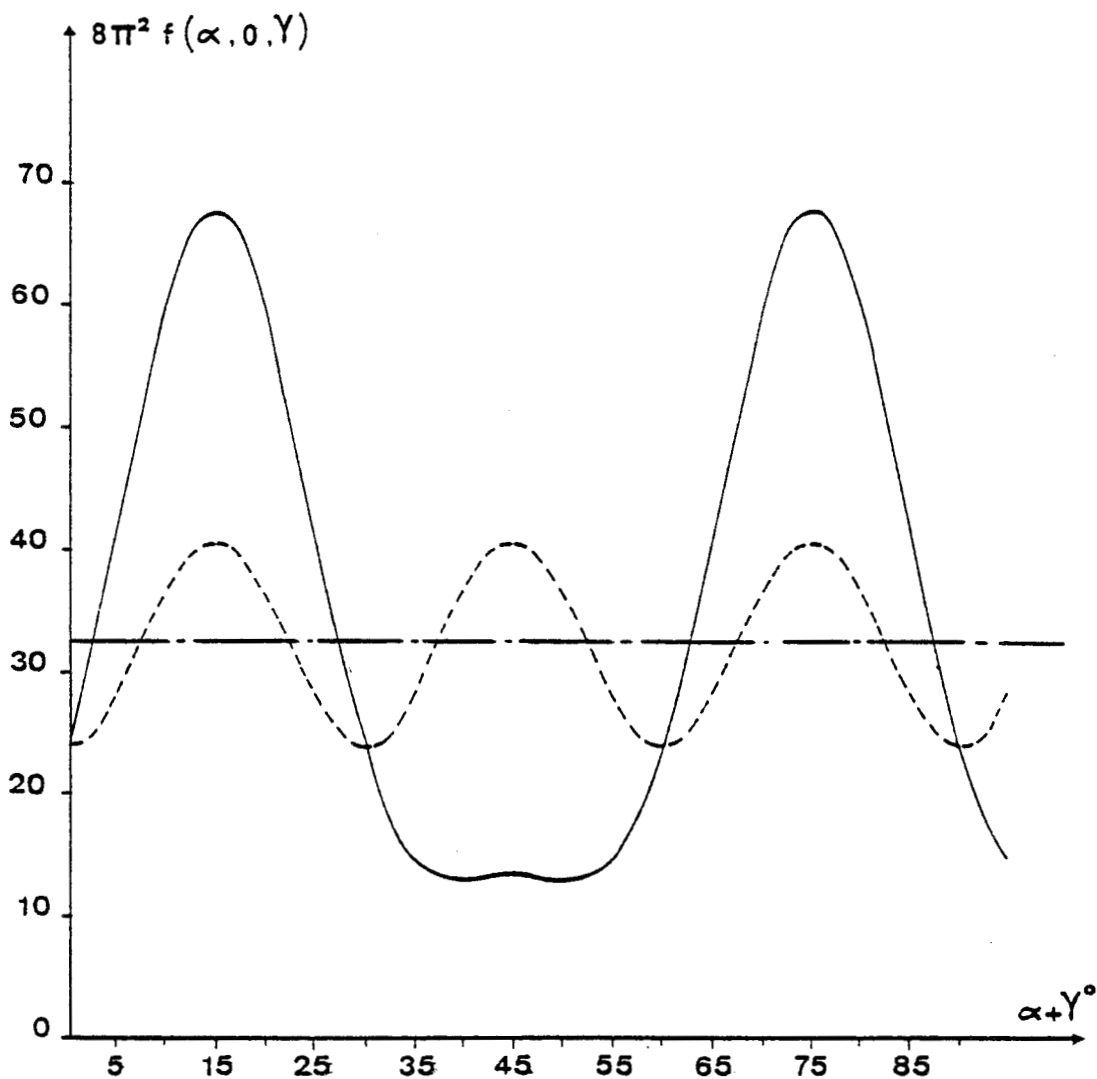


Figure 66 : Les harmoniques cubiques sont utilisées jusqu'à l'ordre 12 et l'axe d'ordre 3 moléculaire est fixé sur [001]. $f(\alpha, 0, \gamma)$ en fonction de $\alpha + \gamma$ (l'angle de rotation autour de l'axe [001]) est représenté par une courbe continue ($F \bar{4} 3 m$) ou pointillée ($F m 3 m$) pour une molécule fixée ($\alpha + \gamma = 15^\circ$, $\beta = 0$), et par une courbe semi-pointillée dans le cas d'un modèle de libre rotation uniaxiale. Dans le groupe spatial $F m 3 m$, si les harmoniques cubiques ne sont pas utilisés jusqu'à l'ordre 12, $f(\alpha, 0, \gamma)$ a la même valeur constante que la molécule soit fixe en effectuant une libre rotation uniaxiale.



Pour cette "position d'équilibre" particulière : (Δ) suivant les axes cristallins [001],

* il est très difficile de mettre en évidence le fait que le groupe facteur n'est pas centré, car $f(\alpha, \theta, \gamma)$ n'est influencé que par A_{13}^7 , A_{13}^9 et A_{13}^{11} si le groupe du site est $\bar{4} 3 m$ et par A_{13}^9 s'il est $4 3 2$.

* dans le groupe facteur $m 3 m$, A_{15}^{12} et A_{25}^{12} sont les deux premiers paramètres modulant $f(\alpha, \theta, \gamma)$ en fonction de $\alpha + \gamma$, et ceci faiblement (figure 66).

Il sera donc très utile dans ce cas d'utiliser un modèle de libre rotation uniaxiale :

$$A_{mm'}^{\ell} = 0 \quad \text{si} \quad m' \neq 1.$$

Lorsque les "positions d'équilibres" pour (Δ) ne sont pas proches des axes d'ordre 4 du cristal, l'influence des paramètres $A_{mm'}^{\ell}$ ($m' \neq 1$) est beaucoup plus importante (figure 67).

Pour une valeur quelconque de $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, nous obtenons si le groupe facteur est $m 3 m$:

$$R_{\tau q}^{2p}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\sqrt{2 - \delta_{q,1}}}{2} \sum_{j=0}^{p/2} (2 - \delta_{j,0}) S_{4j,\tau}^{2p} (L) \mathbb{R} \left[\begin{array}{l} D_{4j,3(1-q)}^{2p}(\omega) \\ - (-1)^q D_{4j,3(q-1)}^{2p}(\omega) \end{array} \right] \quad [B14]$$

La rotation du trièdre moléculaire $OX'Y'Z'$ amenant OZ' suivant [111] et OX' $[\bar{1}\bar{1}2]$, suivie d'une rotation d'angle η' autour de [111] correspond aux angles d'Euler suivants:

$$\alpha = 45^\circ \quad \beta = 54.74^\circ \quad \gamma = 180^\circ + \eta' \quad [B15]$$

IV) CALCUL DES MATRICES DE WIGNER $d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta)$

Nous avons vu qu'il est nécessaire de calculer les matrices de WIGNER $d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta)$ correspondant à $\ell \geq \lambda \geq q \geq 0$.

Les matrices de WIGNER peuvent être calculées par les formules suivantes (16) :

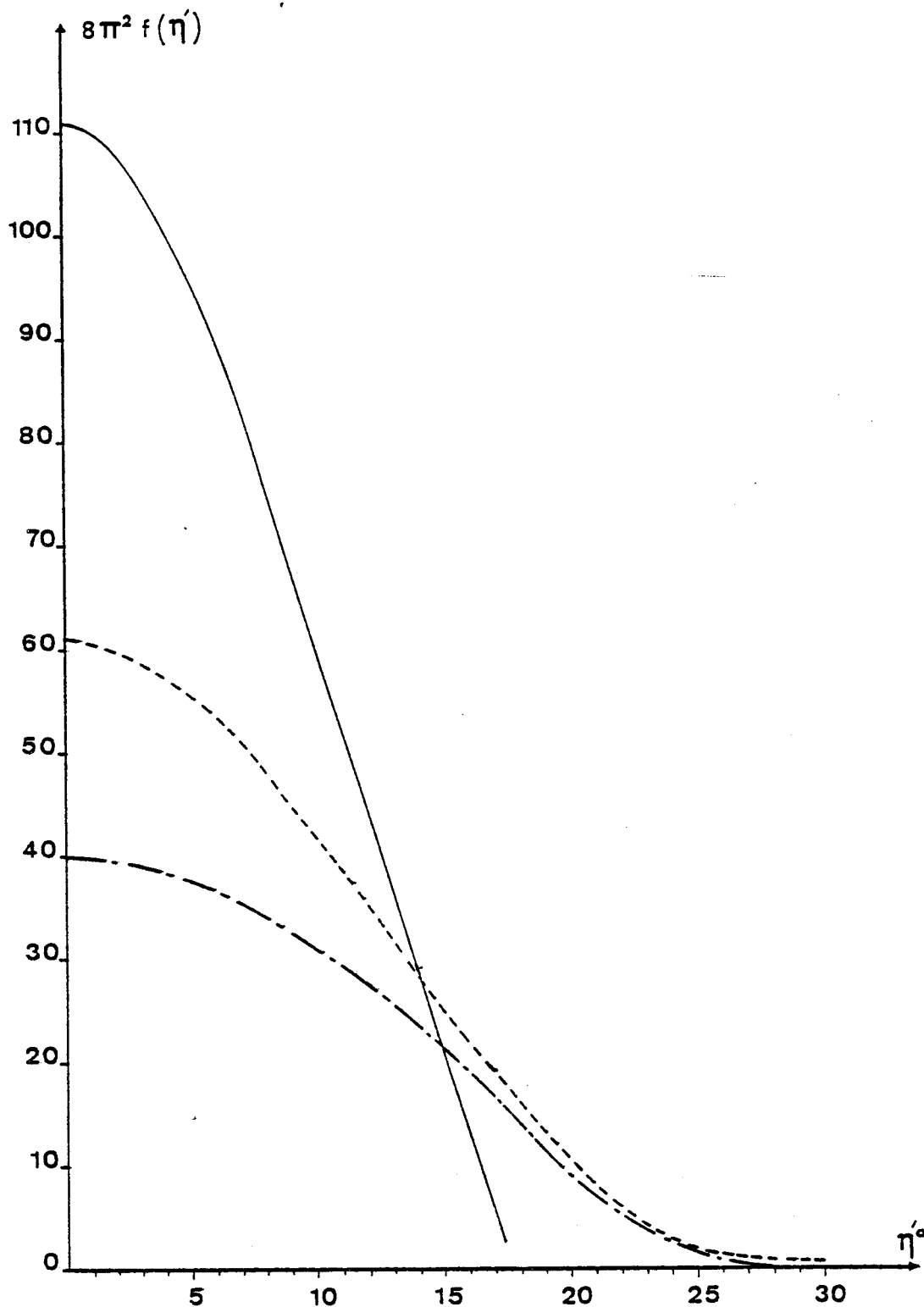


Figure 67 : Probabilité d'orientation moléculaire $f(\eta')$, en fonction de η' l'angle de rotation autour de l'axe $[111]$ pour une molécule fixée, dans le groupe facteur $m\ 3\ m$. Dans cette position fixe la molécule a son axe d'ordre 3 (Δ) suivant $[111]$ et ses trois miroirs dans les plans $(1\bar{1}0)$. $8\pi^2 f(\eta')$ est représenté selon l'ordre de développement sur les harmoniques cubiques : ordre 12 - trait continu, ordre 10 - pointillé, ordre 8 - semi-pointillé. Si les librations moléculaires perpendiculaires à (Δ) sont supposées harmoniques, leur amplitude R.M.S respective est 7.5° , 9.5° et 11.5° . Pour les mêmes ordres de développement, avec le modèle de libre rotation uniaxiale, $8\pi^2 f(\eta')$ est constant et égal respectivement à 22.4, 18.4, 9.2



$$d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta) = \sqrt{\frac{(\ell + \lambda)! (\ell + q)! (\ell - \lambda)! (\ell - q)!}{2^{\ell}}} \quad [B16]$$

$$\times \sum_{\sigma=0}^{\ell} \frac{(-1)^{\sigma+\lambda-q} (1 + \cos \beta)^{\ell-\sigma+\frac{q-\lambda}{2}} (1 - \cos \beta)^{\sigma+\frac{\lambda-q}{2}}}{(\ell - \lambda - \sigma)! (\ell + q - \sigma)! (\sigma + \lambda - q)! \sigma!}$$

Toutes les matrices $P_{\lambda,q}^{\ell}(C)$ nécessaires au calcul des rotateurs correspondant au groupe facteur $m \ 3 \ m$ et aux équations [B8] et [B14], jusqu'à l'ordre 12, sont données ci-dessous :

$$d_{\lambda,q}^{\ell}(\beta) = \sin^{\lambda-q}(\beta) (1 + C)^q P_{\lambda,q}^{\ell}(C) \quad \text{avec } C = \cos \beta$$

$$P_{00}^4 = (3 - 30C^2 + 35C^4)/8 \quad P_{40}^4 = \sqrt{70}/16 \quad P_{44}^4 = 1/16$$

$$P_{00}^6 = (-5 + 105C^2 - 315C^4 + 231C^6)/16 \quad P_{40}^6 = 3\sqrt{14}(11C^2 - 1)/32 \quad P_{44}^6 = (13 - 44C + 33C^2)/32$$

$$P_{00}^8 = 35(1 - 36C^2 + 198C^4 - 1716C^6/5 + 1287C^8/7)/128$$

$$P_{88}^8 = 1/256$$

$$P_{44}^8 = (-9 - 78C + 546C^2 - 910C^3 + 455C^4)/64$$

$$P_{40}^8 = 3(154)^{1/2} (1 - 26C^2 + 65C^4)/128$$

$$P_{80}^8 = 3(1430)^{1/2}/256$$

$$P_{84}^8 = (455)^{1/2}/128$$

$$P_{00}^{10} = (-63 + 3465C^2 - 30030C^4 + 90090C^6 - 109395C^8 + 46189C^{10})/256$$

$$P_{44}^{10} = (1 + 300C - 1245C^2 - 680C^3 + 8415C^4 - 11628C^5 + 4845C^6)/128$$

$$P_{88}^{10} = (59 - 152C + 95C^2)/512$$

$$P_{40}^{10} = (4290)^{1/2} (-1 + 45C^2 - 255C^4 + 323C^6)/256$$

$$P_{80}^{10} = (24310)^{1/2} (-1 + 19C^2)/512$$

$$P_{84}^{10} = (51)^{1/2} (11 - 76C + 95C^2)/512$$

$$P_{00}^{12} = 231(1 - 78C^2 + 975C^4 - 4420C^6 + 62985C^8/7 - 8398C^{10} + 96577C^{12}/33)/1024$$

$$P_{40}^{12} = 3(77 \times 13)^{1/2} (5 - 340C^2 + 3230C^4 - 9044C^6 + 7429C^8)/2048$$

$$P_{44}^{12} = (239 - 11560C + 29988C^2 + 162792C^3 - 610470C^4 + 162792C^5 + 1492260C^6 - 1961256C^7 + 735471C^8)/4096$$

$$P_{80}^{12} = (66 \times 13 \times 17 \times 19)^{1/2} (1 - 42C^2 + 161C^4)$$

$$P_{84}^{12} = (6 \times 7 \times 17 \times 19)^{1/2} (-9 + 12C + 330C^2 - 1012C^3 + 759C^4) / 4096$$

$$P_{88}^{12} = (673 - 5208C + 13398C^2 - 14168C^3 + 5313C^4) / 2048$$

$$P_{12,0}^{12} = (7 \times 13 \times 17 \times 19 \times 23)^{1/2} / 2048$$

$$P_{12,4}^{12} = 3(11 \times 17 \times 19 \times 23)^{1/2} / 4096$$

$$P_{12,8}^{12} = (21 \times 22 \times 23)^{1/2} / 4096$$

$$P_{12,12}^{12} = 1/4096$$

$$P_{60}^6 = (33 \times 7)^{1/2} / 32$$

$$P_{30}^4 = -(35)^{1/2} C / 4$$

$$P_{30}^6 = (105)^{1/2} C (3 - 11C^2) / 16$$

$$P_{64}^6 = (66)^{1/2} / 64$$

$$P_{43}^4 = -(2)^{1/2} / 8$$

$$P_{43}^6 = -(30)^{1/2} (2 - 11C + 11C^2) / 32$$

$$P_{30}^8 = -(11 \times 14 \times 15)^{1/2} C [3 - 26C^2 + 39C^4] / 64$$

$$P_{60}^8 = (13 \times 33)^{1/2} (15C^2 - 1) / 64$$

$$P_{43}^8 = (15)^{1/2} [5 - 13C - 91C^2 + 273C^3 - 182C^4] / 64$$

$$P_{64}^8 = (14 \times 39)^{1/2} (1 - 5C + 5C^2) / 64$$

$$P_{83}^8 = -(13 \times 21)^{1/2} / 64$$

$$P_{86}^8 = (30)^{1/2} / 128$$

$$P_{30}^{10} = (11 \times 13 \times 15)^{1/2} C [7 - 105C^2 + 357C^4 - 323C^6] / 128$$

$$P_{43}^{10} = (2)^{1/2} [-22 - 15C + 1035C^2 - 1870C^3 - 3060C^4 + 8721C^5 - 4845C^6] / 128$$

$$P_{83}^{10} = -(102)^{1/2} (4 - 57C + 95C^2) / 256$$

$$P_{60}^{10} = (11 \times 13 \times 15)^{1/2} (3 - 102C^2 + 323C^4) / 512$$

$$P_{64}^{10} = -(2)^{1/2} [83 + 136C - 3366C^2 + 7752C^3 - 4845C^4] / 512$$

$$P_{86}^{10} = (102)^{1/2} [31 - 114C + 95C^2] / 1024$$

$$P_{90}^{10} = -(13 \times 17 \times 19 \times 55)^{1/2} C / 256$$

$$P_{94}^{10} = (102 \times 19)^{1/2} (2 - 5C) / 256$$

$$P_{98}^{10} = (38)^{1/2} (4 - 5C) / 512$$

$$P_{30}^{12} = (77 \times 13)^{1/2} [-45 + 1020C^2 - 5814C^4 + 11628C^6 - 7429C^8] C / 512$$

$$P_{43}^{12} = (3)^{1/2} [67 + 306C - 5474C^2 + 4522C^3 + 45220C^4 - 76874C^5 - 49742C^6 + 163438C^7$$

$$- 81719C^8] / 1024$$

$$P_{83}^{12} = (17 \times 19 \times 42)^{1/2} [2 - 17C - 33C^2 + 253C^3 - 253C^4] / 1024$$

$$P_{12,3}^{12} = -(11 \times 17 \times 19 \times 23)^{1/2} / 1024$$

$$P_{64}^{12} = 3(119)^{1/2} [7 + 114C - 855C^2 + 380C^3 + 5225C^4 - 9614C^5 + 4807C^6] / 2048$$

$$P_{86}^{12} = (114)^{1/2} [19 - 518C + 2310C^2 - 3542C^3 + 1771C^4] / 2048$$

$$P_{12,6}^{12} = (19 \times 23 \times 77)^{1/2} / 2048$$

$$P_{60}^{12} = (11 \times 13 \times 17)^{1/2} [-5 + 285C^2 - 1995C^4 + 3059C^6] / 1024$$

$$P_{90}^{12} = (11 \times 13 \times 14 \times 17 \times 19)^{1/2} (3 - 23C^2) C / 1024$$

$$P_{94}^{12} = -3(19 \times 34)^{1/2} [1 + 55C - 253C^2 + 253C^3] / 2048$$

$$P_{98}^{12} = (21)^{1/2} [62 - 319C + 506C^2 - 253C^3] / 1024$$

$$P_{12,9}^{12} = -(22 \times 23)^{1/2} / 2048$$



ANNEXE C

DÉCOMPOSITION DU POTENTIEL ANGULAIRE MOYEN $V(\omega)$ SUR LES
ROTATEURS CUBIQUES U_{mm}^2

Il est possible de relier la probabilité d'orientation moléculaire $f(\omega)$ au potentiel angulaire moyen $V(\omega)$:

$$f(\omega) = \frac{\exp[-V(\omega)/kT]}{\int \exp[-V(\omega)/kT] d\omega} \quad [C 0]$$

Le dénominateur de l'équation [C 0] permet d'obtenir une probabilité d'orientation $f(\omega)$ normée. Le potentiel angulaire n'étant défini qu'à une constante additive près, par la suite nous choisirons cette constante de telle façon que le dénominateur de l'équation [C 0] soit égal à un ; ce qui revient à fixer l'origine du potentiel.

Le potentiel angulaire moyen :

$$V(\omega) = -kT \ln [f(\omega)] \quad [C1]$$

a à priori la même décomposition sur les rotateurs que la probabilité moyenne d'orientation $f(\omega)$.

C'est ainsi que lorsque le réseau cristallin est cubique et lorsque la symétrie de la molécule est T_d , O ou O_h , on peut écrire :

$$V(\omega)/kT = \sum_{\ell, m, m'} V_{mm'}^\ell U_{mm'}^\ell(\omega) = -\ln [f(\omega)] \quad [C2]$$

L'origine du potentiel est fixé par le terme constant $V_{11}^0 U_{11}^0(\omega) = V_{11}^0$

En multipliant cette équation [C2] par $U_{mm'}^\ell(\omega)$ et en intégrant sur tous les angles, on obtient :

$$V_{mm'}^\ell = -\frac{2\ell+1}{8\pi^2} \int U_{mm'}^\ell(\omega) \ln [f(\omega)] d\omega \quad [C3]$$

Nous avons calculé les valeurs $V_{mm'}^\ell$, numériquement dans le cas d'une probabilité d'orientation $f(\omega)$ définie positive très simple :

$$f(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \left[1 + 9 A_{11}^4 U_{11}^4(\omega) \right] \quad \text{avec} \quad A_{11}^4 = 0.22 \quad [C4]$$

Nous avons obtenu jusqu'à l'ordre 12 :

$$\begin{aligned} V_{11}^0 &= 4.65312 & V_{11}^4 &= -2.2989 & V_{11}^6 &= 0.9366 & V_{11}^8 &= 0.60356 \\ V_{11}^{10} &= -0.19527 & V_{11}^{12} &= -0.21937 & V_{12}^{12} &= V_{21}^{12} &= 0.0296 & V_{22}^{12} &= 0.3268 \end{aligned} \quad [C5]$$

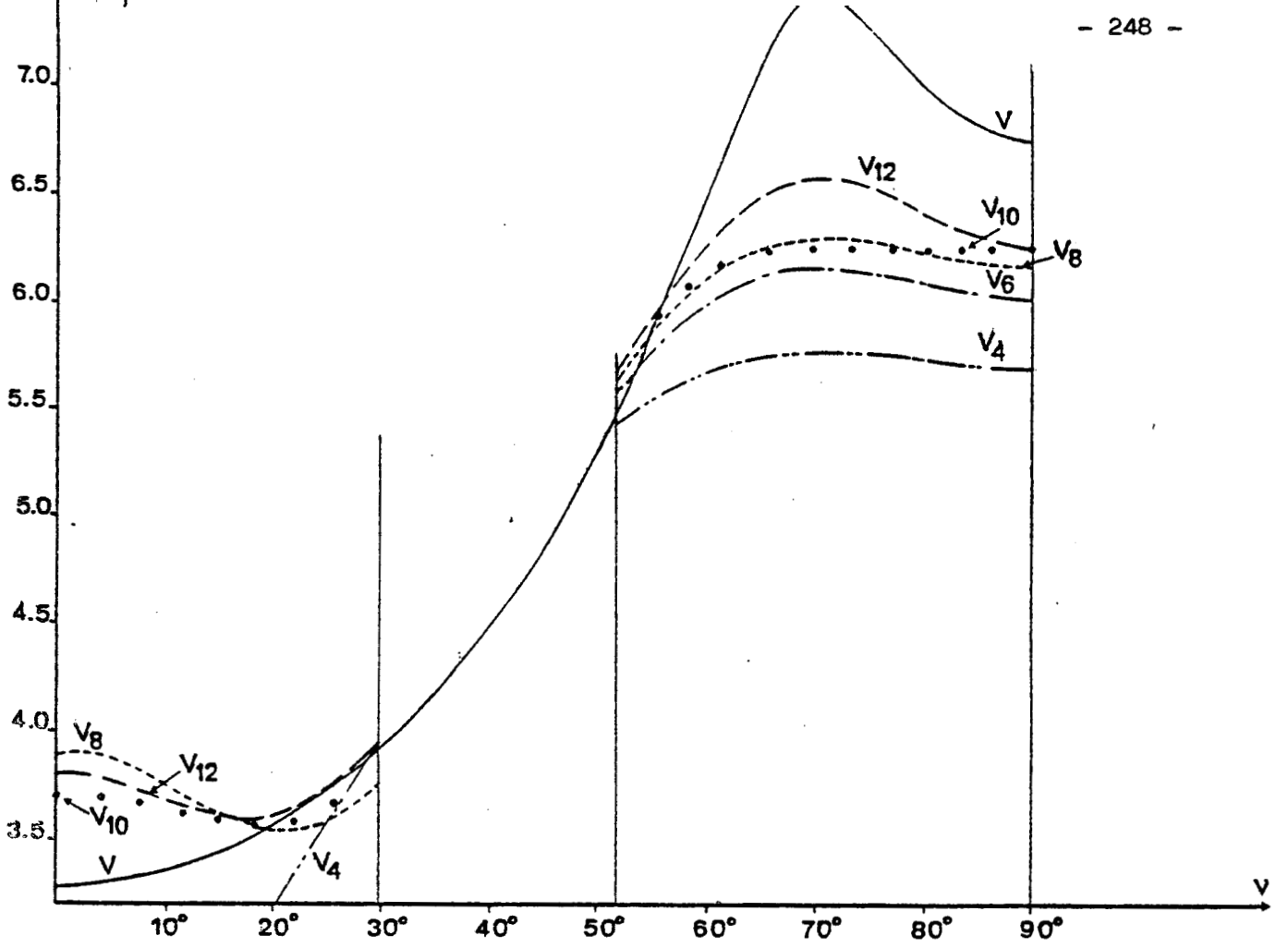


Figure 68 : Différents potentiels moyens V et V_j ($A_{11}^4 = 0.22$) correspondants à une rotation ν autour de l'axe $[110]$. Les potentiels $V_j(\nu)$ trop proches les uns des autres ne sont pas tous représentés dans la zone $\nu : 30^\circ - 52^\circ$.

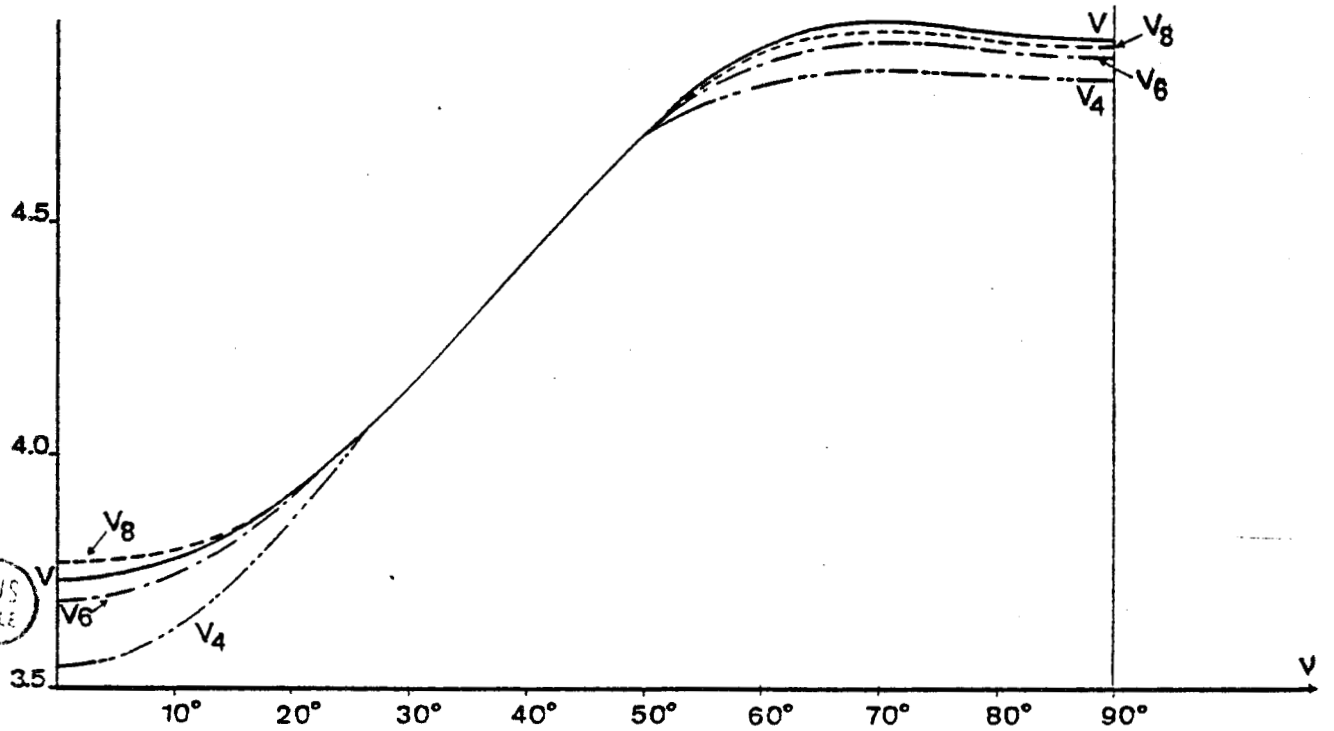


Figure 69 : Différents potentiels moyens V et V_j ($A_{11}^4 = 0.10$) correspondants à une rotation ν autour de l'axe $[110]$. $V_{10}^j(\nu)$ et $V_{12}^j(\nu)$ identiques à $V(\nu)$ ne sont pas représentés.

$V_{11}^0 = 4.1296$	$V_{11}^4 = -.8684$	$V_{11}^6 = .1424$	$V_{11}^8 = .0872$	$V_{11}^{10} = -.0173$
$V_{11}^{12} = -.0099$	$V_{22}^{12} = .0067$	$V_{12}^{12} = V_{21}^{12} = -.0016$		

Nous appellons $V_j(\omega)$ le potentiel angulaire moyen calculé en utilisant la décomposition de $V(\omega)$ sur les rotateurs cubiques jusqu'à l'ordre j :

$$V_j(\omega) = \sum_{i=0}^j \sum_{mm'} V_{mm'}^i U_{mm'}^i(\omega) \quad [C6]$$

Sur la figure 88, où sont représentés ces potentiels $V_j(\omega)$ en fonction de l'angle de rotation η autour de $[110]$, on peut constater que cette décomposition converge très lentement vers la valeur - en $f(\omega)$ obtenue directement à partir de l'équation [C1].

La même décomposition effectuée en utilisant une valeur plus faible pour A_{11}^4 (égale à 0.1) converge beaucoup plus rapidement, comme on peut le vérifier sur la figure 89.

La seule différence entre les deux précédentes probabilités d'orientation $f(\omega)$ définies positives est leur valeur minimum (correspondant à un maximum pour $V(\omega)$), plus faible pour $A_{11}^4 = 0.22$ que pour $A_{11}^4 = 0.10$:

$$\begin{array}{lll} A_{11}^4 = 0.22 & f^{\min}(\omega) = 6 \times 10^{-4} & V^{\max}(\omega) = 7.4 \text{ kT} \\ A_{11}^4 = 0.10 & f^{\min}(\omega) = 7 \times 10^{-3} & V^{\max}(\omega) = 4.9 \text{ kT} \end{array} \quad [C7]$$

La relation $|U_{mm'}^l(\omega)| \leq 1$ étant toujours vérifiée, la décomposition de l'équation [C2] nécessite un grand nombre de rotateurs cubiques pour converger vers la valeur maximum du potentiel angulaire moyen $V^{\max}(\omega)$.

C'est pourquoi, suivant les valeurs $V^{\max}(\omega)$ de [C7], la convergence est beaucoup plus rapide pour $A_{11}^4 = 0.10$ que pour $A_{11}^4 = 0.22$.

L'adamantane et ses substitués ayant des "positions d'équilibre" très localisées dans l'espace, la méthode d'analyse des structures décrite par HÜLLER et PRESS (33) dans laquelle les coefficients $V_{mm'}^l$ sont affinés n'est donc pas applicable pour ces composés : elle introduirait beaucoup trop de paramètres.

ANNEXE D

COUPLAGE TRANSLATION - ROTATION

PRESS, GRIMM et HÜLLER (93) ont analysé dans le cas des structures de cristaux désordonnés, les effets sur les facteurs de structure du couplage entre la position et l'orientation d'une molécule.

Ce couplage peut être décrit par l'introduction de termes correctifs supplémentaires ($F_{(1)}$, $F_{(2)}^{A_{1g}}$, $F_{(2)}^{T_{2g}}$...) au facteur de forme rotationnel $F_{rot}(\vec{X})$.

Pour une molécule tétraédrique dans laquelle les atomes sont situés sur une seule sphère de rayon R (C Br₄, C H₄), si le site cristallin est cubique, on obtient :

$$F_{(1)}(\vec{X}) = 2\pi X \langle u^2_x \rangle \left[j_3(2\pi X R) \tilde{C}_{31}^{(1)} K_{4,1}(\vec{X}) + j_7(2\pi X R) \left\{ \tilde{C}_{71}^{(1)} \tilde{K}_1(\vec{X}) + \tilde{C}_{72}^{(1)} \tilde{K}_2(\vec{X}) \right\} \right]$$

$$F_{(2)}^{A_{1g}}(\vec{X}) = \left[3 \langle u^2_x \rangle - \langle u^2_x \rangle^2 4\pi^2 X^2 \right] \times \left[C_{01}^{(2)} j_0(2\pi X R) + C_{41}^{(2)} j_4(2\pi X R) K_{4,1}(\vec{X}) \right]$$

$$F_{(2)}^{T_{2g}}(\vec{X}) = 4\pi^2 \langle u^2_x \rangle^2 X^2 \left[C_{22}^{(2)} j_2(2\pi X R) \left[K_{4,1}(\vec{X}) - 0.4 \right] + C_{42}^{(2)} j_4(2\pi X R) \left[3 K_{6,1}(\vec{X}) - \frac{16}{77} K_{4,1}(\vec{X}) + \frac{2}{35} \right] \right]$$

$$\text{Avec } \tilde{K}_1(\vec{X}) = -3 \sqrt{\frac{11}{85}} K_{8,1}(\vec{X}) + 4.5 \sqrt{\frac{15}{26}} K_{6,1}(\vec{X})$$

$$\tilde{K}_2(\vec{X}) = \frac{3.2}{\sqrt{561}} K_{8,1}(\vec{X}) + \frac{96}{55} \sqrt{\frac{2}{13}} K_{6,1}(\vec{X}) - \frac{4}{11} \sqrt{\frac{7}{3}} K_{4,1}(\vec{X})$$

La symétrie de la molécule d'adamantane C₁₀H₁₆ est bien tétraédrique, mais les atomes sont situés sur quatre sphères concentriques différentes. Ne connaissant pas les fonctions mathématiques qui permettent de relier

les quatre différentes couches atomiques entre elles, nous avons choisi de supposer que les carbones secondaires (50 % des électrons) représentaient l'ensemble des atomes de cette molécule.

Avec cette approximation la molécule est centrée et le terme $F_{(1)}(\vec{X})$ étant nul, l'introduction du couplage translation - rotation dans l'affinement de la structure n'introduit que 4 paramètres supplémentaires : C_{j1}^2 et C_{j2}^2 .

Il serait très intéressant d'introduire dans l'analyse des facteurs de structure du chloro-adamantane ce couplage translation - rotation. Ceci nécessiterait le calcul des fonctions $F_{(1)}$ et $F_{(2)}$ adaptées à la symétrie C_{3v} , ainsi que la connaissance des rotateurs reliant les huit sphères atomiques différentes entre elles.

ANNEXE E

EFFET DES LIBRATIONS ISOTROPES SUR LES HARMONIQUES SHÉRIQUES
D'ORDRE 2.

Dans cette annexe, nous étudions la moyenne temporelle des harmoniques sphériques d'ordre 2, correspondant à des librations isotropes du vecteur normalisé $\vec{IJ}(t)$ autour de sa position d'équilibre \vec{IJ}_0 . Ce vecteur $\vec{IJ}(t)$ peut être décrit par rapport à un repère d'axes ortho-normés qui peut être : le réseau cristallin cubique pour le calcul de T_1 , ou le système de coordonnées du laboratoire si nous voulons étudier seulement le second moment M_2 . $[\theta_0, \varphi_0]$ et $[\theta(t), \varphi(t)]$ sont les angles polaires et azimutaux de \vec{IJ}_0 et $\vec{IJ}(t)$ par rapport aux axes précédents.

I) DESCRIPTION DE $\vec{IJ}(t)$

Considérons d'abord le cas particulier dans lequel \vec{IJ}_0 est dans le plan Y O Z.

Si nous appliquons successivement les deux rotations θ'_i et θ''_i autour des deux axes perpendiculaires $\vec{IJ}_0 \wedge \vec{OZ}$ et $(\vec{IJ}_0 \wedge \vec{OZ}) \wedge \vec{IJ}_0$, le vecteur \vec{IJ}_0 se transforme en $\vec{IJ}_0 + \Delta \vec{IJ}$:

$$\Delta \vec{IJ}(\theta'_i) = \begin{cases} 0 \\ \sin \theta_0 (\cos \theta'_i - 1) - \sin \theta'_i \cos \theta_0 \\ \cos \theta_0 (\cos \theta'_i - 1) + \sin \theta'_i \sin \theta_0 \end{cases} \quad [E1]$$

$$\Delta \vec{IJ}(\theta''_i) = \begin{cases} \sin \theta''_i \\ \sin \theta_0 (\cos \theta''_i - 1) \\ \cos \theta_0 (\cos \theta''_i - 1) \end{cases} \quad [E2]$$

Lorsque les molécules effectuent des librations isotropes, on suppose que $\theta'_i(t)$ et $\theta''_i(t)$ interviennent toutes deux et sont deux variables indépendantes avec la même amplitude quadratique moyenne $\langle \theta_i^2 \rangle$:

$$\vec{IJ}(t) = \vec{IJ}_0 + \Delta \vec{IJ}[\theta'_i(t)] + \Delta \vec{IJ}[\theta''_i(t)] \quad [E3]$$

Cette approximation est exacte jusqu'à l'ordre 2 :

$$IJ(t) = 1 + \frac{\theta'^2_i \theta''^2_i}{4} + \epsilon(\theta_i^6)$$

L'orientation générale de \vec{IJ}_0 est obtenue à partir du cas précédent à l'aide d'une rotation de $(\varphi_0 - \Pi/2)$ autour de l'axe OZ.

$$\vec{IJ}(t) = \begin{bmatrix} \sin \varphi_0 & \cos \varphi_0 & 0 \\ -\cos \varphi_0 & \sin \varphi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos \theta_0 & \sin \theta_0 \\ 0 & \sin \theta_0 & \cos \theta_0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sin \theta''_i(t) \\ \sin \theta'_i(t) \\ \cos \theta'_i(t) + \cos \theta''_i(t) - 1 \end{bmatrix} \quad [E4]$$

II) FACTEUR DE REDUCTION $\rho(\theta_i^2)$

Nous utilisons le système de coordonnées du laboratoire dans lequel le champ magnétique H_0 est suivant OZ. Le second moment intra-moléculaire moyenné par les librations peut s'écrire :

$$\overline{M^2}(\text{intra, libr.}) = \frac{12\Pi}{5n} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{j \neq i, i=1}^n \left[\overline{Y_0^2(i,j) r_{ij}^{-3}} \right]_{\text{libr.}}^2 \quad [E5]$$

Si le squelette de la molécule est rigide, la moyenne sur les librations doit être prise seulement sur Y_0^2 .

En utilisant l'équation [E4], nous obtenons successivement :

$$\cos [\theta_{ij}(t)] = \sin [\theta_{ij}(0)] \sin [\theta'_i(t)] + \cos [\theta_{ij}(0)] \times \left[\cos [\theta'_i(t)] + \cos [\theta''_i(t)] - 1 \right] \quad [E6]$$

$$\left[\overline{Y_0^2(i,j)} \right]_{\text{libr.}}^2 = \rho(\theta_i^2) \left[Y_0^2(i,j) \right]_{\text{fixe}}^2 \quad [E7]$$

$$\text{avec } \rho(\theta_i^2) = 1 - 6 \langle \theta_i^2 \rangle + \varepsilon(\theta_i^4) \quad [E8]$$

Dans un monocristal composé de molécules rigides, la valeur du second moment intra-moléculaire réduit par des librations isotropes est égale à celle correspondant à l'absence de mouvement, multipliée par un facteur constant $\rho (\theta_i^2)$.

Ce résultat est consistant avec celui obtenu par d'autres auteurs (94), (95).

En utilisant l'équation [E4], nous avons calculé les carrés des quatre sommes des harmoniques sphériques d'ordre 2 :

$$\left[\overline{Y_m^2 \pm Y_{-m}^2} \right]_{\text{libr.}}^2 \quad m = 1, 2$$

Le facteur de réduction correspondant aux librations isotropes a exactement la même valeur $\rho (\theta_i^2)$ jusqu'à l'ordre deux.

Le temps de relaxation spin - réseau intra-moléculaire lié aux réorientations est donc obtenu en multipliant celui lié aux rotations : $T_{1\text{rot,intra}}$ par un terme constant $\rho (\theta_i^2)$.

Ce terme correctif est identique pour un échantillon monocristallin ou en poudre.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) TIMMERMANS J.
J. Phys. Chem. Solids 1961, 18, n°1, 1 - 8
- (2) FRENKEL J.
Acta Physico-chemica U.S.S.R. 1935, 3, 23
- (3) PRESS W. et HULLER A.
Acta Cryst. 1973, A29, 252 - 256
- (4) PAULING L.
Phys. Rev. 1930, 36, 430
- (5) FOWLER R. H.
Proc. Roy. Soc. 1935, 149, 1
- (6) DAMIEN J.C.
Thèse fac. Sciences, Univ. LILLE 1978
- (7) VON SCHLEYER P. et NICHOLAS R.D.
J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 2700
- (8) CLARK T., MAC. O. KNOX, MACKLE H. et HERVEY A. Mc.
J. Chem. Soc., Faraday Trans 1977, 73(8) 1224 - 1231
- (9) DEADY L.W., KENDALL M., TOPSQM R.D. et JONES R.A.Y.
J.C.S. Perkin II 1973, 416 - 420
- (10) MACIEL G.E., DORN H.C., GREENE R.L., KLESCHICK W.A., PETERSON M.R. et WAHL G.H.
Organic Magnetic Resonance 1974, 6, 178 - 180
- (11) CHADWICK D., LEGON A.C. et MILLEN
Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 2 1972, 68, 12, 2064 - 2069
- (12) CHANG S.S. et WESTRUM E.F.
J. Phys. Chem. 1960, 64, 1547

- (13) RICHOU D M.X.
Communication privée 1978
- (14) SMYTH C.P.
Dielectric behaviour and structure
Mc Graw-Hill, New-York 1955
- (15) JAMES H.M. et KEENAN T.A.
J. Chem. Phys. 1959, 31, 12 - 41
- (16) ROSE M.E.
Elementary theory of angular momentum
Wiley, New-York 1957
- (17) SCHOEMAKER V.S. et TRUEBLOOD K.N.
Acta Cryst. 1968, B24, 63 - 76
- (18) WILLIS B.T.M. et PAWLEY G.S.
Acta Cryst. 1970, A26, 254 - 259
- (19) International tables for X-ray crystallo-
graphy vol. II. Birmingham, Kynoch Press 1959
- (20) NOWACKI W.
Helv. Chim. acta 1945, 28, 1233
- (21) GIACOMELLO G. et ILLUMINATI
Gazz. chim. Ital. 1945, 75, 246
- (22) NORDMAN C.E. et SCHMITKONS
Acta Cryst. 1965, 18, 764 - 767
- (23) REYNOLDS P.A.
Acta Cryst. 1978, A34, 242 - 249
- (24) BEE M.
Thèse fac. Sciences, Univ. LILLE 1980
- (25) AMOUREUX J.P., BEE M. et DAMIEN J.C.
Acta Cryst. 1980 in press

- (26) LECHNER R.E. et HEIDEMANN
Communication on phys. 1976, n°1, 7, 213
- (27) LECHNER R.E.
Proc. Conf. Neutron Scatt, Gatlinburg,
June 1976, Springfield, Virginia 22161 1976
- (28) BEE M., AMOUREUX J.P. et LECHNER R.E.
Mol. Phys. 1980 in press
- (29) SEYMOUR R.S. et PRYOR A.W.
Acta Cryst. 1970, B26, 1487 - 1491
- (30) YVINEC M.
Thèse 3° cycle, fac. Sciences, Univ.
P. et M. CURIE PARIS VI 1977
- (31) BRADLEY C.J. et CRACKNELL A.P.
The mathematical theory of symmetry
in solids, Clarendon Press, Oxford 1972
- (32) AMOUREUX J.P. et BEE M.
Acta Cryst. 1980 in press
- (33) HULLER A. et PRESS W.
Acta Cryst. 1979, A35, 876 - 880
- (34) WAHL W.
Z. phys. Chem. 1914, 88, 129 - 171
- (35) MARK H. et POHLAND E.
Z. Kristallogr. 1925, 62, 103 - 112
- (36) EGGERS D.F.
J. Phys. Chem. 1975, 79, 2116 - 2118
- (37) STRATY G.C. et TSUMURA R.
J. Chem. Phys. 1976, 64, 859 - 861

- (38) GIVENS F.L. et Mc CORMICK
J. Chem. Phys. 1977, 67, 1150 - 1156
- (39) TEJADA S.B. et EGGERS D.F.
Spectrochim. Acta Part A 1976, 32, 1557 - 1562
- (40) EGGERS D.F.
Communication privée 1977
- (41) VAN NES G.J.H. et VOS A.
Acta Cryst. 1978, B34, 1947 - 1956
- (42) KUCHITOU K.
J. Chem. Phys. 1968, 49, 4456 - 4462
- (43) SAUVAJOL J.L. et AMOUREUX J.P.
J. of Phys. C. (soumis) 1980
- (44) FONTAINE H.
Thèse fac. Sciences, Univ. LILLE 1973
- (45) LONGUEVILLE W., FONTAINE H., BAERT F.
et ODOU G.
XI^e Congrès international de cristal-
lographie, Varsovie 3 - 12/9/1978 1978
- (46) MORE J., LEFEBVRE J., FOURET R.
Acta Cryst. 1977, B33, 3862 - 3865
- (47) ONSAGER L.
J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, 1486
- (48) KIRKWOOD J.
J. Chem. Phys. 1969, 7, 911
- (49) COLE R.H.
J. Chem. Phys. 1965, 42, 637

- (50) BORDEWIJK P.
Physica 1973, 69, 422
- (51) COLE K.S. et COLE R.H.
J. Chem. Phys. 1951, 18, 1484
- (52) FROHLICH H.
Theory of dielectrics
Oxford, Clarendon Press 1949
- (53) DESCAMPS M.
Thèse fac. Sciences, Univ. LILLE 1978
- (54) BIRKS J.B.
Progress in dielectrics, volume 7
London, Heywood books 1967
- (55) BRUGGEMAN D.A.G.
Ann. Phys. Lpz 1935, 24, 636
- (56) LOOYENGA H.
Physica 1965, 31, 401 - 406
- (57) BOTTCHEER C.J.F.
Theory of electric polarization
seconde édition, volume 1, Elsevier 1973
- (58) Mac - DONALD J.P.
J. Chem. Phys. 1962, 36, 345
- (59) FUOSS R.M. et KIRKWOOD J.G.
J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 385
- (60) HIGASSI K., KLAUSS B., SMYTH C.P.
J. Chem. Phys. 1960, 64, 880
- (61) VAUGHAN W.E., LOWELL W.S. et SMYTH C.P.
J. Chem. Phys. 1962, 36, 753

- (62) DAVIDSON D.W. et COLE K.S.
J. Chem. Phys. 1951, 18, 1484
- (63) BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M. et POUND R.V.
Phys. Rev. 1948, 73, 679
- (64) ABRAGAM A.
The principles of nuclear magnetism
Clarendon Press, Oxford 1961
- (65) VAN VLECK J.H.
Phys. Rev. 1948, 74, 1168
- (66) VANDERHART D.L. et GUTOWSKY H.S.
J. Chem. Phys. 1968, 49, 261
- (67) HAINSWORTH F.N. et PETCH H.E.
Can. J. Phys. 1966, 44, 3083
- (68) GUTOWSKY H.S. et PAKE G.E.
J. Chem. Phys. 1950, 18, 162
- (69) DMITRIEVA L.V. & MOSKALEV V.V.
Soviet Phys. Solid 1964, 5, 1623
- (70) REDFIELD A.G.
I.B.M. J. Res. dev. 1957, 1, 19
- (71) HUBBARD P.S.
Phys. Rev. 1958, 109, 1153
1958, 111, 1746
1962, 128, 650
- (72) BLICHARSKY J.S. et SCHNEIDER H.
Ann. Physik 1969, 22, 306
1969, 23, 139

- (73) KATTAWAR G.W. et EISNER M.
Phys. Rev. 1962, 126, 1054
- (74) MANDENA W. et TRAPPENIERS N.J.
Physica 1974, 76, 73 - 136
- (75) HILT R.L. et HUBBARD P.S.
Phys. Rev. 1964, 134A, 392
- (76) RUNNELS L.K.
Phys. Rev. 1964, 134A, 28
- (77) BAUD M.F. et HUBBARD P.S.
Phys. Rev. 1968, 170, 384
- (78) CAROLAN J.L. et SCOTT T.A.
J. of Magn. Res. 1970, 2, 243
- (79) VIRLET J.
Thèse fac. Sciences ORSAY, Univ.
PARIS SUD 1971
- (80) TORREY H.C.
Phys. rev. 1953, 92, 962
- (81) DESCAMPS M. et COULON G.
J. Chem. physics 1977, 19, 347 - 352
- (82) Mac - CALL D.N. et DOUGLASS D.C.
J. Chem. Phys. 1960, 33, 777 - 778
- (83) FOULON M., BENHAMIDA M. et WARIN V.
Communication privée 1980
- (84) AMOUREUX J.P., BEE M., GORS C., WARIN V.
et BAERT F.
Cryst. Struct. Comm. 1979, 8, 449

- (85) SAUVAJOL J.L.
Communication privée 1980
- (86) LECHNER R.E.
Communication privée 1979
- (87) RIGNY P.
Physica 1972, 59, 707
- (88) RESING H.A.
Mol. Cryst. 1969, 9, 101
- (89) SMITH G.W.
J. Chem. Phys. 1962, 36, 3081
- (90) AMOUREUX J.P. & BEE M.
J. of Physic C 1980, in press
- (91) VIRLET J.
Communication privée 1979
- (92) VON DER LAGE F.C. et BETHE H.A.
Phys. Rev. 1947, 71, 61 - 71
- (93) PRESS W., GRIMM H. et HULLER A.
Acta Cryst. 1979, A35, 881 - 885
- (94) SHMUELI U., POLAK M. et SHEINBLATT
J. Chem. Phys. 1973, 59, 4535
- (95) SJOBLOM R.
J. Magn. Res. 1975, 22 411
- (96) AMOUREUX J.P. & BEE M.
Acta Cryst. 1979, B35, 2957 - 2962
- (97) AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., & BEE M.
Acta Cryst. 1980, in press
- (98) AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BEE M.,
ARNAUD B., SCHOUTEENTEN M.L.
Mol. Phys. 1980 in press

