

N° d'ordre : 1179

50376

1984

103

50376

1984

103

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

Mention : Sciences des Matériaux

par

Jacques HENOCQUE



**ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES PHASES
COMMENSURABLES ET INCOMMENSURABLES DU
TETRAMETHYLAMMONIUM CHLOROZINCATE**

Soutenu le 3 juillet 1984 devant la Commission d'Examen

R.	FOURET	Professeur à l'université de Lille I	Président-Rapporteur
G.	TURRELL	Professeur à l'université de Lille I	Examineurs
R.	ALMAIRAC	Chargé de recherche C.N.R.S. Montpellier II	
J.L.	SAUVAJOL	Chargé de recherche C.N.R.S. Lille I	
J.	LEFEBVRE	Maitre Assistant à l'université de Lille I	

A mes parents,

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (ERA 465) dirigé par Monsieur Le Professeur R. FOURET.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Le Professeur R. FOURET qui, après m'avoir accueilli dans son laboratoire, a témoigné un intérêt constant pour ce travail et a accepté d'être rapporteur et président du jury.

Je remercie Monsieur Le Professeur G. TURRELL de me faire l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur R. ALMAIRAC, Chargé de Recherche à l'Université de Montpellier, en acceptant de venir à Lille pour participer à ce jury de thèse et juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur J. LEFEBVRE qui a bien voulu faire partie du jury mais aussi pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en me prodiguant des conseils toujours judicieux.

C'est Monsieur J.L. SAUVAJOL qui m'a initié à la spectrométrie Raman. Il m'a fait profiter de son expérience de très grande qualité avec patience, compétence et grand intérêt. Sans son aide constante et sa disponibilité, ce travail n'aurait pas vu le jour. Qu'il accepte à travers ces lignes toute la gratitude que je lui dois.

Monsieur H. FONTAINE a mis au point le matériel de pression que j'ai utilisé. Je le remercie vivement pour les conseils efficaces qu'il m'a donnés lors de la conduite de ces expériences.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur G. MARION pour l'aide qu'il m'a apportée et les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues.

Je suis très redevable également à Madame RIBET de l'Université de Montpellier qui m'a fourni des cristaux de très bonne qualité. Qu'elle trouve à travers ces lignes l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse mes plus sincères et amicaux remerciements à Monsieur M. MULLER, le "créateur" des monocristaux d'excellente qualité que j'ai cassés et à Monsieur G. ODOU, Ingénieur C.N.R.S, qui a mis au point tout "l'environnement" d'échantillon que j'ai utilisé.

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

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

J'adresse enfin mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.E.R. de Physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD qui s'est acquitté avec beaucoup de compétence des nombreux dessins de cette thèse et à Messieurs FAUQUEMBERGUE, WILAIN et CAREY qui se sont chargés de sa reproduction.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION GENERALE	1
1.1 : Introduction	3
1.2 : Nature de la dynamique des phases incommensurables	3
1.3 : Caractérisation et mise en évidence d'une phase incommensurable ...	5
1.4 : Déroulement de ce travail	7
Bibliographie	9
2. DIFFUSION RAMAN ET TRANSITIONS STRUCTURALES DANS LES	
<u>SOLIDES</u>	11
2.1 : Diffusion de la lumière par les cristaux	13
2.2 : Diffusion Raman dans les cristaux	14
2.3 : Vibrations dans les cristaux moléculaires	19
2.4 : Les transitions structurales : étude de la dynamique	20
a - Transitions displacives	20
b - Transitions ordre-désordre	21
2.5 : Transitions de phases incommensurables dans les isolants.....	22
a - Cas displacif	22
b - Cas ordre-désordre	24
2.6 : Excitations spécifiques de la phase incommensurable	26
2.6.1 : Cas d'une transition displacive	26
2.6.2 : Cas d'une transition ordre-désordre	30
2.7 : Détection des modes phasons et amplitudons	31
2.8 : Quelques exemples	32
a - $K_2 Se O_4$	33
b - $Rb_2 Zn Cl_4$	33
c - $Rb_2 Zn Br_4$	34
d - $K_2 Zn Cl_4$	34
2.9 : Choix du Tétraméthylammonium chlorozincate	35
Bibliographie	37
2. <u>TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	41
3.1 : Dispositif expérimental de diffusion Raman	43
3.1.1 : Techniques d'enregistrement	44
3.1.2 : Précautions d'utilisation du système informatisé	46
3.2 : Mesures en température	49
3.3 : Mesures en pression	49
3.4 : Les échantillons	52
3.4.1 : Croissance et préparation des cristaux	52
3.4.2 : Orientation des cristaux	54

4. LE TETRAMETHYLAMMONIUM CHLOROZINGATE : RAPPELS	
<u>EXPERIMENTAUX</u>	57
4.1 : Structure du TMAZC-Zn	59
4.2 : Etude en diffraction X	62
4.3 : Etude par diffusion neutronique	65
4.4 : Etude en fonction de la pression	65
Bibliographie	71
5. ETUDE DU TMA-Zn Cl₄ . RESULTATS EXPERIMENTAUX	75
5.1 : Etude théorique	77
5.1.1 : Considérations de symétrie	77
5.1.2 : Dénombrement et symétrie des vibrations	78
a - Phase paraélectrique	78
b - Phase incommensurable	86
c - Phase orthorhombique	92
d - Phase monoclinique basse température	92
5.1.3 : Compatibilités entre les modes à travers les phases	93
5.1.4 : Règles de sélection pour la diffusion Raman	93
5.2 : Etude du TMA-Zn Cl ₄ en fonction de la température et à pression atmosphérique normale	97
5.2.1 : Spectres de diffusion Raman dans la phase désordonnée haute température	97
a - Etude des raies externes	97
b - Etude des raies internes	105
5.2.2 : Analyse des spectres Raman dans les différentes phases	115
a - Phase incommensurable	115
b - Phase commensurable orthorhombique	122
c - Phase monoclinique basse température	122
5.2.3 : Evolution du mode à 24 cm ⁻¹ en fonction de la température ...	136
5.2.4 : Etude de la variation du mode à 10 cm ⁻¹ en fonction de la température	147
5.2.5 : Etude de la composante quasi-électrique	153
5.2.6 : Etude du mode basse fréquence de la phase incommensurable.	158
5.2.7 : Conclusion	167
5.3 : Etude du TMA-Zn Cl ₄ en fonction de la pression et à température ambiante	168
5.3.1 : Préambule	168
5.3.2 : Résultats expérimentaux :	168
a - Analyse des spectres	169
b - Mise en évidence d'un mode basse fréquence dans la symétrie B _{3g}	187
Bibliographie	195
6. CONCLUSION	199
<u>ANNEXE</u>	205

1. INTRODUCTION

GENERALE

1.1 INTRODUCTION

Le travail de cette thèse rentre dans le cadre général de l'étude des phases incommensurables.

Dans un cristal, les positions moyennes d'équilibre des atomes déterminent une structure qui possède à l'échelle microscopique une périodicité dans les trois directions de l'espace. S'il est possible de déterminer la position moyenne de tous les atomes à partir de la position d'un petit nombre d'entre eux (maille élémentaire) alors cette configuration peut être considérée comme ordonnée. De ce fait, la symétrie de l'état cristallin appartiendra à un groupe spatial bien défini.

Une transition de phase structurale arrive quand un solide change de structure cristallographique. Dans certains cas, on constate que la structure n'est pas strictement périodique. Sur le cliché de diffraction, on peut distinguer deux réseaux : l'un correspond aux raies principales et l'autre aux raies de surstructure. De telles phases avaient été observées dès 1935 dans certains alliages métalliques tels que l'alliage or-cuivre (1) puis dans plusieurs corps magnétiques. Depuis quelques années de telles phases ont suscité un grand intérêt et ont été mises en évidence dans une grande variété de matériaux conducteurs, semi-conducteurs, isolants.

1.2 NATURE DE LA DYNAMIQUE DES PHASES INCOMMENSURABLES

Une phase incommensurable se définit par rapport à sa phase de haute symétrie qui est une structure cristalline. A l'aide d'une chaîne linéaire d'atomes, voyons simplement comment se traduit ce phénomène.

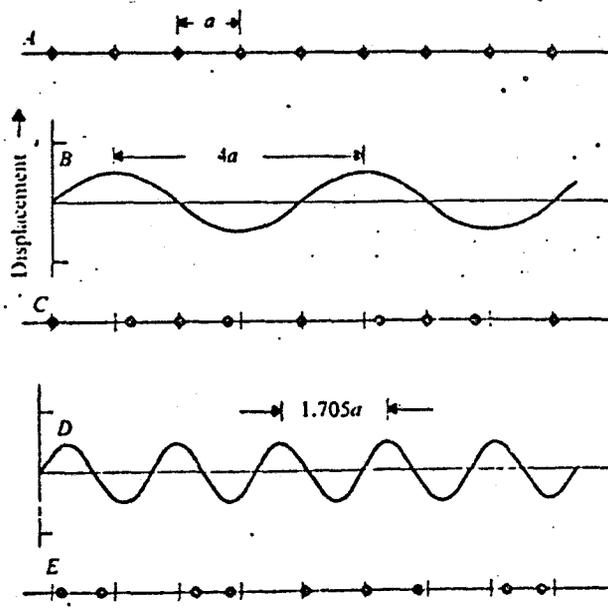


FIGURE 1.1 (d'après Pynn (2))

Supposons que les atomes de la chaîne uniforme de base 1.A sont assujettis à une modulation commensurable de période $4a$ (figure 1.B). Ceci se traduit sur la chaîne par un déplacement des atomes. La position atomique qui résulte de cette modulation est décrite figure 1.C. Dans la chaîne ainsi déformée, on retrouve bien une période qui est $4a$. Si maintenant, on considère une modulation incommensurable c'est-à-dire de période dont le rapport avec la période a de la chaîne de base est irrationnel, et qu'on soumet la chaîne à cette modulation, on obtient l'arrangement atomique décrit par la figure 1.E. Mais cette fois, pas deux atomes ne sont déplacés de la même distance par rapport à leur position dans la phase initiale. Il est ainsi impossible de trouver une période de translation dans la chaîne déformée. La structure est cependant parfaitement ordonnée puisque la connaissance de \vec{a} et de $\vec{\lambda}$ (période de la modulation) détermine la position de tous les atomes (3). Nous sommes en présence d'une phase incommensurable. Elle est dite displacive car la modulation est réalisée par un déplacement des atomes relativement à leur position d'équilibre dans la structure de base. Chaque atome a été soumis au déplacement statique $U^{\delta}(\mathbf{R}_k) = A_k \cos(q_s R_{\mathbf{k}} + \phi_k)$. Cette incommensurabilité entraîne la perte de l'invariance par la symétrie de translation dans le cristal. Par conséquent, les 230

groupes spatiaux usuels ne peuvent plus être utilisés. Il est nécessaire d'introduire la notion de super groupe d'espace pour décrire la symétrie de la phase incommensurable (de Wolff ; Janner et Janssen (4-10)).

1.3 CARACTERISATION ET MISE EN EVIDENCE D'UNE PHASE INCOMMENSURABLE

Du point de vue expérimental, la technique essentiellement utilisée pour mettre en évidence une structure modulée est la diffraction des rayons X ou des neutrons. On peut écrire l'amplitude diffractée A sous la forme :

$$A_{\text{diff}} = \sum_{\ell k} f_k e^{i \vec{Q}(\vec{R}_{\ell} + \vec{R}_k + \vec{U}_{\ell k})}$$

$$= \sum_{\ell k} f_k e^{i \vec{Q}(\vec{R}_{\ell k} + \vec{A}_k \cos(\vec{q}_s \vec{R}_{\ell} + \phi_k))}$$

En utilisant le développement

$$\exp(i z \cos \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} i^m \exp(-i m \varphi) J_m(z)$$

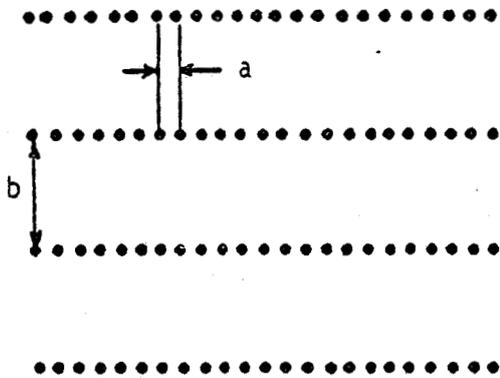
où les $J_m(z)$ sont des fonctions de Bessel cylindriques, il est facile de voir que l'amplitude diffractée peut se mettre sous la forme :

$$A_{\text{diff}} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_k i^m \cdot J_m(\vec{Q} \cdot \vec{A}_k) e^{-i m \phi_k} e^{i \vec{Q} \vec{R}_k} \sum_{\ell} e^{i(\vec{Q} - m \vec{q}_s) \vec{R}_{\ell}}$$

or, $\sum_{\ell} \exp(i(\vec{Q} - m \vec{q}_s) \vec{R}_{\ell}) = N \Delta(\vec{Q} - m \vec{q}_s)$

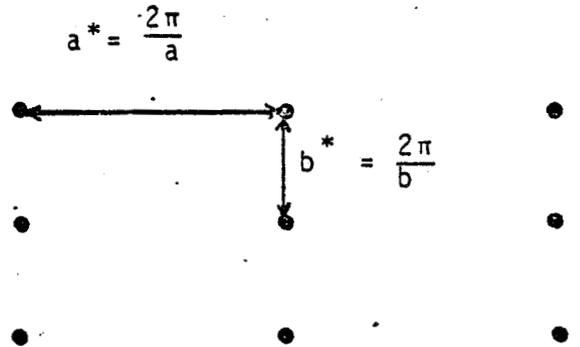
$\Delta(\vec{Q} - m \vec{q}_s) \neq 0$ si $G = \vec{Q} - m \vec{q}_s$ est un vecteur du réseau réciproque. Par conséquent, le diagramme de diffraction X d'une phase incommensurable sera caractéristique (figure 1.2) (11). Il comportera deux

Structure cristalline non modulée

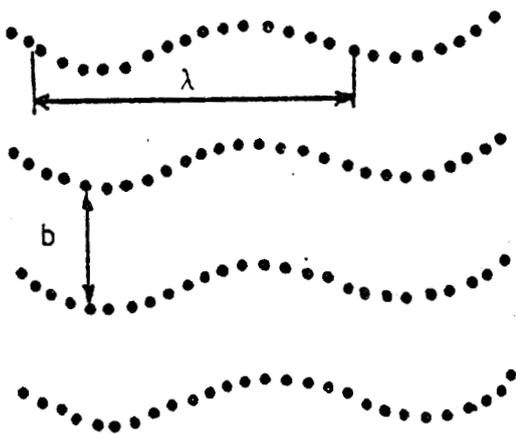


a et *b* sont les paramètres du réseau cristallin.

Diagramme de rayons X correspondant

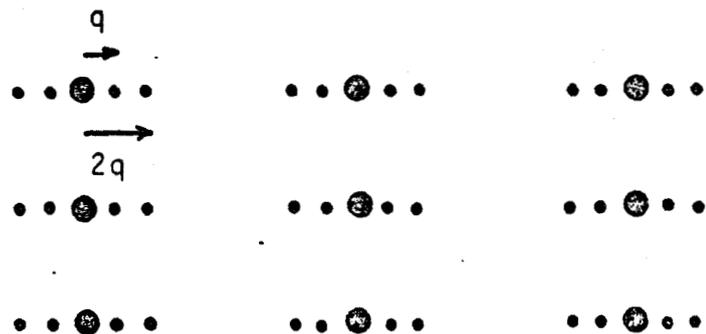


Structure incommensurable displacive



$\lambda = 2\pi/q$ représente la période de la modulation de vecteur d'onde q .

Diagramme de rayons X correspondant



(Sur cette figure, les taches satellites repérées par $\pm 2q$ représentent les harmoniques de diffraction d'ordre 2).

FIGURE 1.2 : (d'après Toledano (3))

groupes de taches. Le premier constitué de taches intenses, appelées taches principales, correspondantes au réseau moyen et dont la répartition s'apparente à celle qu'on observerait dans le diagramme de la structure de base (observées pour $m = 0$). L'autre groupe est formé de taches satellites d'intensité généralement plus faibles réparties de part et d'autre des taches principales et d'ordre différent ($m = 1$ satellites du 1er ordre ; $m = 2$ satellites du 2ème ordre ...). La présence des deux groupes de taches traduit bien la superposition de deux périodicités.

Ces pics de Bragg supplémentaires sont la signature de l'existence au-dessous de T_i du déplacement statique de quelques atomes de chaque maille du réseau (12) le $k^{\text{ième}}$ atome de la $\ell^{\text{ième}}$ maille étant déplacé de : $\vec{U}_{\ell k}^s = \vec{A}_k \exp [i(\vec{q}_s \cdot \vec{R}_{\ell} + \phi_k)]$ par rapport à sa position d'équilibre au-dessus de T_i .

1.4 DEROULEMENT DE CE TRAVAIL

Après quelques rappels généraux sur la diffusion Raman et les transitions structurales dans les solides exposés dans le chapitre 2, nous parlerons dans le chapitre 3 des différentes techniques expérimentales utilisées, à la fois pour l'étude en pression et en température et pour l'acquisition des données. Le chapitre 4 sera réservé aux rappels expérimentaux connus au début de cette étude sur le tétraméthylammonium chlorozincate. Enfin, dans le chapitre 5, nous donnerons les résultats originaux de cette étude en température et en pression.

Bibliographie

1. JOHANSSON C.M. et LINDE J.O.
Ann. Phys. 25, 1 (1936).
2. R. PYNN
"Nature" 281, 11 Octobre 1979, p.433.
3. J.C. TOLEDANO
"L'écho des recherches" N°106, octobre 1981, p.3.
4. P.M. de WOLFF
Acta Cryst. A30, 777 (1974).
5. P.M. de WOLFF
Acta Cryst. A33, 493 (1977).
6. P.M. de WOLFF
Acta Cryst. A37, 625 (1981).
7. A. JANNER et T. JANSSEN
Phys.Rev. B15, 643 (1977).
8. A. JANNER et T. JANSSEN
Acta Cryst. A36, 399 (1980).
9. C. de LANGE et T. JANSSEN
J.Phys. C14, 5269 (1981).
10. T. JANSSEN et J.A. TJON
Phys.Rev. B24, 2245 (1981)
11. D. DURAND
Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1982).
12. R.M. PICK
Compte rendu de la 8è Conférence Internationale de Spectroscopie
Raman. Bordeaux.
Editeurs J. LASCOMBE et P.V. HUONG p.387 (1982).

2.

**DIFFUSION RAMAN ET
TRANSITIONS STRUCTURALES
DANS LES SOLIDES**



Du point de vue statique, l'étude des phases incommensurables peut être faite par les rayons X ou par les neutrons. Du point de vue dynamique, la diffusion cohérente des neutrons, la diffusion et l'absorption de la lumière sont utilisées. C'est cette dernière méthode que nous allons employer.

L'étude théorique de la diffusion de la lumière dans les phases incommensurables a été faite par Dvorak et Petzelt (1), Poulet et Pick (2).

2.1 DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES CRISTAUX

Lorsqu'un rayonnement monochromatique de fréquence ω_I et de vecteurs d'onde \vec{k}_I est envoyé sur un cristal, on recueille en général de la lumière diffusée dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion est dû aux fluctuations spatiales de l'indice de réfraction du cristal.

La lumière diffusée se compose de trois parties :

a) La diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. La fréquence de la lumière diffusée est identique à la fréquence incidente. La largeur spectrale de l'onde diffusée est égale à la largeur spectrale de l'onde incidente. C'est la seule diffusion que l'on observe dans un milieu optiquement homogène. La fluctuation de l'indice peut dans ce cas être due à des impuretés, des défauts dans le cristal.

b) La diffusion quasi-élastique. La fréquence du maximum de la bande de diffusion est toujours identique à la fréquence incidente mais la largeur spectrale de cette bande est supérieure à celle de l'onde incidente. Dans ce cas, les fluctuations d'indice proviennent de fluctuations thermodynamiques (densité, température ...) ou encore des processus de réorientations moléculaires.

c) La diffusion inélastique. Les fréquences des raies diffusées sont différentes de la fréquence de l'onde incidente. Les mouvements

de vibration des atomes dans le cristal sont en général responsables de ce phénomène observé.

La diffusion inélastique se compose de deux parties :

- la diffusion par les modes acoustiques du réseau appelée diffusion Brillouin et dont les fréquences sont basses (inférieures à 3 cm^{-1})
- la diffusion par les modes optiques appelée diffusion Raman dont les fréquences sont nettement supérieures.

Un schéma de principe de la diffusion de la lumière est représenté figure 2.1.

2.2 DIFFUSION RAMAN DANS LES CRISTAUX

La diffusion Raman est une diffusion inélastique des photons faisant intervenir un ou plusieurs phonons optiques. D'un point de vue classique, la diffusion Raman est associée à la fluctuation du moment dipolaire. Considérons une onde lumineuse monochromatique incidente de champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_I t - \vec{K}_I \vec{r})$. Lorsque cette onde se propage dans le cristal, le champ déplace les électrons du motif formant la maille élémentaire et crée ainsi un moment dipolaire induit.

$$\vec{\mu} = \bar{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

$\bar{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la maille considérée. Puisque les électrons sont déplacés par le champ électrique et par l'intermédiaire des forces d'interactions entre les électrons et les noyaux, ceux-ci sont légèrement entraînés dans le mouvement des électrons d'où une oscillation de ces noyaux autour de leur position d'équilibre. Il en résulte une variation de la polarisabilité électronique $\bar{\alpha}$.

Developpons en série ce tenseur par rapport à une coordonnée normale Q_j :

DIFFUSION PUREMENT ELASTIQUE

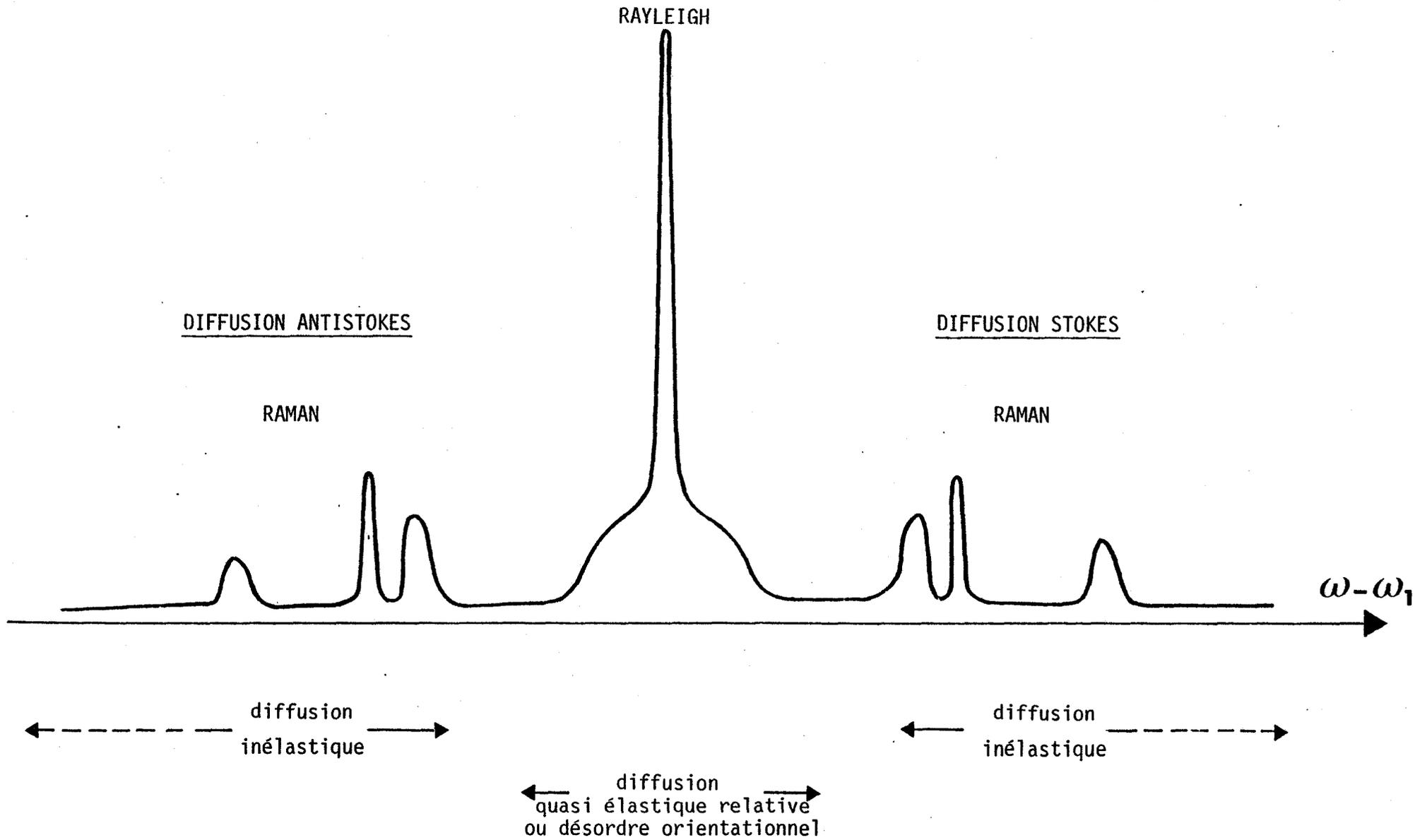


FIGURE 2.1 : Schéma de principe de la diffusion Raman de la lumière

$$\alpha(Q_i) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} Q_i + \dots \quad (2)$$

$$\text{avec } Q_i = Q_{i0} (\cos \Omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (3)$$

En reportant dans (1) et en se limitant au premier ordre, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_I t - \vec{K}_I \cdot \vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 Q_{i0} \\ & \left[\cos(\omega_I - \Omega)t - (\vec{K}_I - \vec{q}) \cdot \vec{r} \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 Q_{i0} \\ & \left[\cos(\omega_I + \Omega)t - (\vec{K}_I + \vec{q}) \cdot \vec{r} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Le premier terme de l'équation (4) rend compte de la diffusion Rayleigh sans changement ni de fréquence, ni de vecteur d'onde.

Les deux termes suivant sont de la forme :

$$\vec{E}_S = \vec{E}_0 \cos(\omega_S t - \vec{K}_S \cdot \vec{r}) \quad (5)$$

$$\text{avec } \omega_S = \omega_I \pm \Omega$$

$$\vec{K}_S = \vec{K}_I \pm \vec{q}$$

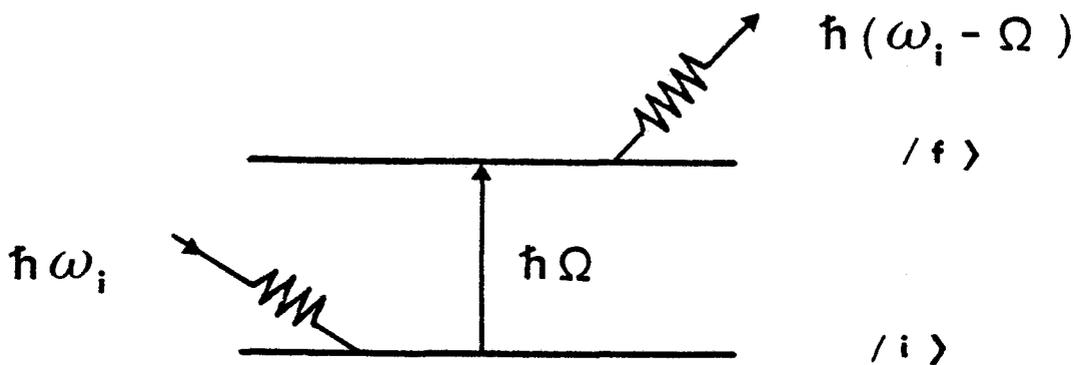
Ces termes sont caractérisés par un changement de fréquence et de vecteur d'onde et correspondent à la diffusion Raman. Lorsque le glissement de fréquence est négatif, la raie est appelée raie stokes et dans le cas contraire, raie anti stokes.

D'autre part, on peut remarquer que si la diffusion Rayleigh a lieu dans tous les cas, par contre la diffusion Raman n'a lieu que si $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \neq 0$ c'est-à-dire si la vibration de la molécule entraîne une variation de la polarisabilité α .

La théorie classique rend compte de l'existence de raies symétriques par rapport à la raie centrale. Mais la différence d'intensité entre composante stokes et anti stokes n'est pas mise en évidence si on ne fait pas appel à la théorie quantique.

Dans cette théorie, l'onde lumineuse incidente est remplacée par la notion de photon d'énergie $\hbar\omega_I$ et de vecteur d'onde \vec{k}_I . Les modes de vibration sont remplacés par des phonons d'énergie $\hbar\Omega$ et de vecteur d'onde \vec{q} . Dans le processus à un phonon, lorsque la collision photon-molécule se produit, le choc est inélastique. La molécule effectue une transition d'un niveau d'énergie à un autre. Deux cas sont possibles :

- il y a passage à un niveau d'énergie plus élevé

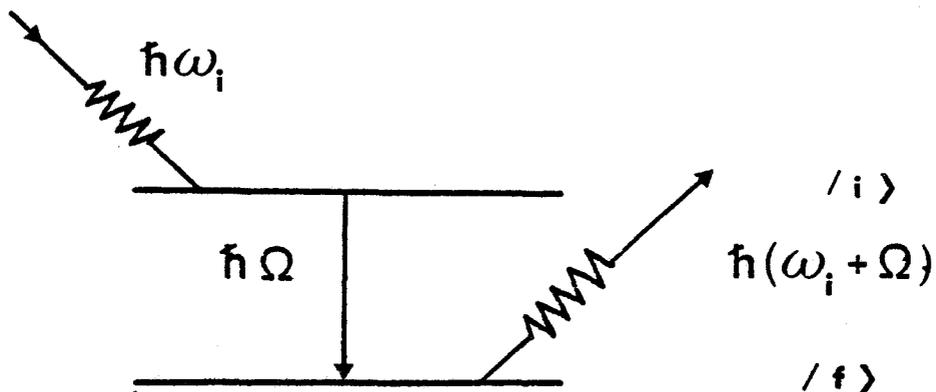


Le photon (ω_s, \vec{k}_s) est diffusé avec une énergie inférieure à celle du photon incident. Il y a eu création d'un phonon (Ω, \vec{q}) . C'est la diffusion stokes.

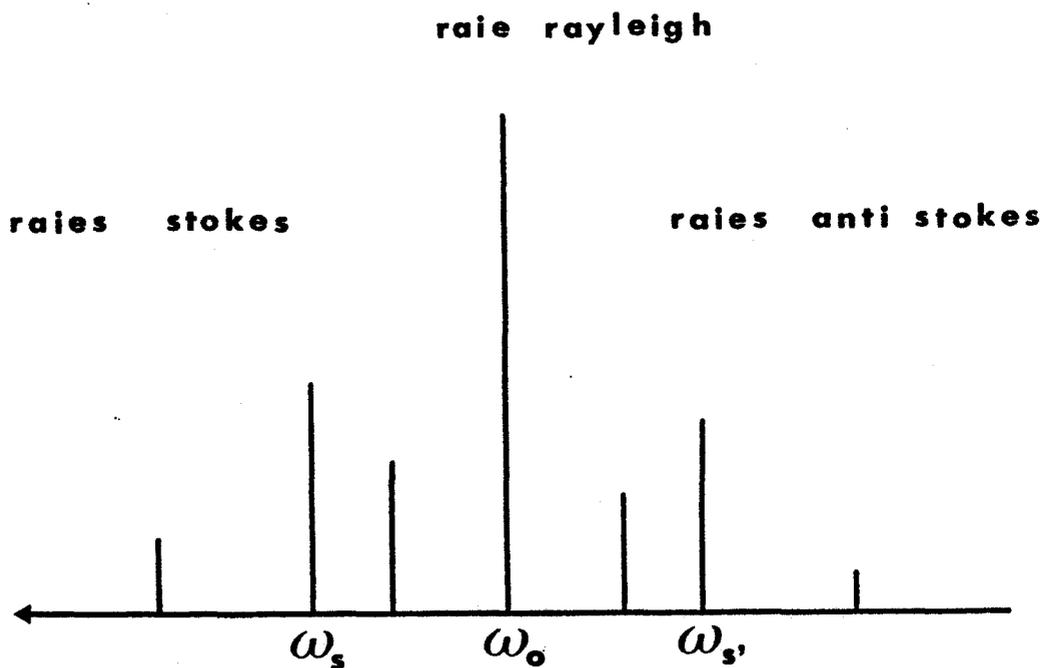
$$\omega_s = \omega_I - \Omega$$

$$\vec{k}_s = \vec{k}_I - \vec{q}$$

- il y a passage d'un niveau d'énergie à un autre plus faible



Le photon (ω_s, \vec{k}_s) est diffusé avec une énergie supérieure à celle du photon incident. Il y a eu annihilation d'un phonon (Ω, \vec{q}) . C'est la diffusion antistoke. L'intensité de la raie observée sera évidemment proportionnelle au nombre de molécules dans l'état initial $|i\rangle$. Or, d'après la loi de Boltzmann, $n_i = A e^{-\beta E_i}$. Le processus avec passage de l'état fondamental à un état excité sera plus intense. La raie stokes sera donc plus intense.



2.3 VIBRATIONS DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES

Dans ce paragraphe, nous ne rappellerons que quelques généralités sur les vibrations dans les cristaux moléculaires.

L'énergie d'une vibration du réseau ou onde élastique est quantifiée. Le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé phonon, par analogie au photon, quantum d'énergie électromagnétique.

De manière générale, dans les cristaux moléculaires, on observe deux sortes de vibration :

a - Les vibrations entre les atomes qui constituent la molécule, appelées modes internes. Les fréquences de ces modes varient entre 150 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . Les forces intra-moléculaires étant peu influencées par l'environnement, les fréquences de ces modes sont donc peu différentes des fréquences de vibrations de la molécule isolée.

b - Les vibrations entre les molécules ou groupements moléculaires qui constituent le cristal, appelées modes externes ou modes de réseaux. Les forces inter-moléculaires qui unissent les molécules dans le cristal étant plus faibles que les forces intra-moléculaires, les fréquences de ces modes sont donc plus basses que les fréquences des modes internes et varient entre 10 cm^{-1} et 150 cm^{-1} environ. Puisqu'une molécule rigide possède 6 degrés de liberté (trois de translation et trois de rotation) il y a donc $6n-3$ modes optiques de réseau et 3 modes acoustiques (n est le nombre de molécules dans la maille élémentaire) (3).

Ce sont principalement ces modes de réseau que nous avons étudié par diffusion Raman.

2.4 LES TRANSITIONS STRUCTURALES : ETUDE DE LA DYNAMIQUE

Une transition structurale se produit lorsque le solide change de structure cristallographique donc la disposition des atomes ou molécules n'est plus la même.

Nous ne considérerons que le cas où il y a une relation de groupe à sous groupe entre la phase haute température et la phase basse température du système. Dans ce cas, la transition structurale correspond à de légères distorsions du réseau cristallin. Celles-ci peuvent provenir de petits déplacements atomiques ou moléculaires à l'intérieur de la maille (transition displacive caractérisée par l'apparition d'un mode mou) comme par exemple dans Sr Ti O_3 ou Ba Ti O_3 (4) ou d'une mise en ordre orientationnel de molécules ou d'atomes dans la maille (transition ordre-désordre caractérisée par une composante centrale élargie) comme par exemple dans NH_4Cl (5). Ces déplacements s'accompagnent généralement d'un changement du groupe des symétries spatiales du cristal tout en conservant des liens de symétrie entre les deux phases. Cette modification structurale peut se faire de manière continue. On doit distinguer deux types de transitions de phases :

a - Les transitions displacives où le mécanisme fait intervenir un mode mou. Si on note l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre (6), on obtient suivant la température, les trois courbes de la figure 2.2 .

à $T > T_i$, la particule oscille de façon harmonique $u = u_0 \cos \omega t$

à $T = T_i$, la vibration devient de très grande amplitude

à $T < T_i$, la fréquence devient nulle et il apparaît un minimum supplémentaire vers lequel se déplace la molécule.

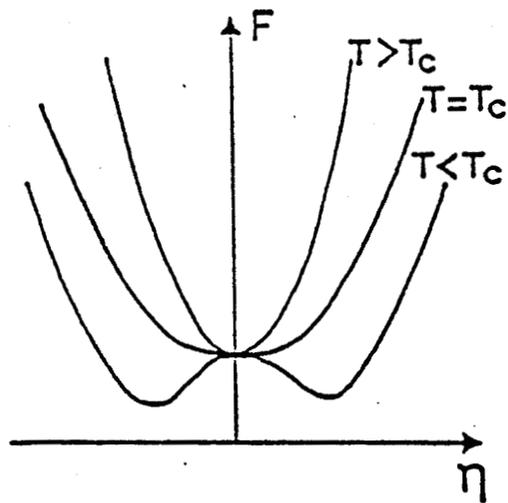


FIGURE 2.2 : Energie libre en fonction du paramètre d'ordre à différentes températures dans le cas d'une transition de phase du second ordre.

b - Les transitions ordre-désordre

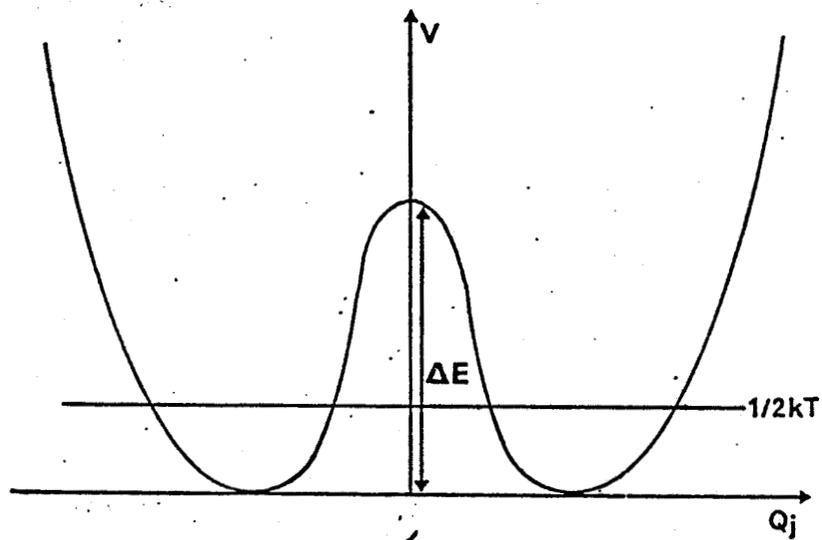


FIGURE 2.3 : Représentation schématique du potentiel d'un atome ou d'une molécule dans le cas d'un mécanisme ordre-désordre.

Dans le cas le plus simple d'un système ordre-désordre, l'atome ou la molécule se meut dans un double puits de potentiel (figure 2.3).

Dans la phase haute température, chaque atome ou molécule saute d'un puits à l'autre. Entre deux sauts, la particule oscille dans un des deux puits et les atomes ou molécules sont répartis dans chaque puits de manière équiprobable. Dans la phase basse température les atomes ou molécules viennent occuper l'un des puits avec une probabilité égale à 1. La plupart du temps, on retrouve dans la structure basse température les deux orientations mais en des sites différents de la maille élémentaire.

2.5 TRANSITIONS DE PHASE INCOMMENSURABLES DANS LES ISOLANTS

Dans un certain nombre de cas maintenant bien étudiés, on passe d'une phase haute température de grande symétrie à une phase incommensurable. La transition de phase correspond généralement à l'un des deux cas précédents :

- transition displacive vers une phase incommensurable
- transition ordre-désordre vers une phase incommensurable

a - Dans le cas displacif, un mode de vibration de la phase haute température s'amollit et correspond à la température T_i à $\omega = 0$. Il en résulte un déplacement sinusoïdal statique intéressant soit un déplacement du centre de masse $U(\mathbf{k}) = A_k \cos(q_s R_\ell + \varphi_k)$, soit un déplacement de rotation $\theta(\mathbf{k}) = \theta_{0k} \cos(q_s R_\ell + \psi_k)$. q_s n'est pas commensurable avec le paramètre du réseau réciproque le long de la direction de q_s . La fréquence du mode mou tend vers zéro pour une certaine température de transition T_i . Sa fréquence sera proportionnelle à $(T - T_i)^{2\beta}$ pour $T > T_i$. La figure 2.4 illustre bien le comportement du phonon mou dans $K_2 Se O_4$ (7).

Le paramètre δ du vecteur d'onde q_s de la modulation est pris proportionnel à $q_c - q_s$. δ varie en fonction de la température

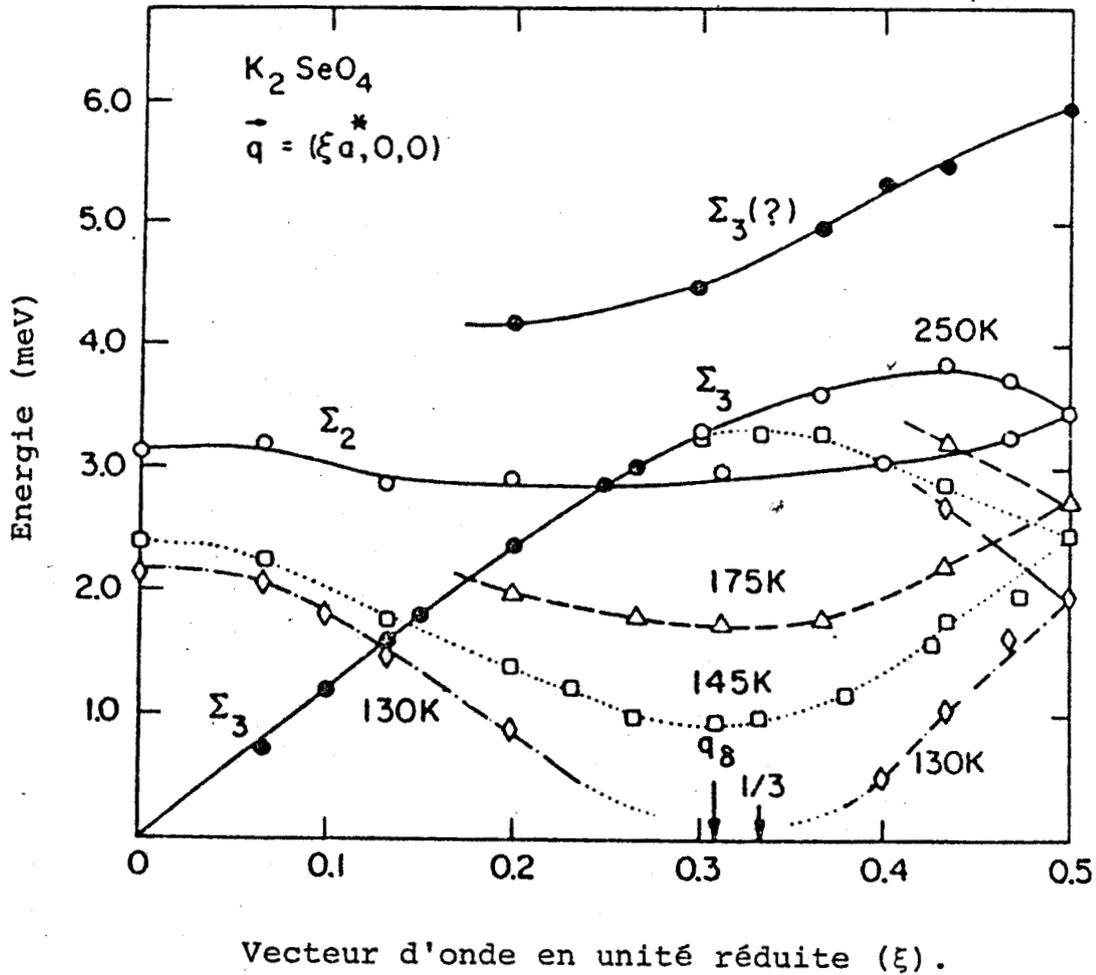


FIGURE 2.4 : Courbes de dispersion des modes de vibration transverses se propageant le long de la direction $[100]$, dans le cas de K_2SeO_4 .
 La branche optique de symétrie Σ_2 est reportée pour différentes températures.
 Quand la température décroît jusqu'à la température de transition $T_0 = 127,5$ K, la fréquence de ce mode (dit mode mou) tend vers zéro, pour des vecteurs d'onde voisins de $\vec{a}^*/3$.
 (Iizumi et al, (5)).

et s'annule évidemment à la température de transition T_c où $q_s = q_c$. On dit alors que la modulation s'est ancrée sur une valeur commensurable. T_c est appelée température d'ancrage. Dans cette phase basse température ($T < T_c$), la maille est généralement un multiple entier de la maille de la phase haute température ($T > T_i$) déterminée par la valeur de q_c . Cependant, pour certains composés tels que $Ba Mn F_4$ (8) et $Th Br_4$ (9), il n'existe pas de phase d'ancrage, la phase incommensurable s'étendant jusqu'au moins la température de l'hélium liquide. Pour d'autres composés comme PTS (10), $K_2 Se O_4$ (11), il n'existe qu'une phase d'ancrage qui s'étend jusqu'à 4K. Enfin, pour des composés comme la Thiourée (12), il apparaît plusieurs phases commensurables correspondant à des ancrages successifs.

Les deux transitions à T_i et T_c sont de nature différente dans les composés étudiés jusqu'à maintenant. La transition de la phase haute température vers la phase incommensurable est du second ordre, celle qui a lieu à T_c est du premier ordre (δ présente un hystérésis).

b - Dans le second cas, le cas ordre-désordre, l'apparition de la phase incommensurable correspond à une mise en ordre d'unités structurales. Le nitrite de Sodium $Na NO_2$ est une substance modèle d'un tel type de transition.

La phase haute température orthorhombique à température supérieure à $T_L = 437^\circ K$ ($164^\circ C$) peut être décrite simplement par un modèle de Ising (13). Le moment dipolaire de l'ion NO_2^- peut être orienté suivant l'axe \vec{b} ou $-\vec{b}$. L'autre source de moment dipolaire dans le cristal est le déplacement mutuel des positions des ions $Na^+ NO_2^-$ à partir de leur position moyenne. On peut donc considérer qu'à chaque ion NO_2^- (et aux ions sodium associés) correspond un moment dipolaire $p(\vec{r}_\ell)$ tel que :

$$p(\vec{r}_\ell) = p s(\vec{r}_\ell) \frac{\vec{b}}{|\vec{b}|} \quad (6)$$

L'énergie d'interaction entre les molécules est essentiellement d'origine dipolaire et s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\ell'} J(\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_{\ell'}) s(\vec{r}_{\ell}) s(\vec{r}_{\ell'}) \quad (7)$$

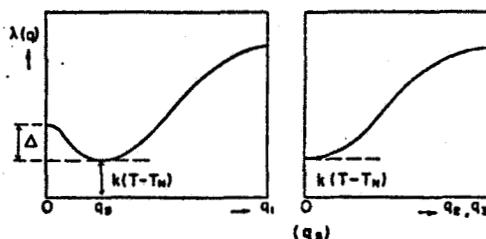
Dans cette phase, la valeur moyenne de $s(\vec{r}_{\ell})$ et la valeur moyenne de $s(\vec{q})$, transformée de Fourier de $s(\vec{r}_{\ell})$, sont nuls. La fluctuation de $s(\vec{q})$, ici $\langle |s(\vec{q})|^2 \rangle$ a pour expression :

$$\langle |s(\vec{q})|^2 \rangle = \frac{kT}{kT + J(\vec{q})} \quad (8)$$

A haute température, $\langle |s(\vec{q})|^2 \rangle = 1$ quelque soit \vec{q} , donc la distribution est complètement désordonnée. Quand la température diminue, $\langle |s(\vec{q})|^2 \rangle$ dépend de $J(\vec{q})$.

Si $J(\vec{q})$ a un minimum pour $\vec{q} = \pm q_s$ alors $\langle |s(\vec{q})|^2 \rangle$ est maximum et cette valeur diverge pour une température T_i telle que $kT_i + J(q_s) = 0$.

Dans Na NO_2 , $q_s \cong \frac{1}{8} a^*$, ce qui correspond à une modulation sinusoïdale de $\langle s(\vec{q}) \rangle$



Tracé schématique de la courbe de $J(q)$ dans le cas de Na NO_2 (d'après (13)).

Par l'introduction de couplages rotations-translations, à la modulation des orientations des moments dipolaires, Michel (14) fait correspondre également une modulation de la position des centres de masse des ions NO_2^- et des ions Na^+ .

Récemment, Bak et Von Boehm (15) développèrent une théorie de la transition incommensurable-commensurable d'un système de Ising avec interactions compétitives qui aux premiers voisins sont ferromagnétiques ($J_1 > 0$) et antiferromagnétiques aux deuxièmes voisins ($J_2 < 0$). Ils trouvent dans l'approximation du champ moyen :

- à $T = 0$, 2 états fondamentaux stables : un état ferromagnétique $\uparrow \uparrow \uparrow \dots$ quand $-(J_2/J_1) < \frac{1}{2}$ et un état $\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \dots$ quand $-\frac{J_2}{J_1} > \frac{1}{2}$.

- à une température $T \cong T_i$, la configuration des spins est sinusoïdale avec une onde de modulation q_s telle que $\cos(q_s c) = -(J_1/4J_2)$

- Lorsque la température diminue à partir de T_i , la valeur du vecteur de modulation montre une variation en escalier pour différentes valeurs commensurables, pour atteindre finalement l'un ou l'autre des 2 états fondamentaux à $T = 0$.

2.6 EXCITATIONS SPECIFIQUES DE LA PHASE INCOMMENSURABLE

La diffusion de la lumière a permis de détecter de nouvelles excitations dans la phase incommensurable ou dans les phases d'ancrage.

2.6.1. Cas d'une transition displacive avec une phase incommensurable

Lorsque la modulation est sinusoïdale, il y aura fluctuation de l'amplitude et de la phase de la modulation qui conduiront à deux excitations spécifiques : l'amplitudon et le phason.

Phénoménologiquement, on peut traduire la présence d'une onde de fluctuation de l'amplitude et d'une onde de fluctuation de la phase en posant que, à chaque instant t , la position de l'atome k (ou molécule) de la maille ℓ est repérée par :

$$\vec{R}(\ell k, t) = \vec{R}(\ell k) + \vec{U}_{st}(\ell k, t) \quad (9)$$

avec

$$\vec{R}(\ell k, t) = \vec{R}(\ell) + \vec{R}(k) \quad \text{et}$$

$$\vec{U}_{st}(\ell k, t) = \vec{A}(\ell k, t) \cos (\vec{q}_s \vec{R}(\ell) + \varphi(\ell k, t))$$

On traduit la fluctuation par une variation de l'amplitude et de la phase avec la position et le temps. En faisant un développement de l'expression (9), on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{R}(\ell k, t) = \vec{R}(\ell k) + U_{st}(\ell k) + \Delta \vec{A}(\ell k, t) \cos [\vec{q}_s \vec{R}(\ell) + \varphi] \\ - \vec{A} \Delta \varphi(\ell k, t) \sin [\vec{q}_s \vec{R}(\ell) + \varphi] \end{aligned} \quad (10)$$

On voit qu'il existe alors deux modes de fluctuations. L'un correspond à une oscillation de l'amplitude de l'onde de distorsion. Il est appelé amplitudon.

$$\vec{U}_{\text{ampli}}(\ell k, t) = \Delta \vec{A}(\ell k, t) \cos [\vec{q}_s \vec{R}(\ell) + \varphi] \quad (11)$$

L'autre mode correspond à une oscillation de la phase de l'onde de distorsion.

$$\vec{U}_{\text{phason}}(\ell k, t) = \vec{A} \Delta \varphi(\ell k, t) \sin [\vec{q}_s \vec{R}(\ell) + \varphi] \quad (12)$$

Overhauser (16) a le premier prédit l'existence de ce mode et l'a appelé phason.

On peut écrire les fluctuations $\Delta \vec{A}(\ell k, t)$ et $\Delta \varphi(\ell k, t)$ en séries de Fourier

$$\Delta \vec{A}(\ell k, t) = \sum_{\vec{q}} u(\vec{q}, t) \xi(k) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell)} \quad (13)$$

$$\Delta \varphi(\ell k, t) = \sum_{\vec{q}} \varphi(\vec{q}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell)} \quad (14)$$

On posera :

$$U(\vec{q}, t) \sim e^{-i\omega_A(\vec{q})t} \quad (15)$$

$$\varphi(\vec{q}, t) \sim e^{-i\omega_\varphi(\vec{q})t} \quad (16)$$

Les fréquences de l'amplitudon et du phason sont données par :

$$\omega_A^2(\vec{q}) = -2a(T - T_i) + \alpha(\vec{q} - \vec{q}_s)^2 \quad (17)$$

$$\omega_\varphi^2(\vec{q}) = \alpha(\vec{q} - \vec{q}_s)^2 \quad (18)$$

où α est la pente de la courbe de dispersion du mode mou dans la phase haute température.

En diffusion Raman, on travaille à $\vec{q} \neq 0$ donc

$$\omega_A^2 = -2a(T - T_i) \quad (19)$$

Pour $\vec{q} = \vec{q}_s$, la fréquence de l'amplitudon augmente quand on s'écarte de la température de transition T_i de même que la fréquence du mode mou augmente quand on s'écarte de la température de transition T_i dans la phase haute température.

Par contre, pour $\vec{q} = \vec{q}_s$, le phason a une fréquence nulle et une loi de dispersion linéaire

$$\omega_\varphi \sim (\vec{q} - \vec{q}_s) \quad (20)$$

La figure 2.5 illustre bien le comportement du phason et de l'amplitudon dans la phase incommensurable dans le cas de Th Br_4 (9) mesuré par diffusion neutronique.

$T = 81 \text{ K } (T_C - 14)$

- Acoustic Mode
- Phase Mode
- ▲ Amplitude Mode
- ◇ Raman data

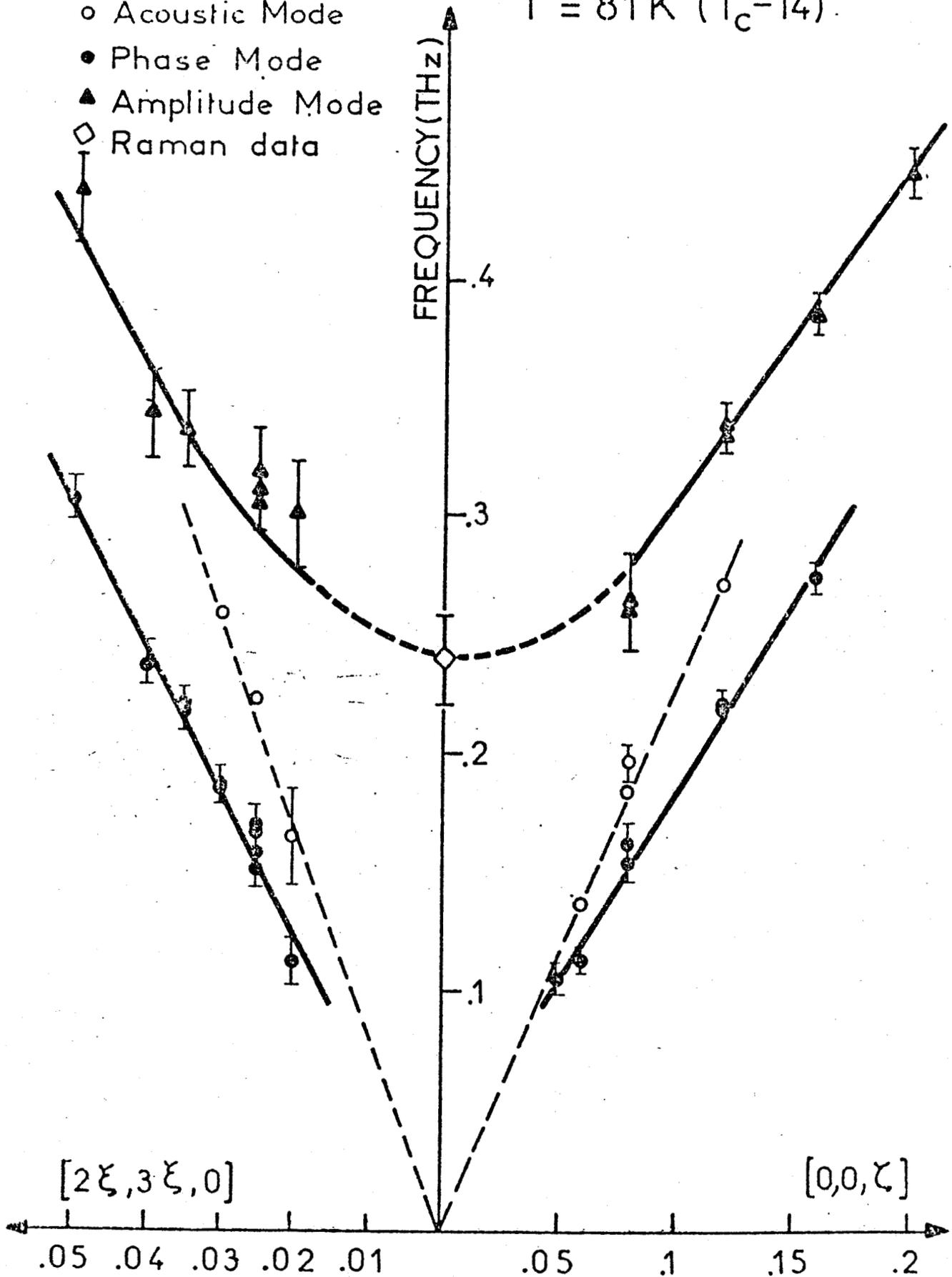


FIGURE 2.5 : Courbe de dispersion du phason et de l'amplitudon dans le cas de ThBr_4 (l'origine des vecteurs d'onde correspond aux réflexions satellites $(2,3,0.69)$). Pour la comparaison, les modes acoustiques ayant leur origine en $(2,3,1)$ sont tracés (○) (d'après P. Delamoye(9)).

2.6.2. Cas d'une transition ordre-désordre avec une phase incommensurable

Ce cas a été beaucoup moins étudié. On trouvera une étude des excitations correspondantes dans Fizez et Michel (17) sur le cas particulier du nitrite de Sodium.

Dans la phase paraélectrique, les excitations à $\vec{q}_s + \vec{q}$ conduisent à un pic central et à 2 phonons latéraux. La demi largeur du pic central tend vers zéro quand T tend vers T_i^+ ce qui est bien en accord avec le ralentissement lent constaté dans les expériences de relaxation diélectrique. La relaxation d'orientation liée au pic central ne provoque aucun amollissement du phonon, seulement un léger amortissement. Les expériences IR et de neutrons confirment l'absence d'un mode mou dans Na NO_2 .

Dans la phase incommensurable, il existe deux résonnances centrales, l'une correspond à une combinaison symétrique des modes $\pm\vec{q}_s + \vec{q}$ et l'autre résulte d'une combinaison anti-symétrique des modes $\pm\vec{q}_s + \vec{q}$. Pour la combinaison symétrique, les fluctuations de la valeur moyenne du spin (paramètre d'ordre orientationnel) sont de la forme :

$$\langle s(\vec{R}_\ell) \rangle = s_0 \cos \vec{q}_s \cdot \vec{R}_\ell e^{(i\vec{q}\vec{R}_\ell - \Gamma_+ t)} \quad (21)$$

Cette expression présente une analogie étroite avec le concept d'amplitude des systèmes displacifs, la différence étant cependant que dans le cas présent, l'amplitude est un mode de relaxation. Ce mode présente un ralentissement critique lorsque $\vec{q} \rightarrow 0$ et $T \rightarrow T_i$. Pour la combinaison anti-symétrique, les fluctuations du paramètre d'ordre orientationnel, c'est-à-dire $\langle s(\vec{R}_\ell) \rangle$, sont de la forme :

$$\langle s(\vec{R}_\ell) \rangle = s'_0 \sin \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_\ell e^{(i\vec{q}\vec{R}_\ell - \Gamma_- t)} \quad (22)$$

L'expression précédente peut être interprétée comme la fluctuation de phase de la modulation statique d'orientation. C'est le mode de phason. Son temps de relaxation n'a aucune dépendance critique en température.

A ces fluctuations de l'orientation ou de la valeur moyenne du spin sont évidemment associées des fluctuations des centres de masse des groupements NO_2 Na qui sont peu affectées par la transition et restent inchangées dans la phase incommensurable.

2.7 DETECTION DES MODES PHASONS ET AMPLITUDONS

L'analyse des phases incommensurables par la théorie des groupes prédit une série infinie de raies et ce problème a été discuté par différents auteurs (voir références au chapitre 1). Mais il s'agit d'une méthode assez compliquée. H. Poulet et R.M. Pick (2) ont établi une théorie à partir de la version légèrement modifiée de la méthode des perturbations de Dvorak et Petzelt (1, 18). Cette théorie donne dans un langage beaucoup plus simple, les mêmes résultats.

L'idée de départ est que $U_{st}(\vec{q}_s)$ décrit un déplacement statique par rapport à la phase haute température. Dans la phase incommensurable, il y a couplage entre ce déplacement statique et une excitation $V(\vec{q}_s)$ quelconque de la phase en dessous de T_i . Le processus de diffusion Raman d'ordre le plus bas est alors représenté par :

$$U_{st}(\vec{q}_s) V(-\vec{q}_s) R^2 \quad (23)$$

R^2 étant le tenseur Raman correspondant. Ce mécanisme permet de déceler les excitations caractérisées par un vecteur \vec{q}_s de la phase haute température.

Le processus de diffusion Raman d'ordre suivant est :

$$U_{st}(\vec{q}_s) U_{st}(\vec{q}_s) V(-2\vec{q}_s) R^3 \quad \text{et}$$

$$U_{st}(\vec{q}_s) U_{st}(-\vec{q}_s) V(0) R^3 \quad (24)$$

Les excitations caractérisées par $2\vec{q}_s$ sont alors détectées. En répétant la même règle, on peut continuer jusqu'à l'ordre p. On fait alors intervenir (p-1) fois le déplacement statique et le phonon de la phase en-dessous de T_i . Le processus de diffusion Raman s'écrit alors sous la forme d'une somme de (p-1) termes :

$$U_{st}(\vec{q}_1) U_{st}(\vec{q}_2) \dots U_{st}(\vec{q}_{p-1}) V(\vec{q}_p) R^p \quad (25)$$

avec $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_{p-1} = \pm \vec{q}_s$ et la condition

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \dots + \vec{q}_p \cong \vec{Q} \cong 0$$

Comme dans tous ces termes, un seul varie au cours du temps, le processus devient équivalent à un processus de diffusion Raman du 1er ordre. Il est alors aisé de voir que théoriquement, une infinité de modes existent dans la phase incommensurable.

Dans le cas d'une transition ordre-désordre, l'essentiel serait d'observer le ralentissement critique en mesurant les résonances quasi-élastiques par diffusion neutronique, diffusion de la lumière et relaxation diélectrique.

2.8 QUELQUES EXEMPLES

Depuis plusieurs années, on s'est beaucoup intéressé aux cristaux de type A_2BX_4 . Ces corps présentent une série de transitions de phases successives. L'intérêt de ces matériaux réside en l'existence d'une phase intermédiaire incommensurable entre une phase paraélectrique et une phase ferroélectrique.

a - Le selenate de Potassium - $K_2 Se O_4$

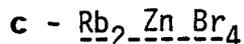
Ce corps apparaît comme le plus étudié expérimentalement et théoriquement.

Sa structure orthorhombique subit lorsqu'on abaisse la température, une transition continue à $T = T_i = 129$ K (11) d'une phase paraélectrique haute température dite désordonnée, de symétrie $Pnma$ (D_{2h}^{16}) vers une phase à structure modulée incommensurable qui reste stable jusqu'à $T = T_c = 93$ K où, une autre transition faiblement du premier ordre (19) conduit à une phase commensurable ferroélectrique de surstructure 3 le long de l'axe \vec{a} et de symétrie $Pna2_1$ (C_{2v}^9). La phase incommensurable est décrite par une onde de distorsion statique du réseau avec un vecteur d'onde $\vec{q} = \frac{1}{3}(1-\delta) \vec{a}^*$. Un mode mou a été observé seulement dans l'orientation $c(aa)b$. L'intensité de ce mode est relativement forte par rapport à celle des modes usuels. A 77 K, sa fréquence est de 28 cm^{-1} . Ce mode s'amollit au fur et à mesure qu'on se rapproche de T_i et à $T_i - 15$ K, ce mode rentre dans l'aile de la Rayleigh. Sa fréquence décroît suivant la formule $\omega_s = A(T_i - T)^{1/2}$. Ce mode correspond à l'amplitudon (19). Le pseudo-phason a été détecté dans la phase commensurable dans la géométrie $c(ac)b$. Sa variation est linéaire, de la forme $\omega_{ph} = A(T_i - T)$.

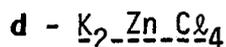
b - Rb₂ZnCl₄

$Rb_2 Zn Cl_4$ possède quatre phases c'est-à-dire la phase prototype I paraélectrique de symétrie $Pm\bar{c}n$ (D_{2h}^{16}). La phase incommensurable II, la phase ferroélectrique commensurable III de symétrie $P2_1cn$ (C_{2v}^9) et de surstructure 3 le long de l'axe \vec{c} et la phase basse température IV, séparées par les températures de transitions $T_1 = 302$ K, $T_2 = 189$ K et $T_3 = 74.6$ K (20). Le mode amplitude a été observé en $c(bb)a$, $a(cc)b$ et $c(aa)b$. Un mode de phase a été détecté dans la phase commensurable III dans la géométrie $a(ca)b$. La variation de ce mode est linéaire et en accord avec la formule $\omega_{ph} = A(1 - \frac{T}{T_1})$

D'autre part, dans la géométrie $a(cc)b$, un mode mou a été observé dans la phase IV (21). Ce mode obéit à la loi $\omega = A(T_3 - T)^{1/2}$ et il est sous amorti ce qui est anormal pour un mode mou qui généralement est suramorti à l'approche de la transition (22).



Ce composé présente une succession de transitions de phase : d'une phase paraélectrique $Pm\bar{c}n$, il se transforme en une phase incommensurable à $T_1 = 346$ K puis en une nouvelle phase commensurable ferroélectrique à $T_2 = 187$ K avec une maille triplée le long de l'axe \vec{c} (23). Trois modes mous ont été détectés ; l'un d'entre eux, interprété comme l'amplitudon a été vu dans la phase incommensurable dans la géométrie $c(aa)b$. Dans la phase basse température d'ancrage un autre mode mou a été vu dans la géométrie $c(ac)b$. La fréquence de ce mode croît comme la température décroît et il a été interprété comme le mode de phase de la phase commensurable (24). Enfin, le troisième mode mou a été détecté dans la géométrie $b(cc)a$ dans un domaine de température s'étendant entre 20 K et 120 K et dépend fortement de la température. L'extrapolation de la variation de sa fréquence suggère une nouvelle transition de phase à $T_3 = 140$ K.



Les spectres de diffusion Raman de monocristaux de $\text{K}_2 \text{Zn Cl}_4$ ont été étudiés dans un domaine de température qui comprend les températures de transitions de ce composé (25). La transition du second ordre prend place à $T_i = 553$ K d'une phase paraélectrique de symétrie $Pm\bar{c}n (D_{2h}^{16})$ en une phase incommensurable (26). La transition à $T_L = 403$ K transforme ce composé en une phase ferroélectrique commensurable d'ancrage de symétrie C_{2v}^9 et de surstructure 3 le long de l'axe \vec{c} .

Une phase basse température est observée à T_3 . Plusieurs valeurs sont données pour cette température : $T_3 = 175$ K (17) ou $T_3 = 145$ K (28). cette nouvelle phase ($T < T_3$) a été détectée par l'observation

d'un mode mou. D'autre part, l'amplitude a été observé dans la phase incommensurable dans la géométrie $b(aa)c$. L'évolution de ce mode n'est pas affectée par la transition de "lock in". Dans la phase ferroélectrique III, au dessous de $T_L = 403$ K, le pseudo-phonon a été observé dans la géométrie $b(ab)c$.

2.9 CHOIX DU TETRAMETHYLAMMONIUM CHLOROZINCATE

Le tétraméthylammonium tétrachlorozincate que nous appellerons dans la suite $TMA\ Zn\ Cl_4$ est un composé de la famille A_2BX_4 . Tout comme ces composés, il présente une succession de phases parmi lesquelles une phase incommensurable stable dans un intervalle étroit de température. Dans la phase basse température ($T < T_c$) le cristal est ferroélectrique et dans la phase haute température ($T > T_i$) il est paraélectrique.

Ce composé nous a paru intéressant à cause de sa grande similitude avec $K_2\ Se\ O_4$, $Rb_2\ Zn\ Cl_4$... en ce qui concerne la séquence des transitions de phase et l'appartenance aux groupes spatiaux des différentes phases. Dans ces quelques exemples cités, le premier ancrage se situe à $\frac{1}{3}$ alors que dans le $TMA\ Zn\ Cl_4$, $\frac{1}{3}$ constitue le deuxième ou le troisième point de blocage. Par ailleurs, dans beaucoup de cas étudiés jusqu'à maintenant, la transition à T_i est gouvernée par un phonon mou. Au contraire, dans le $TMA\ Zn\ Cl_4$, il semble que le mécanisme dominant soit du type ordre-désordre.



Bibliographie

1. V. DVORAK et J. PETZELT
J.Phys. C11, 4827 (1978)
2. H. POULET et R.M. PICK
J.Phys. C14, 2675 (1981)
3. H. POULET et J.P. MATHIEU
"Spectres de vibration et symétrie des cristaux"
Gordon et Breach - Paris 1970.
4. H. UNOKI et T. SAKUDO
J.Phys.Soc.Japan 23, 546 (1967).
H. HARADA, T. PEDERSEN, Z. BARNEA
Acta Crystallogr. A26, 336 (1970).
5. Vibrational spectroscopy of molecular liquids and solids : NATO
adv study, ed. S. Bratos, R.M. PICK, p.367 (1980).
6. Selected topics in solid state physics
"Soft modes in Ferroelectrics and antiferroelectrics" par
R. BLINC et B. ZEKS. Editeurs E.P. Wohlfarth p.30 (1974).
7. M. LIZUMI, J.D. AXE, G. SHIRANE, K. SHIMAOKA
Phys.Rev. B15, 4392 (1977).
8. J.F. SCOTT
Rep.Prop.Phys. 12, 1055 (1979).
9. P. DELAMOYE
Stage de perfectionnement en spectrométrie Raman et infra-rouge
Thiais, Mars 1983.

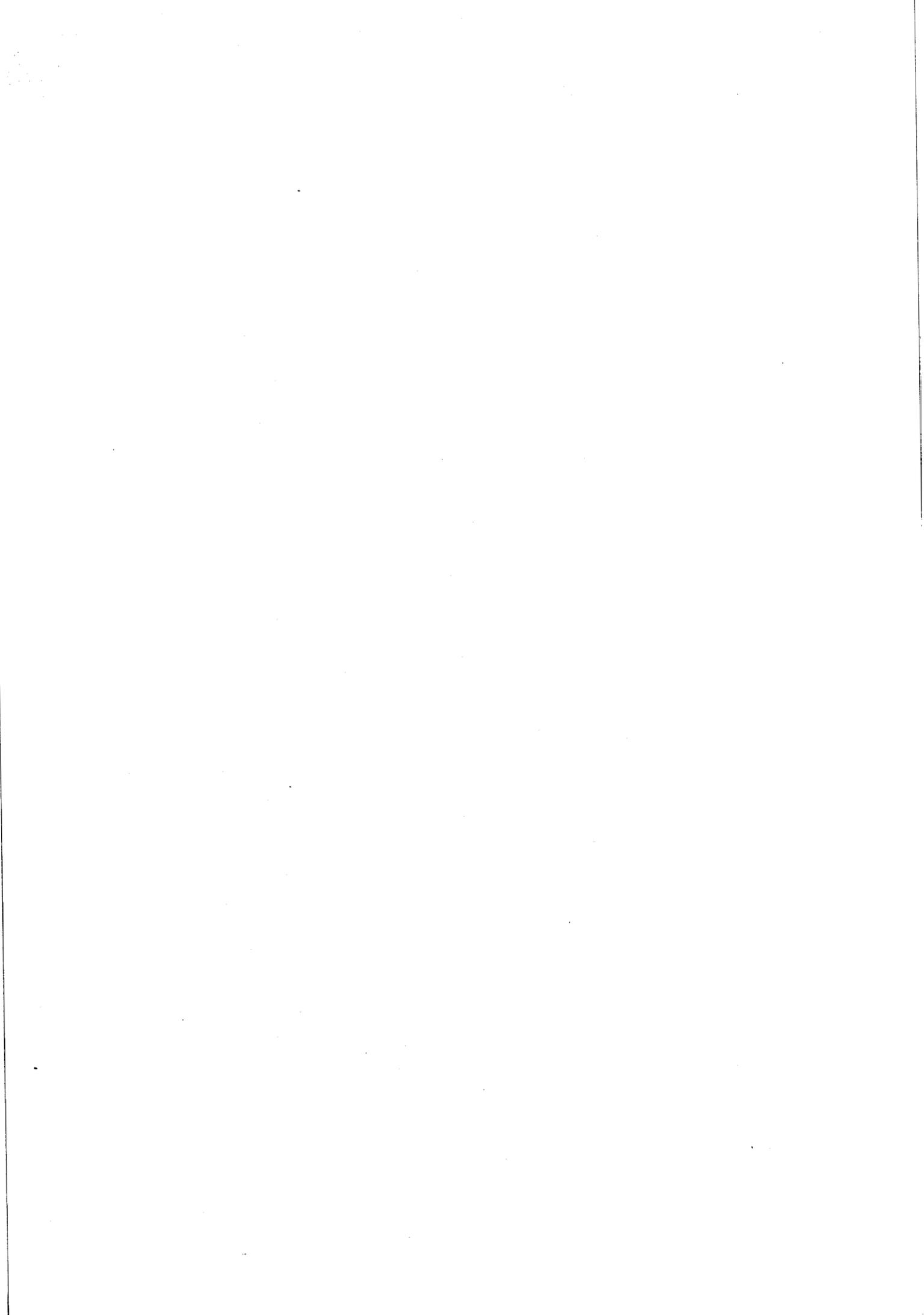
10. M. BERTAULT, M. KRAUZMAN, M. LE POSTOLLEC, R.M. PICK et M. SCHOTT
J.Physique 43, 755 (1982).
11. M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI and Y. TAGAKI
J.Phys.Soc. Japan 42, 1229 (1977).
12. A.H. MOUDDEN
Thèse d'Etat, Orsay (1982).
13. Y. YAMADA et T. YAMADA
J.Phys.Soc. Japan 21, 2167 (1966).
14. K.H. MICHEL
Phys.Rev. B24, 3998 (1981).
15. BAK et VON BOEHM
Phys.Rev. B21, 5297 (1980).
16. A.W. OVERHAUSER
Phys.Rev. B3, 3173 (1971).
17. J. FIVEZ et K.H. MICHEL
Zeitschrift für Physik B51, 127 (1983).
18. J. PETZELT et V. DVORAK
J.Phys. C9, 1571 (1976).
19. K. INOUE and Y. ISHIBASHI
J.Phys.Soc. Japan 52, 556 (1983).
20. M. WADA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI
J.phys.Soc. Japan 50, 531 (1981).
21. E. FRANCKE, M. LE POSTOLLEC, J.P. MATHIEU and H. POULET
Solid State Comm. 33, 155 (1980).

22. D.M. HANSON
J.Chem.Phys. 63, 5046 (1975).
23. M. TAKASHIGE, T. NAKAMURA, M. UDAGAWA, S. KOJIMA, S. HIROTSU,
S. SAWADA
J.Phys.Soc. Japan 48, 150 (1980).
24. E. FRANKE, M. LE POSTOLLEC, J.P. MATHIEU et N. TOUPRY
Solid State Comm. 35, 183 (1980).
25. M. QUILICHINI, J.P. MATHIEU, M. LE POSTOLLEC et N. TOUPRY
J. Physique 43, 787 (1982).
26. V.F. KATKOV, N.V. MOISEENKO, V.I. PASTUKHOV and S.A. FLEROVA
Soviet Phys.Solid State 24, 1599 (1982).



3. **TECHNIQUE**

EXPERIMENTALE



3.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DIFFUSION RAMAN

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800, Triple monochromateur à montage symétrique. Chaque monochromateur comprend un réseau plan de 1800 traits/mm. Un schéma optique du spectromètre est représenté figure 3.1

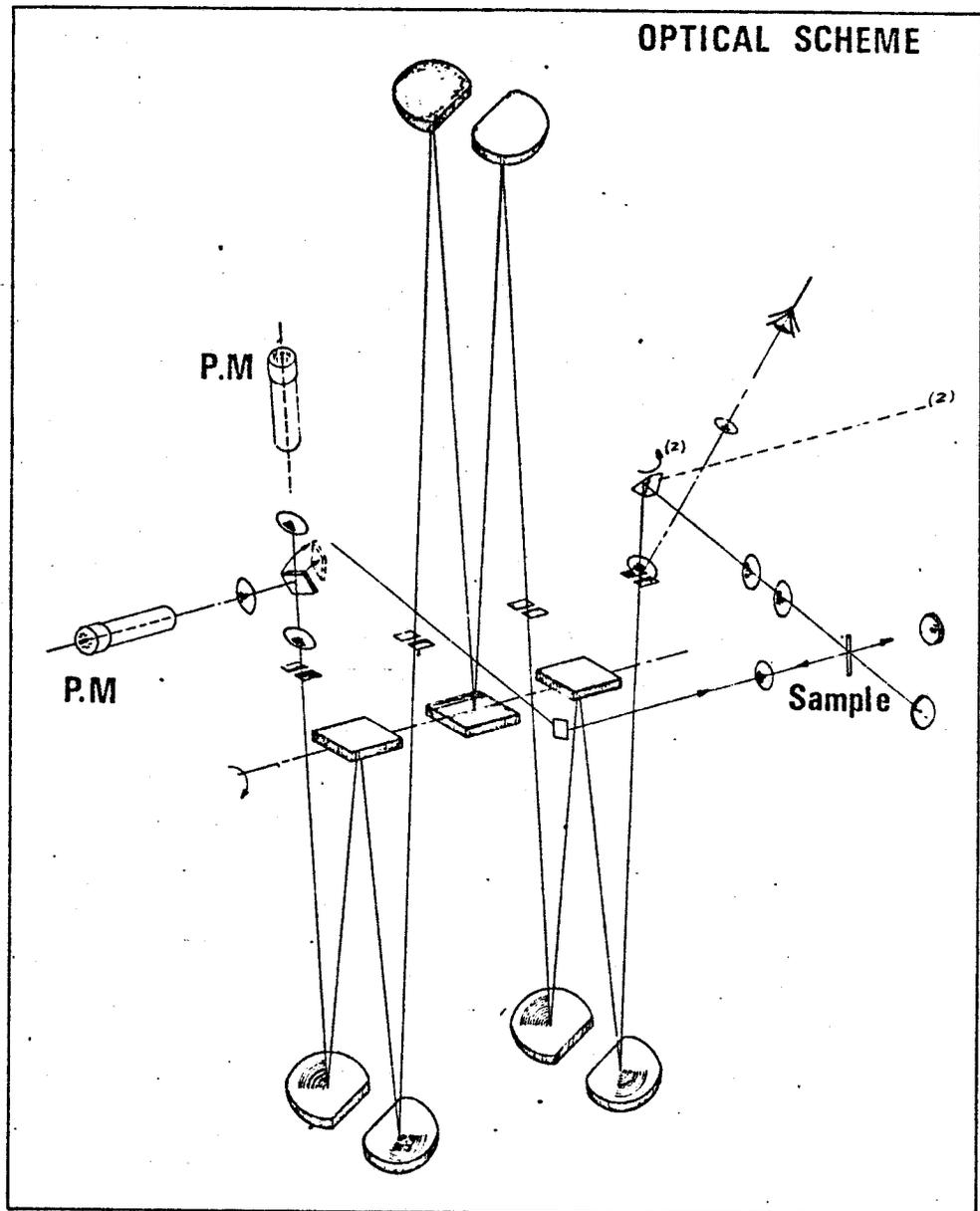


FIGURE 3.1

La source de lumière incidente employée est un laser à Argon ionisé Spectra Physics utilisé sur sa longueur d'onde 4880 Å. Une puissance allant jusqu'à 220 mw a été utilisée afin de ne pas trop échauffer le cristal.

3.1.1. Techniques d'enregistrement

La lumière diffusée est détectée grâce à un photomultiplicateur RCA refroidi dans un boîtier à effet Peltier. Deux techniques d'enregistrement ont été utilisées. La première est l'enregistrement classique. Le signal issu du photomultiplicateur est intégré par un circuit RC et envoyé sur une table $x(t)$. cette méthode présente un inconvénient. La sensibilité est moyenne et par conséquent, la puissance incidente du laser sur l'échantillon doit être assez élevée pour avoir un signal correct. Il en résulte pour des échantillons absorbants beaucoup de lumière parasite et une destruction rapide.

Une deuxième technique a donc été mise en place il y a un an par M. More et J.L. Sauvajol. Elle consiste à compter les photons issus du photomultiplicateur après discrimination et mise en forme (chaîne de mesure : Princeton Applied Research). Le signal est alors envoyé sous forme numérique vers un port d'entrée d'un microordinateur SHARP MZ 80K qui est, en outre chargé de l'avance pas à pas du moteur couplé aux réseaux du spectromètre. Un logiciel de traitement des données a été implanté sur le microordinateur et permet d'effectuer les opérations classiques (stockage sur disquettes, filtrage numérique, effet de loupe, sommation et soustraction des spectres ...). Des programmes d'affinement permettent de comparer les spectres obtenus à des modèles théoriques (lorentzienne, oscillateur amorti ...). Les spectres sont visualisés sur écran ou copiés sur imprimante. cette méthode présente des avantages. Comme on peut compter longtemps et accumuler les données, il est possible de travailler avec un faisceau incident de puissance minimum et cela permet de ne pas endommager les cristaux. D'autre part, l'amélioration du rapport signal/bruit de l'appareil permet de travailler avec des fentes plus fines ce qui augmente la résolution du spectromètre.

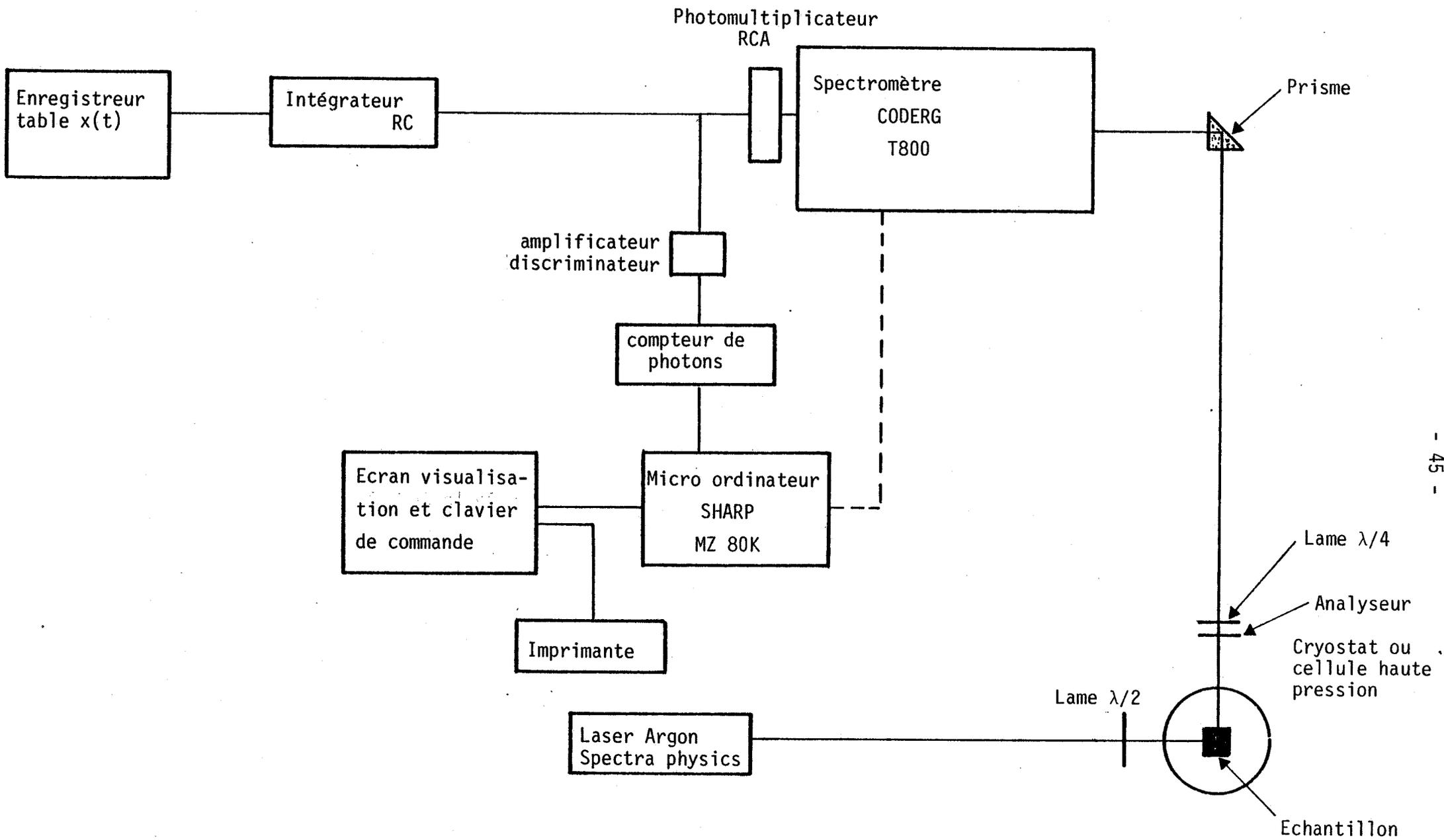


FIGURE 3.2 : Représentation schématique du montage de diffusion Raman

La géométrie de diffusion toujours employée dans les expériences décrites dans ce mémoire est celle à 90°. Un schéma du montage de diffusion Raman employé est représenté figure 3.2.

3.1.2. Précaution d'utilisation du système informatisé

Nous avons mis en évidence un certain nombre d'erreurs à ne pas faire lors de dépouillements de spectres réalisés avec le système informatisé.

Pour cela un cristal de Triéthylènediamine a été volontairement désorienté, de manière à faire apparaître une raie du plasma sur l'enregistrement, figure 3.3.a. Nous avons alors pu mesurer sur cet enregistrement la fonction d'appareil et la valeur de $\Gamma_a = 2.2 \text{ cm}^{-1}$ a été obtenue alors que l'ouverture des fentes était de 200 μ . Une loupe de cet enregistrement a été faite (figure 3.3.b) et nous avons alors mesuré $\Gamma_a = 2 \text{ cm}^{-1}$ (valeur en accord avec l'ouverture des fentes). Le problème se posait alors de savoir si la valeur donnée par l'enregistrement complet était fausse ou si les fentes étaient mal réglées. Pour le résoudre, nous avons réalisé dans les mêmes conditions un spectre en enregistrement classique (table x(t)). (Figure 3.3.c.) et nous avons mesuré une fonction d'appareil $\Gamma_a = 2 \text{ cm}^{-1}$. Nous en déduisons donc que les fentes étaient bien réglées et que la valeur obtenue à partir de l'enregistrement complet informatisé n'est pas fiable.

Ceci peut se comprendre aisément. Sur ce graphe, tous les points ne sont pas représentés ce qui entraîne une imprécision sur la largeur. Par contre, sur la loupe où figurent un plus grand nombre de points, la valeur mesurée est tout à fait correcte.

Nous devons donc tenir compte de cette observation lors de l'analyse des spectres et notamment pour la mesure de la largeur des modes obtenus.

FIGURE 3.3.a

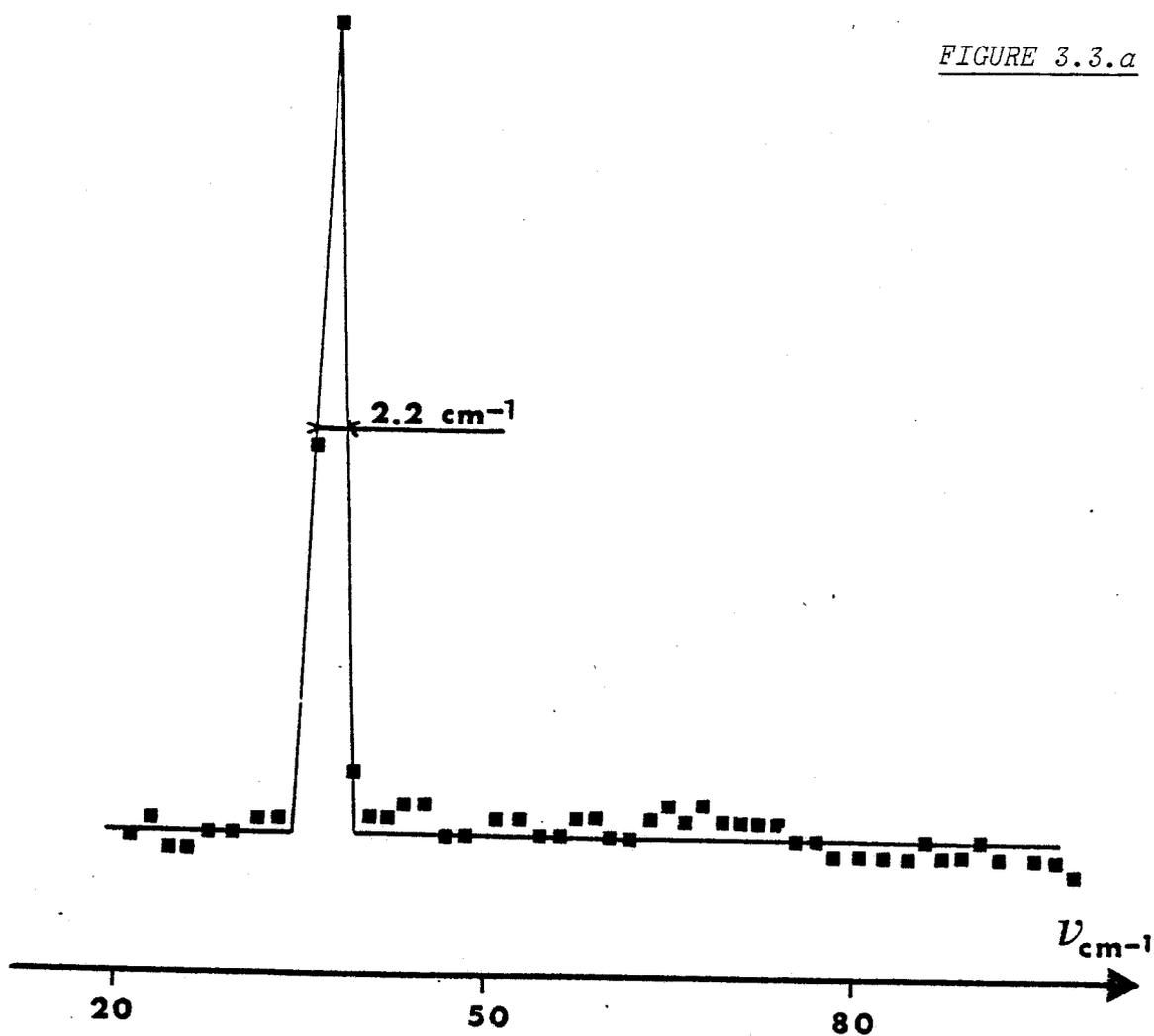
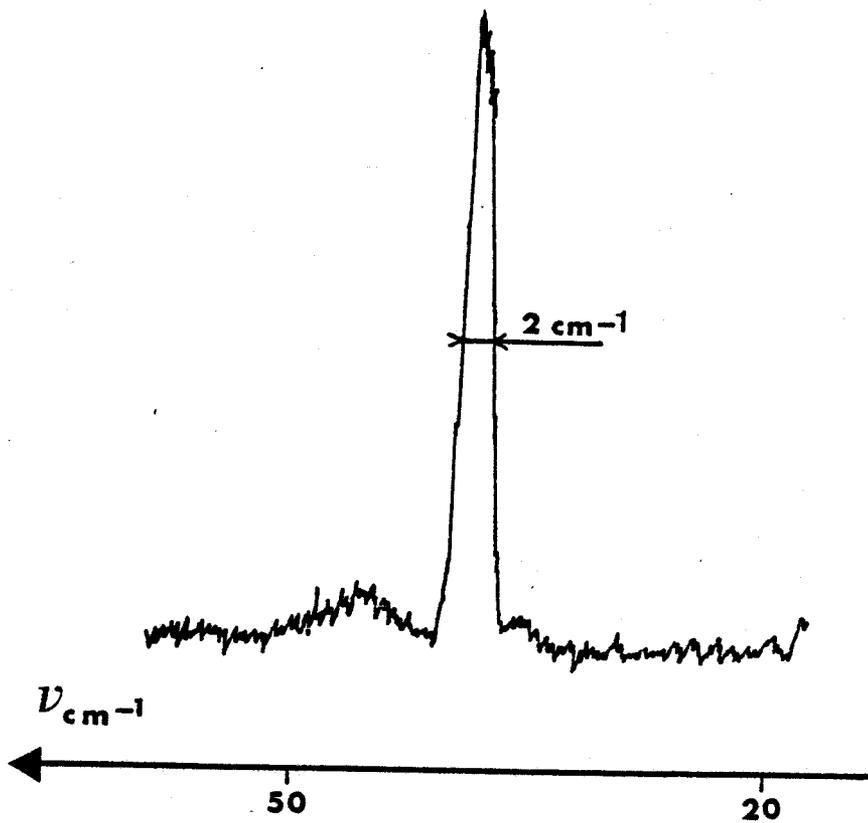


FIGURE 3.3.c



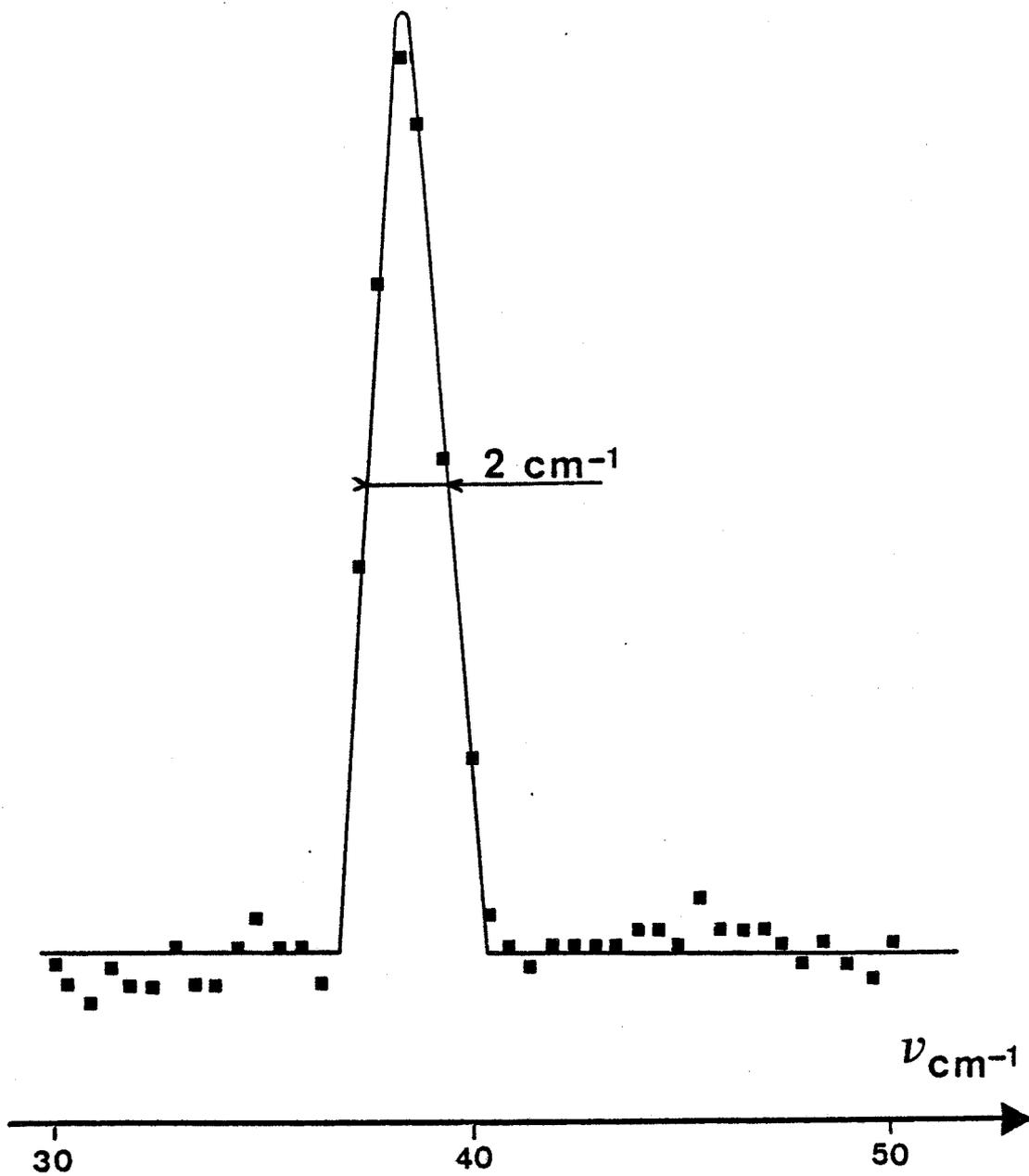


FIGURE 3.3.b

3.2 MESURES EN TEMPERATURES

A pression atmosphérique normale, les expériences ont été réalisées dans une gamme de température s'étendant de 163 K jusqu'à 523 K. Pour obtenir ces températures, nous avons employé trois appareils différents.

Pour la gamme 163K - 270K, une chambre basse température a été utilisée. L'écoulement du flux d'azote était régulé de façon à obtenir une variation maximale de la température $\Delta T_{\max} = 1^{\circ}\text{K}$. Un schéma de la chambre basse température est représenté figure 3.4.

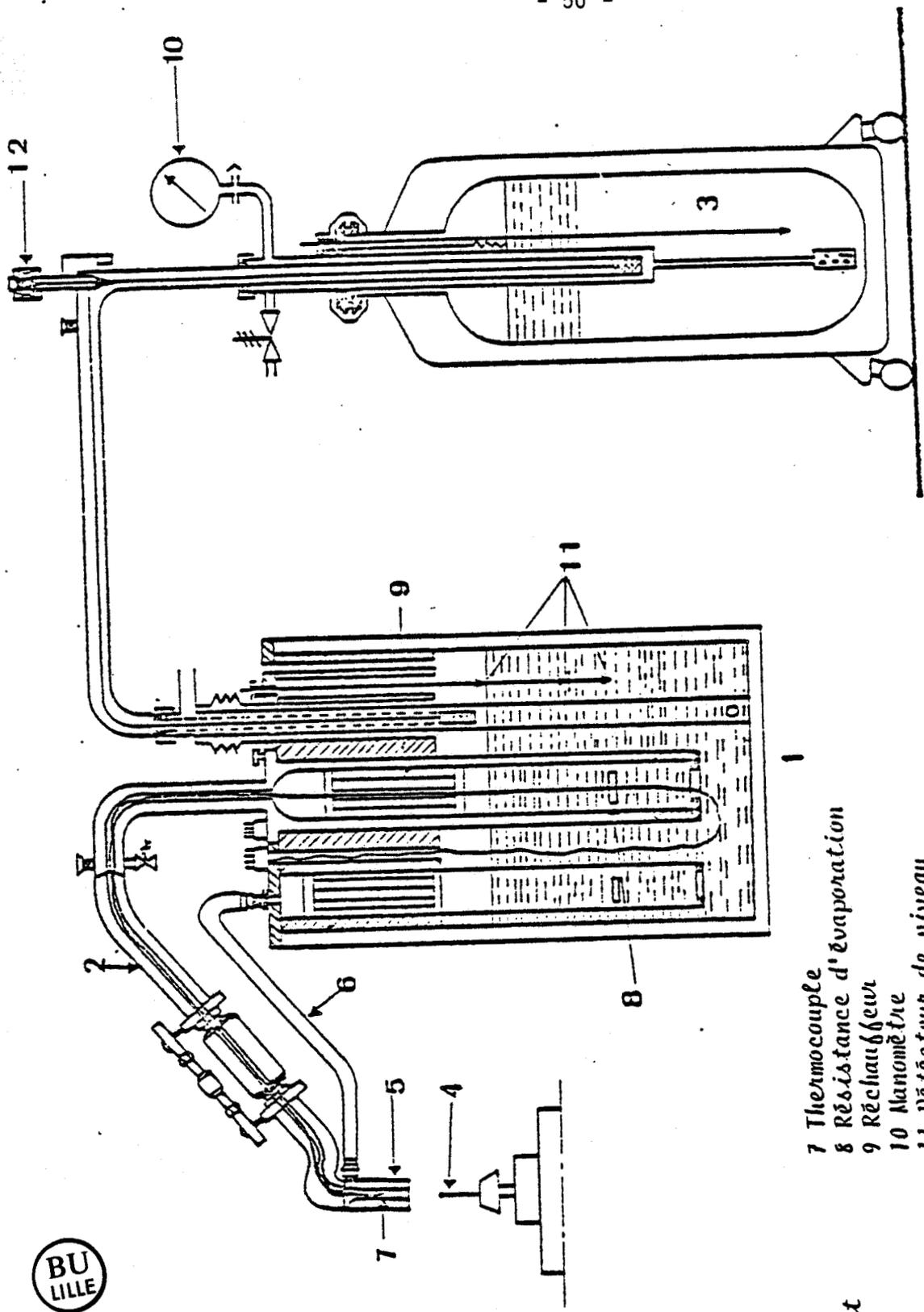
Pour les températures situées entre 270K et 310K, nous avons utilisé un jet d'air sec à débit constant issu d'une soufflette refroidie par frigatron.

Entre 310K et 523K, un jet d'air qui circule autour d'une résistance qui le met en température a été employé. Cette mise en température est contrôlée par un régulateur de tension qui assure le chauffage de la résistance.

Dans les trois cas, les températures sont mesurées par thermocouple à proximité du cristal. Il existe cependant un gradient vertical de température entre la température mesurée par le thermocouple dans le jet gazeux et celle effective du cristal. Ce système de régulation présente un inconvénient qui exige des cristaux dont la taille n'excède pas 3 mm.

3.3 MESURES EN PRESSION

Les expériences à pression variable et température ambiante ont été réalisées dans une cellule haute pression NOVA dont le schéma est représenté figure 3.5. La "partie optique" de la fenêtre (6) est en saphir, matériau qui permet la conservation de la polarisation du faisceau de lumière incident. Un joint (4) en teflon assure l'étanchéité de la cellule au niveau du saphir. La pression de serrage des



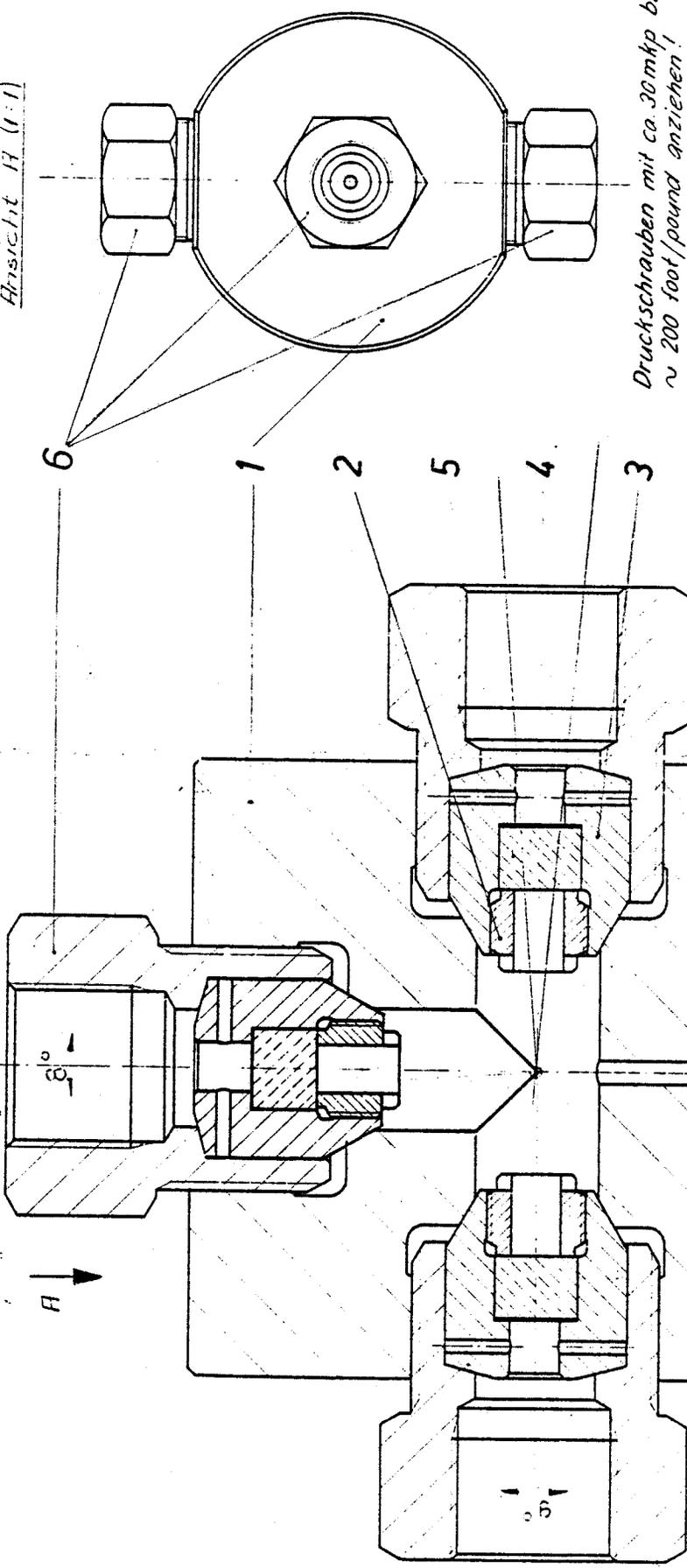
BU
LILLE

- 1 Evaporateur
- 2 Camme de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage
- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

FIGURE 3.4 : Chambre basse température



Ansicht H (1:1)



Druckschrauben mit ca. 30mkp bzw. ~ 200 foot/pound anziehen!

Stück	Pos	Nummer	Bemerk
1	1	541 9101	Zylinder
3	2	541 9102	Fensterstopfen
3	3	541 9103	Fensterstopfen
3	4	541 9104	Dichtung
3	5	541 9104	Sephr
3	6	521 1010	Druckschraube
3	7	520 1031	Druckschraube 1/4"
1	8	520 1032	Druckring 1/4"

Zeichen für Bestimmung und Toleranzen	Bemerkung
N13 N10	Typ
N8 N7	Typ
N6 N4 08	Typ
N3 N1 01	Typ

Material	Dimension	Behandlung	Modell No

Stückzahl	Stückzahl
1	1

Zeichen für Bestimmung und Toleranzen	Stückzahl
N13 N10	1
N8 N7	1
N6 N4 08	1
N3 N1 01	1

Material	Dimension	Behandlung	Modell No

NOVA-WERKE AG	8307 EFFRETIKON/ZH
545.0000	

Prüfen mit Gas

FIGURE 3.5 : Schéma de la cellule optique

fenêtres est de 24 m.Kg. Le seul inconvénient de cette cellule est qu'il est impossible de connaître la température à proximité du cristal.

Le système d'alimentation en pression de la cellule a été conçu et réalisé au laboratoire par H. Fontaine. Le schéma du circuit d'alimentation en pression est fourni sur la figure 3.6.

Il comprend deux parties :

- un circuit primaire alimenté par un compresseur à membrane NOVA 1000 bars.
- un circuit secondaire alimenté par un multiplicateur de pression NOVA 7000 bars.

L'azote a été utilisé comme gaz porteur.

Ce matériel d'un maniement simple est performant. Une pression allant jusqu'à 2500 bars peut-être obtenue sans problèmes. Au delà de cette pression, des micro-fuites sont observées au niveau du joint en Teflon de la cellule optique. La stabilité de pression est de l'ordre de 10 bars pour les hautes pressions et de quelques bars pour les basses pressions.

3.4 LES ECHANTILLONS

3.4.1. Croissance et préparation des cristaux

La croissance des cristaux de TMA Zn Cl₄ hydrogéné et deutéré a été réalisée au Laboratoire. Les petits échantillons sont préparés par évaporation à la température ambiante (T = 295°K ou 298°K) d'une solution aqueuse saturée contenant les proportions stoéchiométriques de N(CH₃)₄Cl (ou N(CD₃)₄Cl) et Zn Cl₂. Par contre,

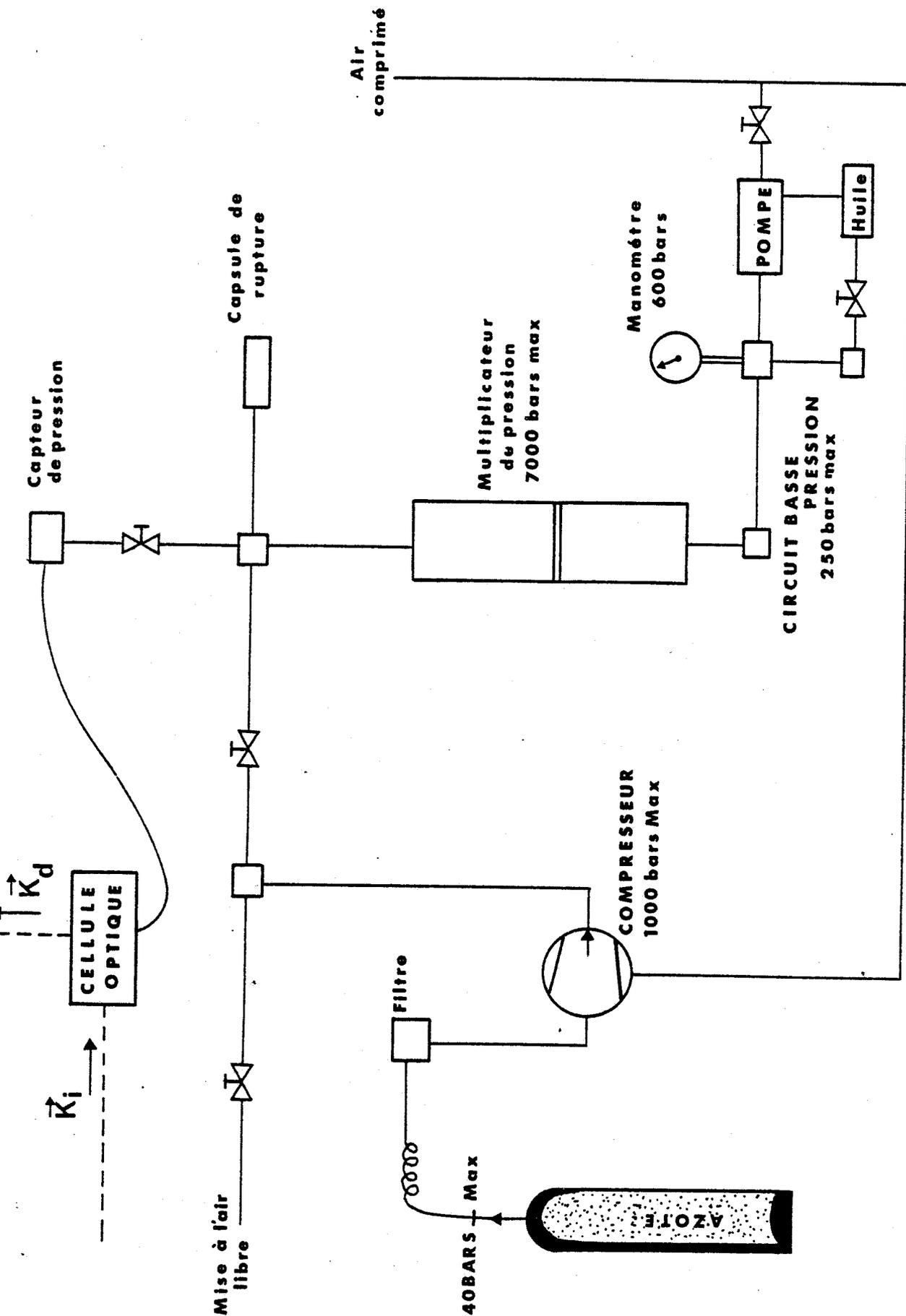


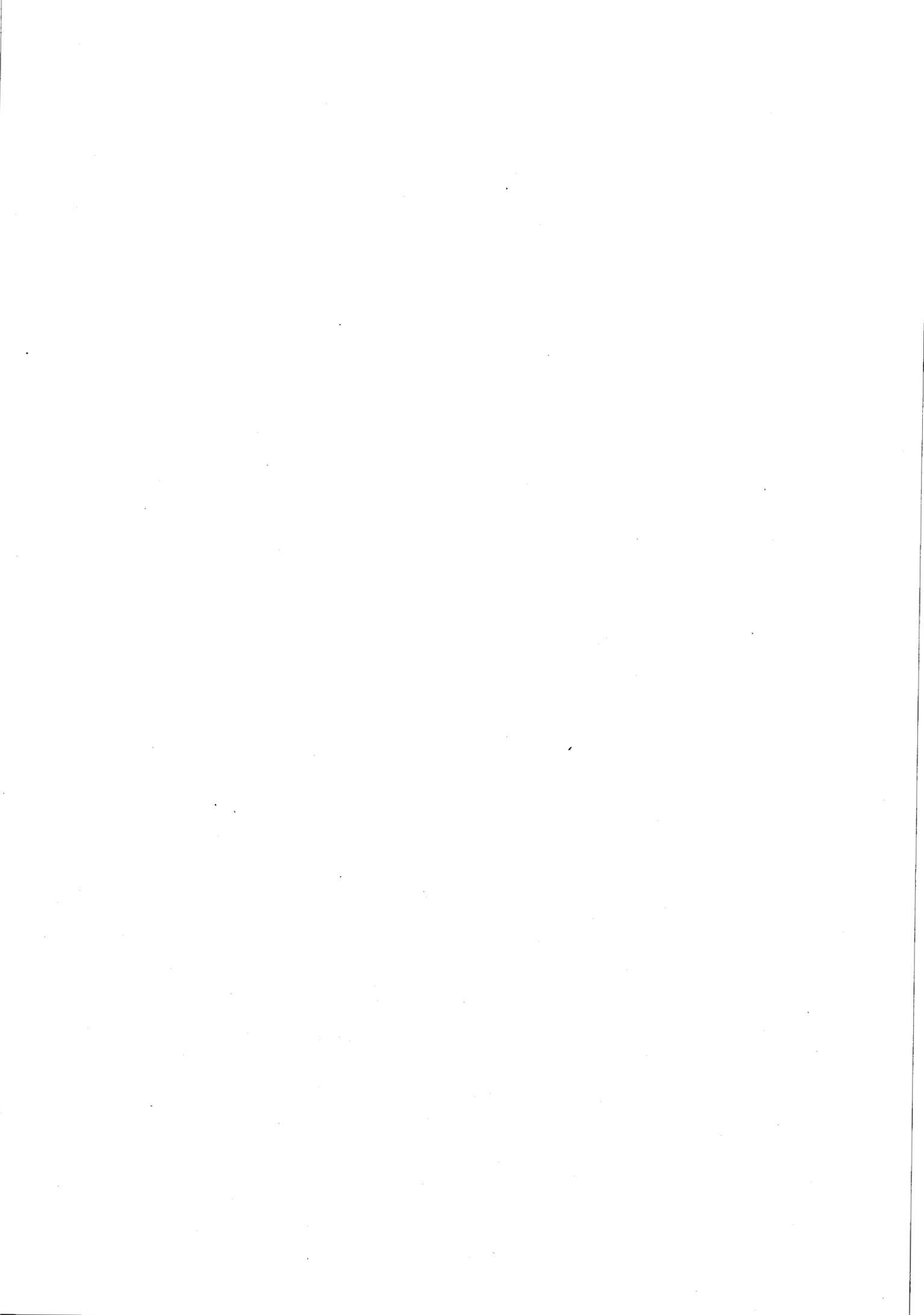
FIGURE 3.6 : Représentation schématique du montage alimentation en pression de la cellule.

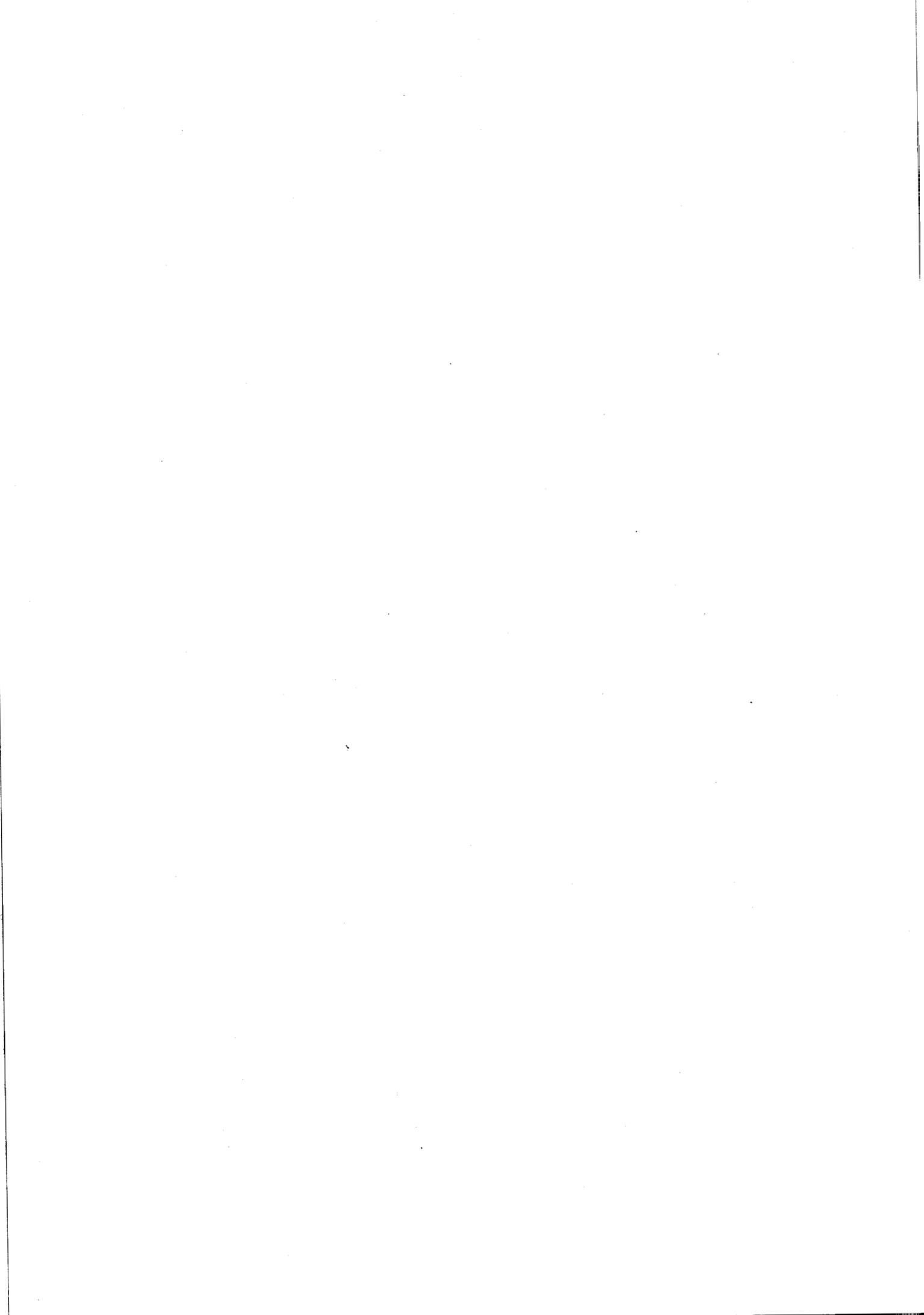
la croissance des gros cristaux est faite par abaissement progressif de la température (quelques centièmes de degrés par jour) de cette même solution saturée, la température de départ étant de l'ordre de 313°K.

Des échantillons de TMA Zn Cl₄ deutéré provenant de l'UST de Montpellier (fabriqués par évaporation à T = 313 K) ont également été utilisées dans nos expériences. Les monocristaux de TMA Zn Cl₄ sont transparents et présentent des faces naturelles aux formes géométriques polygonales, formes beaucoup plus régulières dans le produit deutéré que dans le composé hydrogéné. Généralement, ces faces sont perpendiculaires entre elles et permettent ainsi une diffusion Raman correcte. Lorsqu'il ne nous a pas été possible de trouver des faces à 90°, nous avons taillé ces cristaux à la scie à fil à dissolution. L'emploi de cette scie nous a semblé préférable à la scie à fil diamanté car les contraintes appliquées au cristal sont très faibles. A l'issue de cette coupe, un polissage sur papier filtre imprégné de solvant est nécessaire pour obtenir une face bien lisse et transparente et donner ainsi au cristal une bonne qualité optique.

3.4.2. Orientation des cristaux

Le repérage des axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} est fait à partir de diagrammes de Laue. Des clichés sont effectués pour ces trois directions. La position des axes 2 est ainsi déterminée. La dénomination de ces axes est faite par mesure du paramètre (méthode du cristal oscillant)



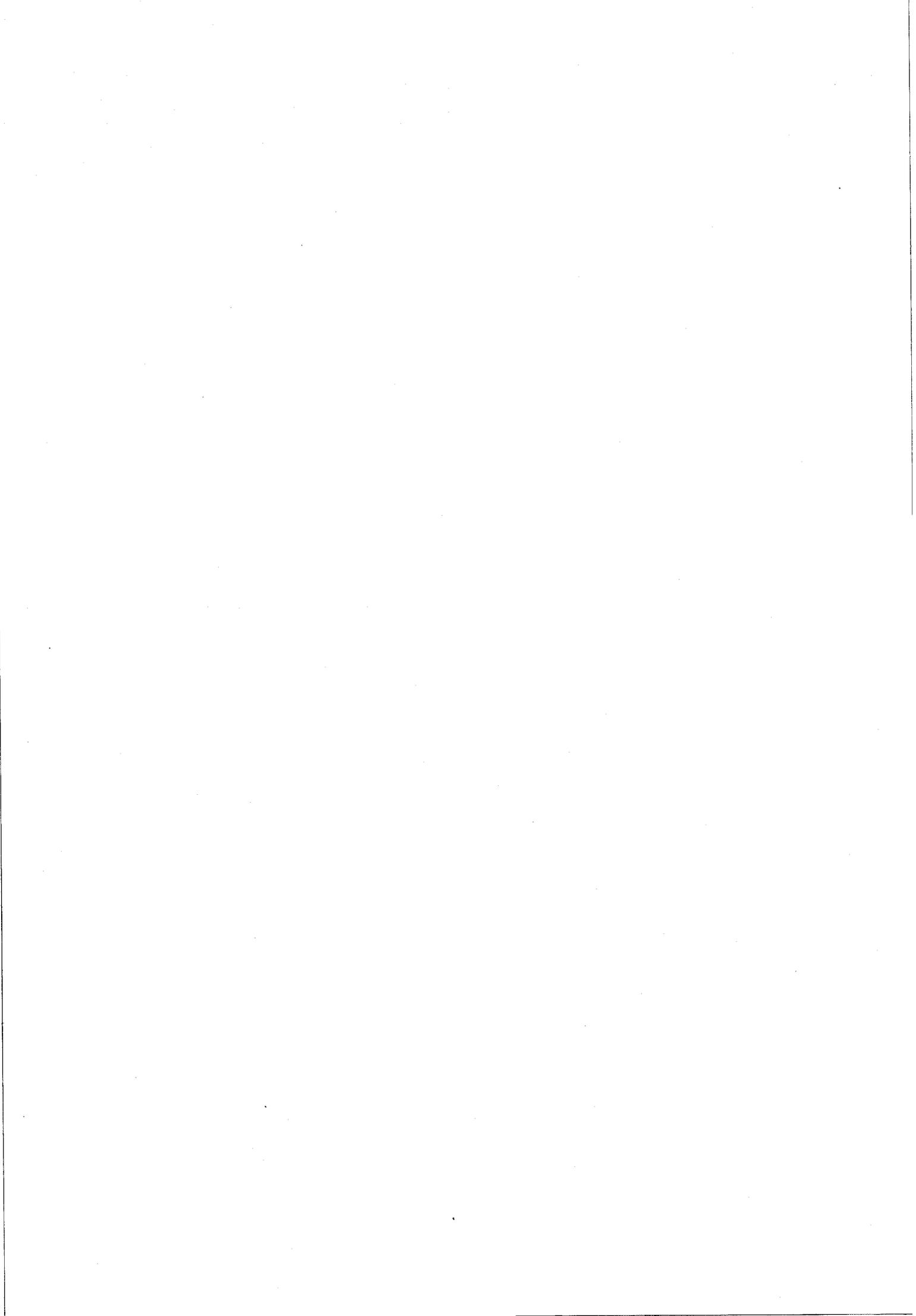


4.

LE TETRAMETHYLAMMONIUM

CHLOROZINCATE

RAPPELS EXPERIMENTAUX



Le tétraméthylammonium chlorozincate de formule $(N(CH_3)_4)_2 Zn Cl_4$ (noté TMA Zn Cl_4 ou TMATC-Zn) est un isolant de la famille A_2BX_4 possédant au moins une phase incommensurable.

Divers travaux ont été réalisés sur ce composé (structure, étude aux rayons X, mesures diélectriques ...). Dans ce chapitre, nous ne rappellerons que les principaux résultats qui nous ont été utiles par la suite.

4.1 STRUCTURE DU TMATC-Zn

La structure du TMATC-Zn a été résolue dans la phase para-électrique par Wiesner (1) TMATC-Zn appartient au groupe d'espace Pnma (D_{2h}^{16}) avec quatre molécules par maille ($Z = 4$) et les paramètres suivants :

$$a = 12.276 \text{ \AA} \quad b = 8.998 \text{ \AA} \quad c = 15.541 \text{ \AA}$$

Les quatre molécules sont contenues dans deux plans (\vec{a}, \vec{c}) à la côte $b = \frac{1}{4}$ et $b = \frac{3}{4}$, chaque plan contenant deux molécules. La figure 4.1 schématise la position des tétraèdres dans les deux plans.

Ce corps présente de nombreuses transitions de phase mises en évidence par ATD (2) ou par mesures calorimétriques (3), diffraction neutronique (4) ou des rayons X (5-6). Il faut noter que les températures de transition annoncées par ces auteurs sont légèrement différentes entre elles, l'écart étant plus important pour les basses températures que pour les températures s'étendant de zéro à l'ambiante. On peut attribuer cet écart de température au fait que les produits utilisés pour la fabrication des échantillons étaient plus ou moins purs. Lors de la transition II-III, le plan de symétrie m disparaît tandis que s'établit la phase ferroélectrique de polarisation spontanée portée par Oy . Les différentes phases et les températures de transition sont rappelées dans le tableau 1. Nous avons adopté les températures de transition données par Marion (5). Comme il ne mentionait pas les températures des transitions IV-V et V-VI, nous avons pris pour ces deux transitions celles données par Gesi (7)

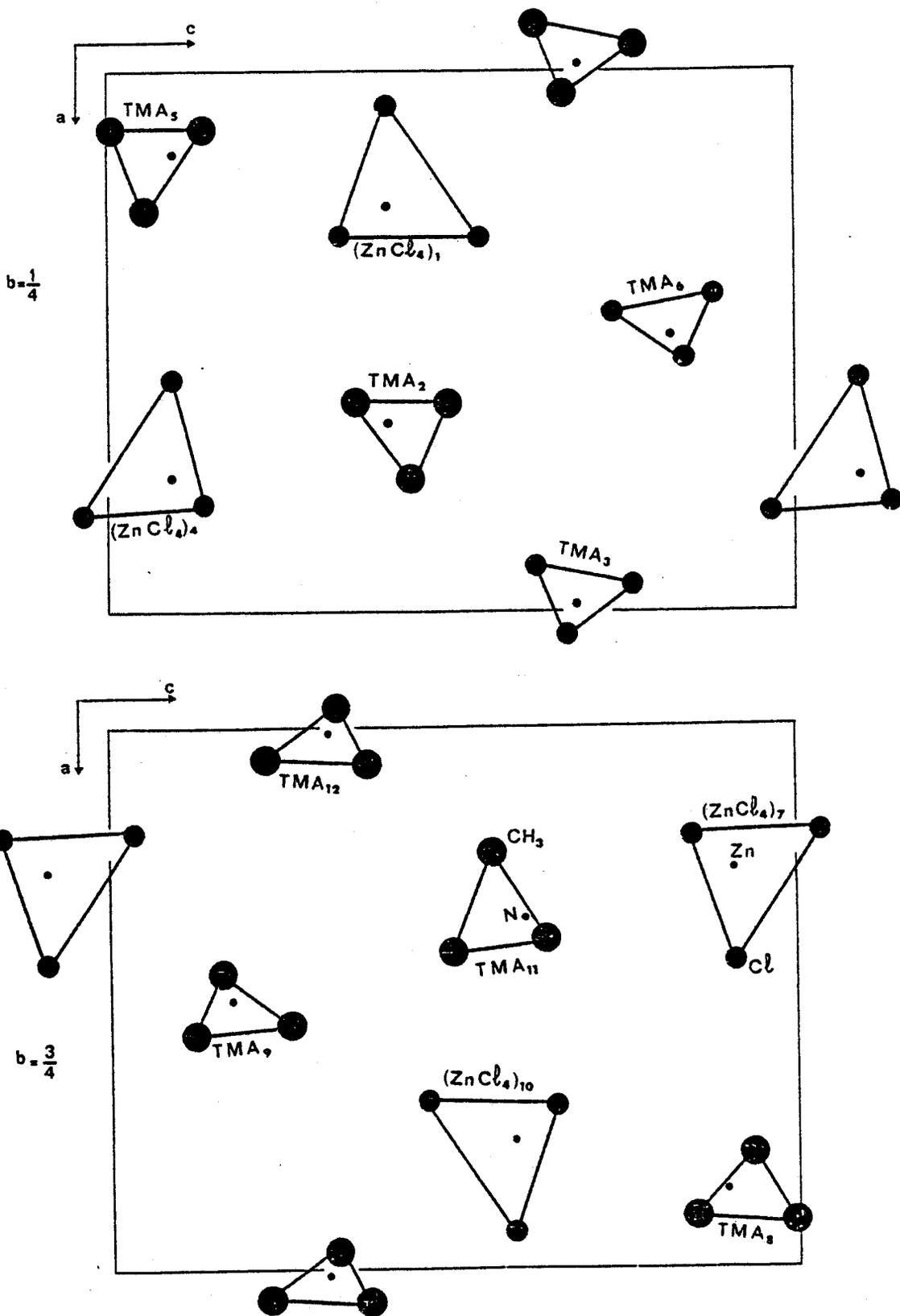


FIGURE 4.1 : Schéma de la structure de la phase P du TMAFC-Zn.
Les chiffres 1 - 12 se rapportent à l'indexation des tétraèdres, 1, 2, 3 formant la molécule 1 ...



Températures deg.K h TMATC Zn	155* 168* 276.3 ⁺ 280.5 ⁺ 296.6 ⁺					
	VI	V	IV	III	II	I
Phases						
Réseau	Orthorhombique	monoclinique ou triclinique	monoclinique	orthorhombique	incommensurable	orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P11 2 ₁ /a	P2 ₁ /n 11	Pn2 ₁ a		Pnma
Polarisation			PARA	FERRO		PARA
Vecteur d'onde			$\frac{1}{3} a^*$	$\frac{2}{5} a^*$	$\frac{2}{5}(1+\delta)a^*$	a^*
Nombre de molécules par maille (Z)			12	20		4

TABLEAU 1 : Séquence de phases du TMA Zn Cl₄ hydrogéné

* Température de transitions données par Gesi (7)

+ Température de transitions données par Marion (5)

(les températures des transitions I-II, II-III et III-IV de Gési sont celles qui sont le plus en accord avec les températures de Marion).

On constate que pour le TMAZC-Zn deutéré, la phase ferroélectrique III (7,8) n'existe pas sous la pression atmosphérique normale. Dans le produit deutéré, les températures de transition sont légèrement différentes de celles du produit hydrogéné. Nous avons travaillé sur des échantillons provenant de Lille (T de fabrication = 298 K) et de Montpellier (T de fabrication = 313 K). Il est à noter la présence d'une surstructure 2 supplémentaire dans le composé provenant de Montpellier par rapport à celui de Lille. Les séquences de phase et les points de blocage sont récapitulés dans le tableau II. Les températures de transition adoptées sont celles données par Marion et Coll (9).

4.2 ETUDE EN DIFFRACTION X

L'étude du TMA Zn Cl₄ hydrogéné aux rayons X a été faite par Marion (5). Il s'est intéressé aux satellites de la réflexion (0 2 0) les plus intenses. L'évolution en température de la position et l'intensité de ces satellites ont été suivies à travers la phase II (incommensurable) et III (ferroélectrique). Les raies satellites sont caractérisées par un vecteur d'onde $q_{\delta} = (1+\delta)\frac{2a^*}{5}$ où δ est dépendant de la température. La variation de la modulation est représentée figure 4.2

A la température $T_i = 296.6$ K de la transition du second ordre, δ vaut 0.05. Puis δ décroît de façon monotone tandis que la température diminue et tend vers zéro à la température T_c de la transition vers la phase ferroélectrique. La transition de blocage sur la valeur commensurable 0.4 intervient vers 280.5 K. La phase ferroélectrique III est donc commensurable de surstructure 5 et s'étend jusqu'à $T_n = 276.3$ K. Alors apparaît la phase IV de surstructure 3 par rapport à la phase prototype I. Au passage des transitions du premier ordre II-III et III-IV, δ présente un hystérésis.

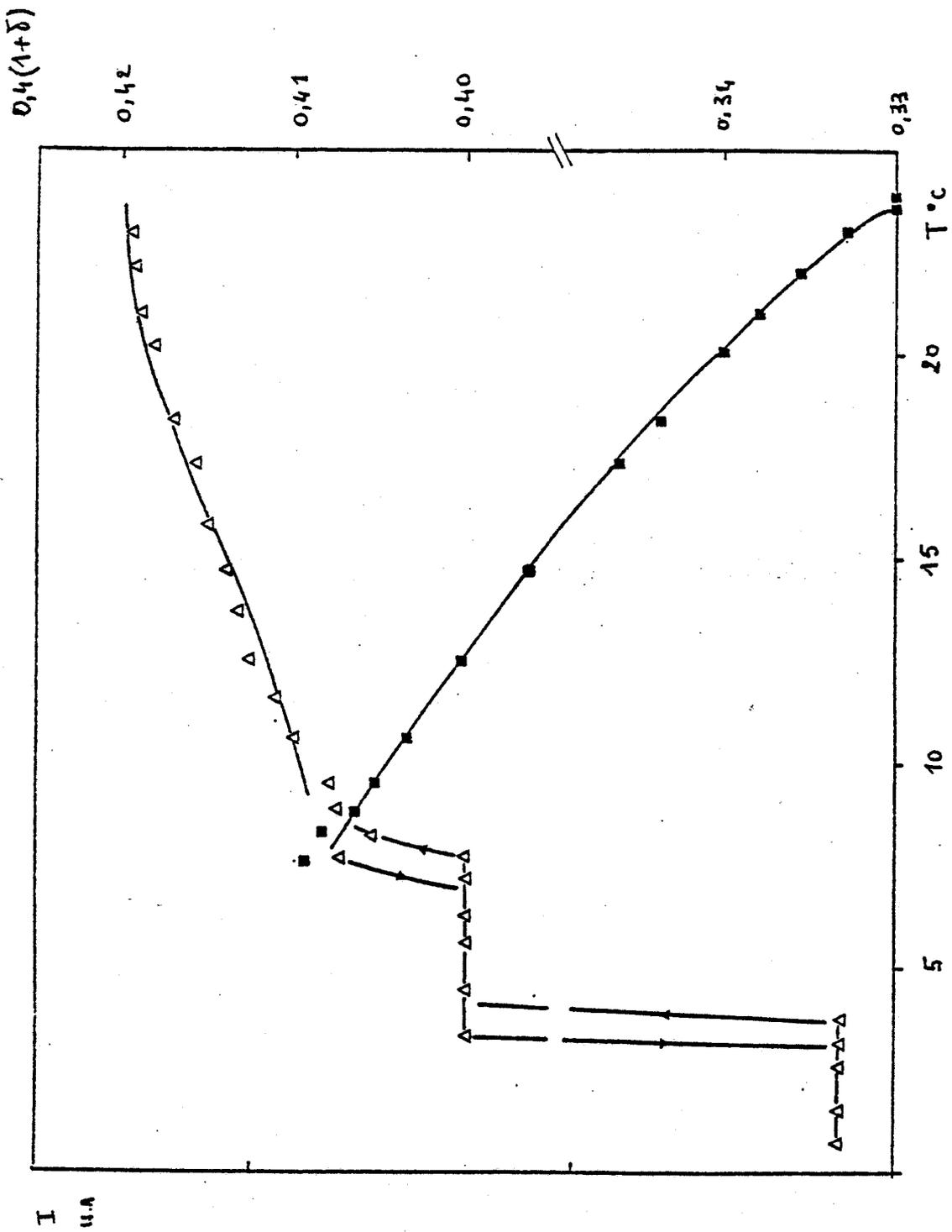


FIGURE 4.2 : Variation du vecteur d'onde de la modulation du h-TMATC-Zn (d'après Marion (5))

Températures d-TMATIC Zn Montpellier (deg.K)	271.6		277.5	279.5	~298.
			T_n	T_c	T_i
Phase	IV		III	II	I
Vecteur d'onde	$\frac{1}{3} a^*$	$\frac{1}{2} a^*$	$\frac{3}{7} a^*$	$\frac{3}{7}(1+\delta) a^*$ incom.	a^*
Températures d-TMATIC Zn Lille (deg.K)	274.5		284	~298.6	
			T_n	T_c	T_i
Vecteur d'onde	$\frac{1}{3} a^*$		$\frac{3}{7} a^*$	$\frac{3}{7}(1+\delta) a^*$ incom.	a^*

*TABLEAU II : Températures de transition du TMATIC Zn Cl₄ deutéré,
échantillons provenant de Lille et Montpellier.*

Les intensités des raies satellites ($\delta 2 0$) varient continuellement à la transition T_i . Dans la phase incommensurable, les intensités intégrées des satellites suivent la loi : $I_{\text{sat}} \propto (T_i - T)^{2\beta}$ avec $2\beta = 0.76$. Cette valeur est intermédiaire entre la valeur $2\beta = 0.8 \pm 0.1$ obtenue pour $K_2 \text{SeO}_4$ et $2\beta = 0.62$ pour $\text{Rb}_2 \text{ZnCl}_4$.

De manière analogue, le TMA ZnCl_4 deutéré (échantillon provenant de Lille) a été étudié aux Rayons X par Marion (10). Les raies satellites sont caractérisées par un vecteur d'onde $q_\delta = (1+\delta)\frac{3a^*}{7}$. La variation de la modulation, en unités réduites, est représentée figure 4.3, courbe 2. A T_i , q_δ est voisin de $3/7 a^*$ puis il descend à la valeur $0.423 a^*$, palier qui dure jusqu'à 284 K. A cette température, q_δ saute à la valeur $3/7 a^*$ qu'il garde jusqu'à 274.5 K puis chute à $1/3 a^*$. On peut remarquer que la variation obtenue par Marion est semblable à celle obtenue par Gesi (11) (figure 4.3, courbe 3) sur le TMA ZnCl_4 deutéré par diffusion des neutrons.

4.3 ETUDE PAR DIFFUSION NEUTRONIQUE

Ces travaux ont été réalisés par Marion et Coll. (9) sur le produit deutéré provenant de Montpellier. La variation du vecteur d'onde de la modulation ainsi que la dépendance en température de l'intensité des satellites ont été mesurées. Toutes ces mesures ont été réalisées dans le plan $(0 1 0)$ et la plupart d'entre elles par balayage symétrique le long des directions $[\xi 0 2]$ et $[-\xi 0 2]$. La variation de la modulation en unités réduites avec la température est représentée figure 4.3 courbe 1.

4.4 ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION

L'effet de la pression hydrostatique sur la stabilité des différentes phases du TMA ZnCl_4 deutéré et hydrogéné a été abordé par différents auteurs (12-13-14).

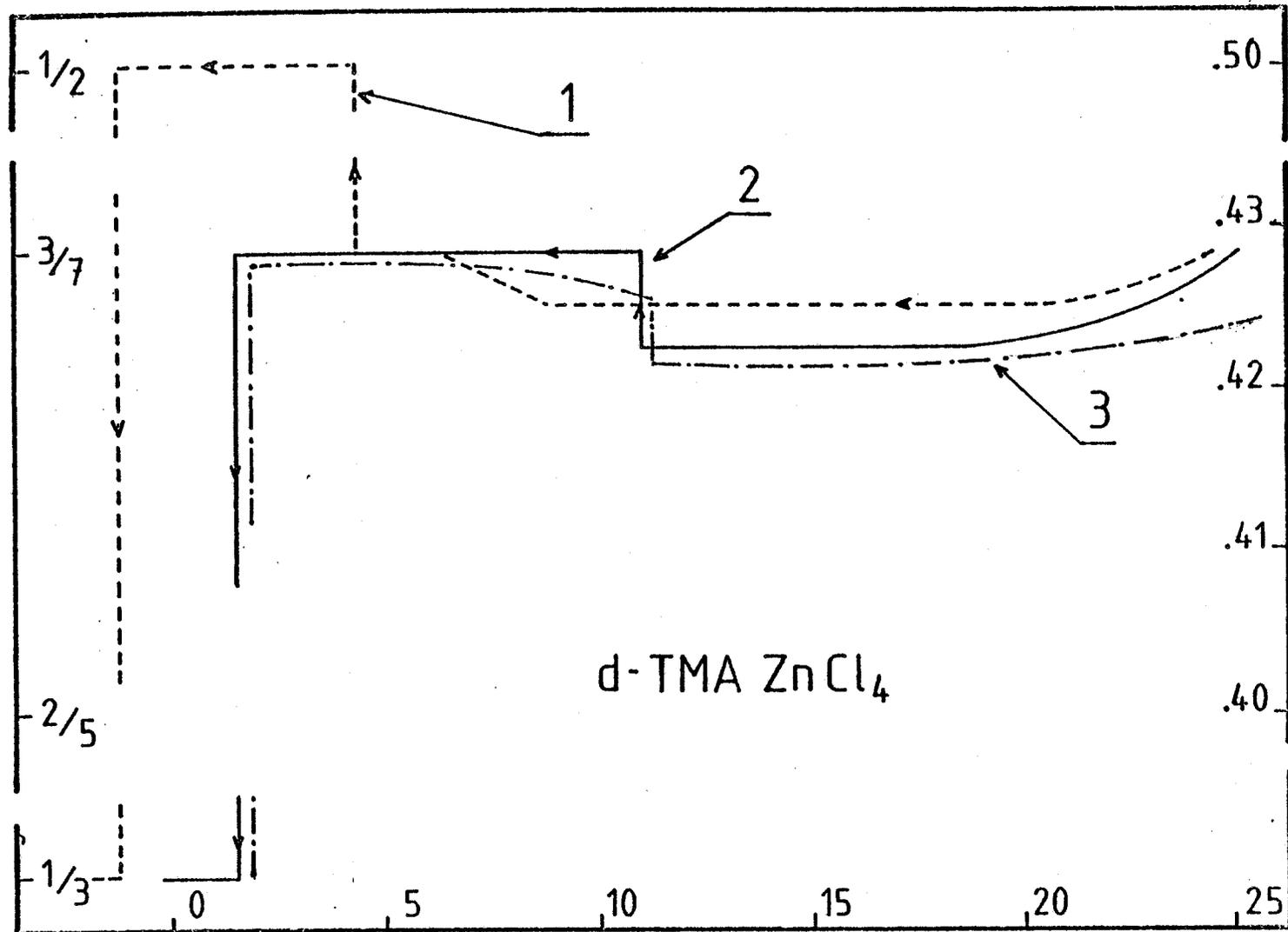


FIGURE 4.3 : Variation de la modulation en fonction de la température dans le d-TMATC-Zn (d'après Mation et col.(14))

courbe 1. d-TMATC-Zn Montpellier - Etude aux neutrons (7)

courbe 2. d-TMATC-Zn Lille - Etude aux rayons X (8)

courbe 3. d-TMATC-Zn courbe obtenue par K.Gési par diffusion neutronique (11)

Dans le produit hydrogéné, le diagramme a été établi par mesures de constante diélectrique (12). La phase ferroélectrique III disparaît à environ 1150 bars et une nouvelle phase VII est induite par les pressions au-dessus de 400 bars. Le diagramme de phase dans le plan P.T est représenté figure 4.4

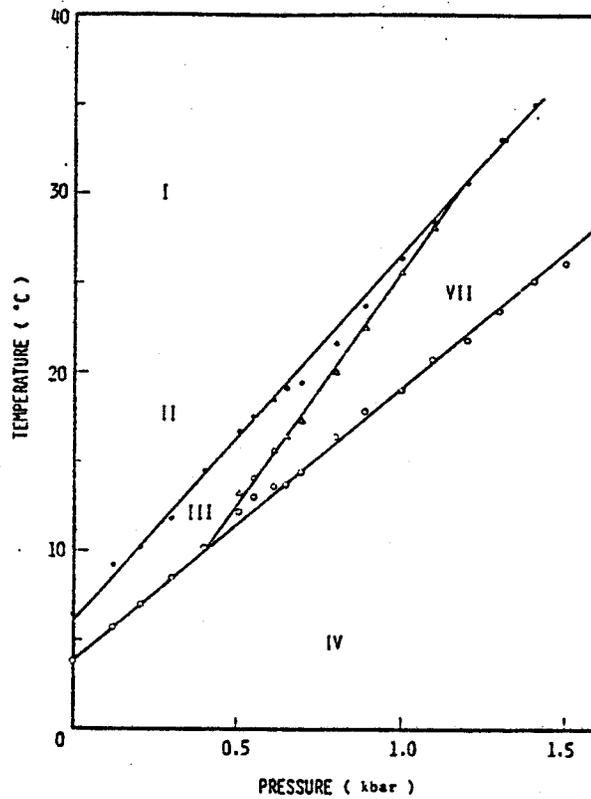


FIGURE 4.4 : Diagramme de phase dans le plan P.T. du TMATC-Zn hydrogéné.

Le diagramme de phase (P,T) du tétraméthylammonium tétrachlorozincate deutéré a été obtenu (14) par mesure du vecteur d'onde de la modulation $\vec{q} = (q, 0, 0)$ en fonction de la pression dans le domaine 0 à 1.8 Kbars et de la température dans le domaine 268 à 308 K. Ce diagramme est représenté figure 4.5.

A pression normale, on n'observe pas de phase ferroélectrique et la variation avec la température du vecteur d'onde de la modulation est simplement dépendante de l'échantillon considéré comme le montre la figure 4.3. Après un parcours plat qui quelquefois apparaît être quasi-commensurable, le vecteur d'onde se bloque sur la valeur commensurable $3/7 a^*$. En descendant en température, la phase suivante qui apparaît est dépendante du spécimen. Généralement, q_δ saute à la valeur $1/3 a^*$ mais pour certains échantillons, on trouve une phase supplémentaire $q_\delta = 1/2 a^*$ qui se situe entre les phases commensurables $3/7$ et $1/3$. Il a été suggéré (15) que cette surstructure 2 pourrait être due à une pression uniaxiale locale induite par exemple par des impuretés. Lorsqu'on augmente la pression, la phase ferroélectrique de surstructure 5 est retrouvée entre 300 et 1300 bars.

Ce diagramme constitue une illustration de l'escalier du diable représenté figure 4.6. Cet escalier présente différentes marches commensurables $q = \frac{1}{2}, \frac{3}{7}, \frac{2}{5}, \frac{1}{3}$. Aux faibles pressions et basses températures, l'escalier du diable est complet avec par exemple la séquence .424, .4 et .333. A titre d'exemple, nous voyons que si on se place à 20°C et qu'on se déplace en pression, on va rencontrer successivement la phase $1/3$ puis une phase incommensurable étroite, une phase $2/5$ et enfin une phase incommensurable.

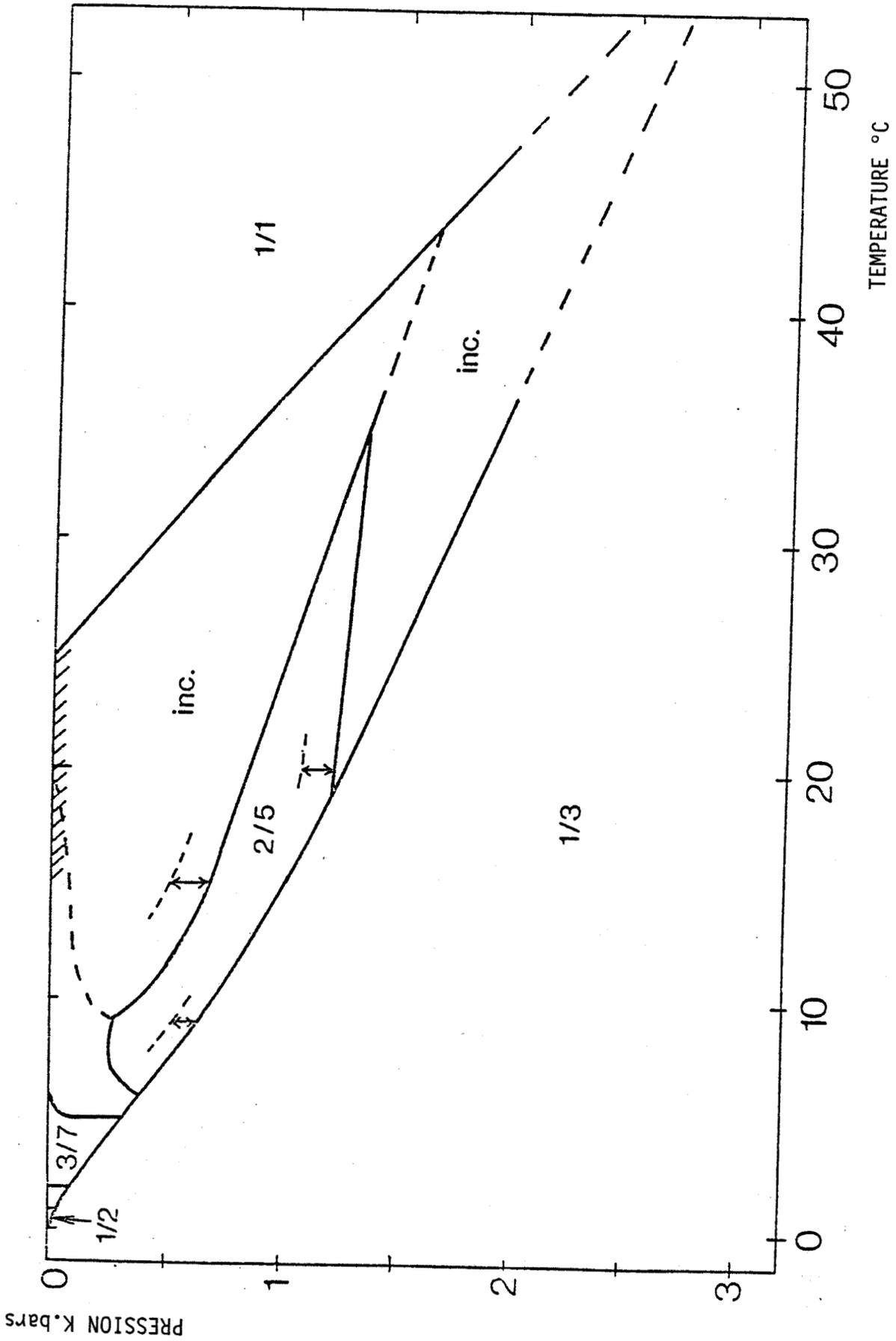


FIGURE 4.5 : Diagramme de phase dans le plan P.T. du TMATC-Zn deutéré (d'après Marion et col. (14))

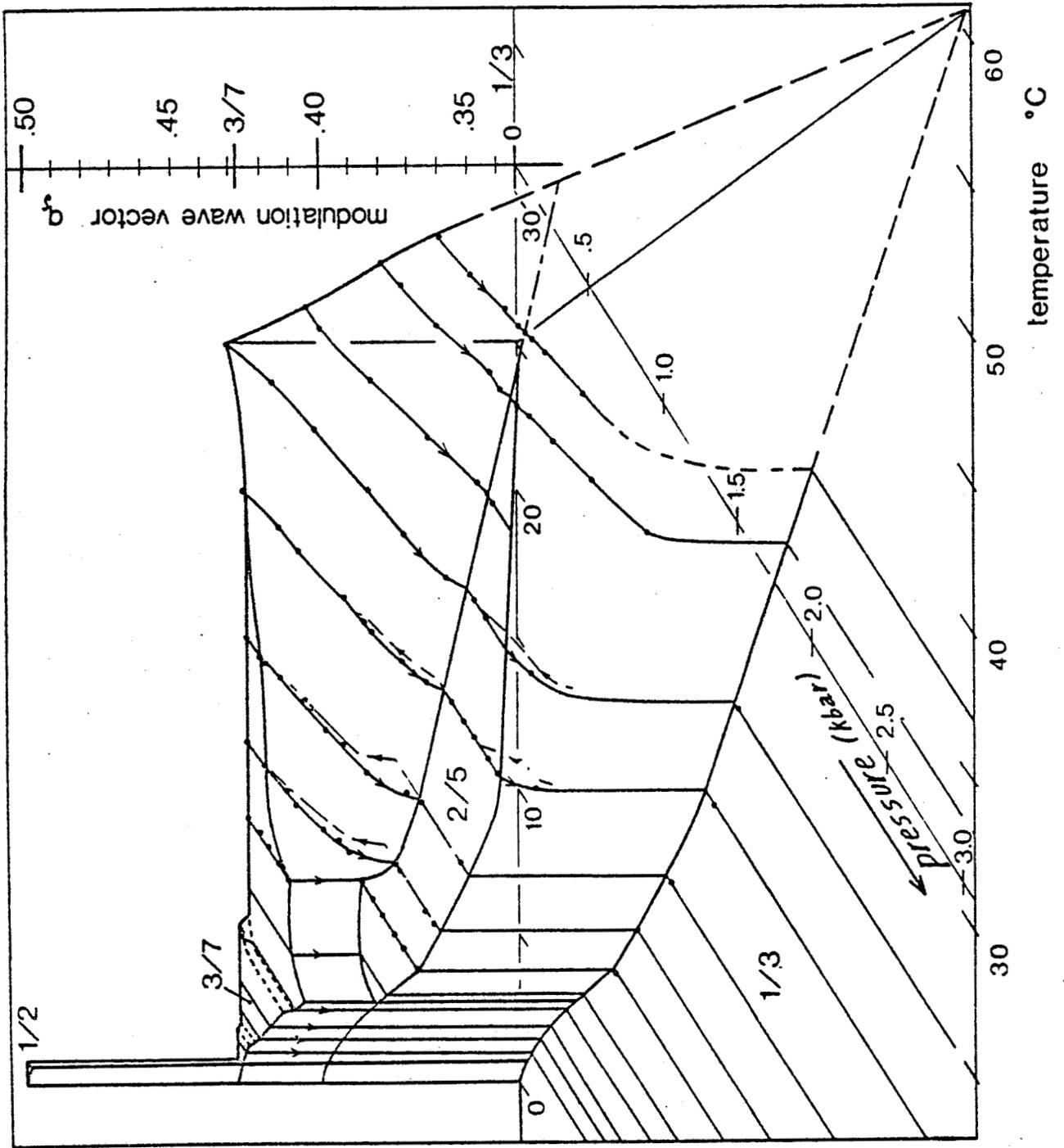
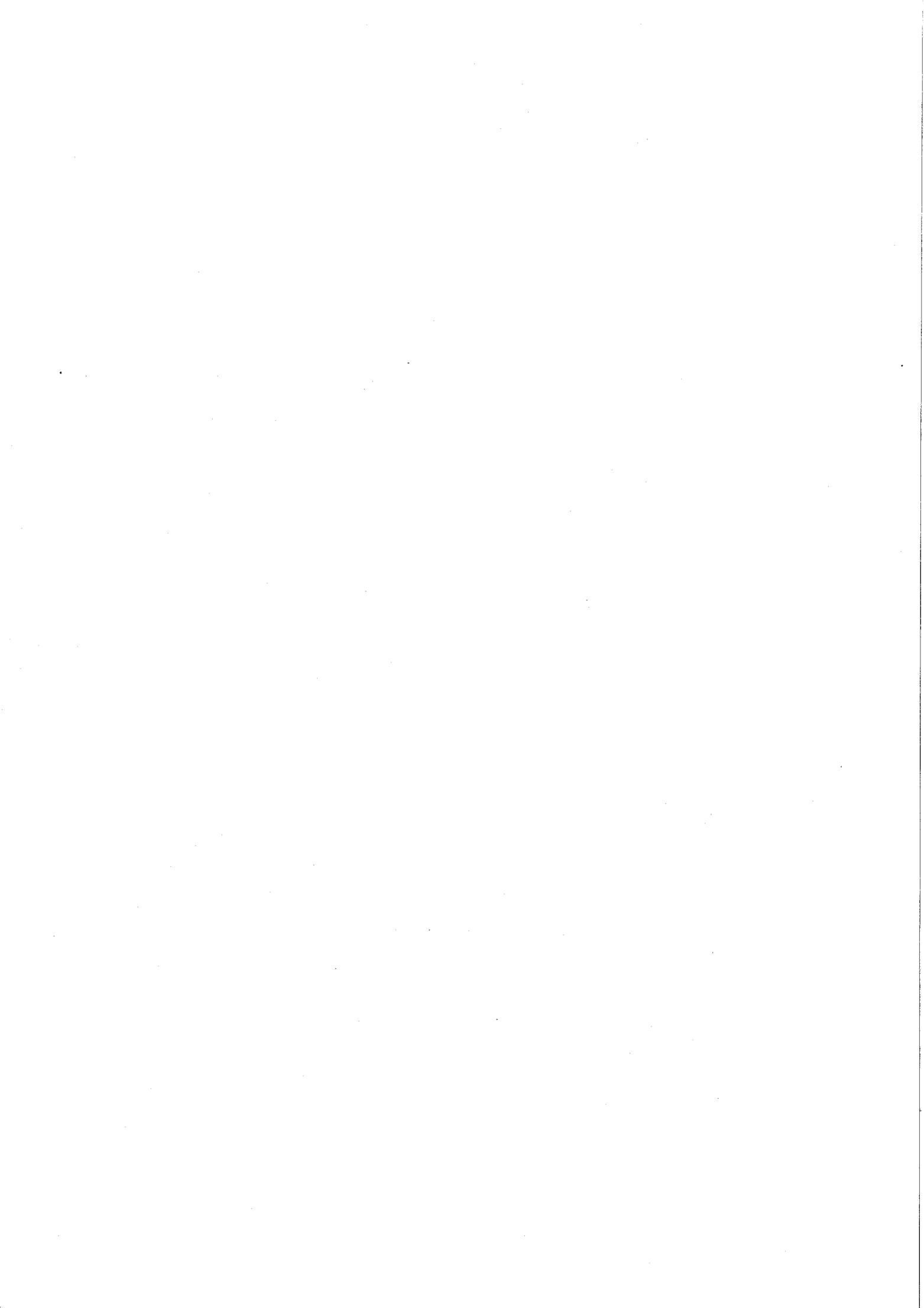


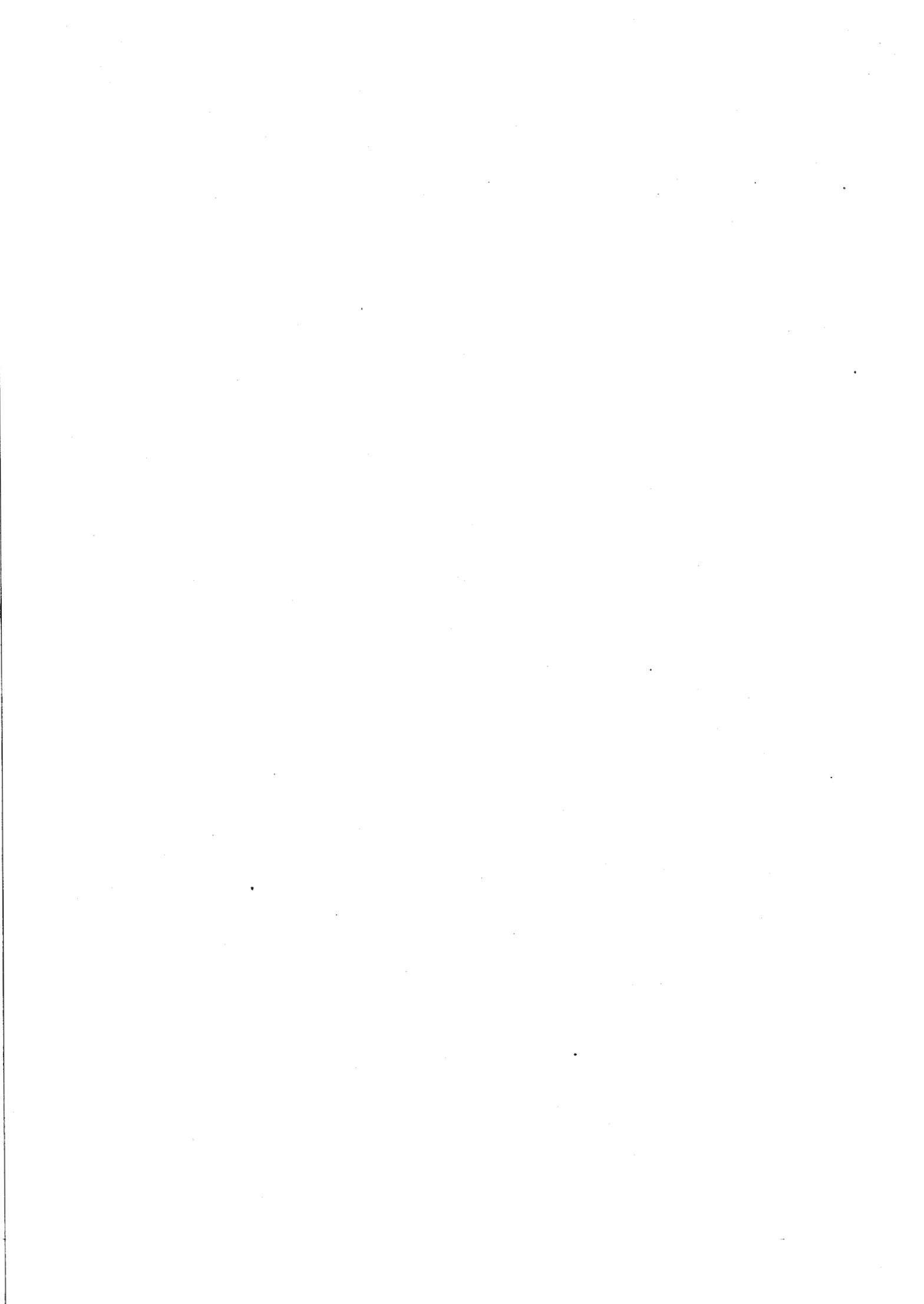
FIGURE 4.6 : Escalier du diable pour le d-TMTC-Zn (d'après Marion et col. (14)).

Bibliographie

1. J.R. WIESNER, R.C. SRISTAVA, C.H.L. KENNARD, M. VAIRA,
E.C. LINGAFELTER
Acta Crystallogr. 23, 565 (1967).
2. S. SAWADA, Y. SHIROISHI, A. YAMAMOTO, M. TAKASHIGE and M. MATSUO
Phys.Lett. 67A, 56 (1978).
3. I. RUIZ LARREA, A. LOPEZ and M.J. TELLO
J.Phys. C14, 3171 (1981).
4. K. GESI and M. LIZUMI
J.Phys.Soc. Japan 48, 337 (1980).
5. G. MARION
J.Physique 42, 469 (1981)
6. M. MASHIYAMA and S. TANISAKI
Phys.Lett. 76A, 347 (1980).
7. K. GESI
J.Phys.Soc. Japan 51, 2532 (1982).
8. K. GESI
J.Phys.Soc. Japan 51, 2051 (1982).
9. G. MARION, R. ALMAIRAC, J. LEFEBVRE and M. RIBET
J.Phys. C14, 3177 (1981).
10. G. MARION
Communication privée
11. M. LIZUMI and K. GESI
A publier dans Physica

12. H. SHIMIZU, A. OGURI, N. ABE, N. YASUDA, S. FUJIMOTO,
S. SAWADA, Y. SHIROISHI, M. TAKASHIGE
Solid State Comm. 29, 125 (1979).
13. K. GESI
J.Phys.Soc. Japan 51, 1043 (1982).
14. G. MARION, R. ALMAIRAC, M. RIBET, V. STEIGENBERGER and C. VETTIER
J.Physique 45, 929 (1984).
15. H. MASHIYAMA, S. TANISAKI and K. GESI
J.phys.Soc. Japan 50, 1415 (1981).





5. ETUDE DU TMA $ZnCl_4$

RESULTATS EXPERIMENTAUX



Nous décomposerons ce chapitre en trois parties. La première sera consacrée à l'étude par la théorie des groupes du nombre de raies et de leur symétrie dans les différentes phases. Dans la deuxième partie, nous exposerons les résultats obtenus par l'étude en fonction de la température et à pression atmosphérique normale. La troisième partie sera réservée à l'étude en fonction de la pression.

5.1 ETUDE THEORIQUE

5.1.1. Considérations de symétrie

Dans la théorie de diffusion Raman du premier ordre, un seul phonon est mis en jeu. cette théorie fait apparaître au cours du processus de la diffusion deux types de règles de conservation qui sont :

— conservation de l'énergie

$$\nu_i = \nu_d \pm \nu_j(\vec{q})$$

ν_i : fréquence de la lumière incidente

ν_d : fréquence de la lumière diffusée

ν_j : fréquence du phonon j intervenant dans la diffusion

— conservation de l'impulsion

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}$$

\vec{k}_i : vecteur d'onde de la lumière incidente

\vec{k}_d : vecteur d'onde de la lumière diffusée

\vec{q} : vecteur d'onde du phonon intervenant dans la diffusion

La fréquence ν_j du phonon j intervenant dans la diffusion est très petite devant la fréquence ν_i de la lumière incidente.

On peut donc dire que $\nu_i \neq \nu_d$ et que $\vec{k}_i \neq \vec{k}_d$ soit $|\vec{q}| = 2 |\vec{k}_i| \sin \frac{\theta}{2}$

Sachant que \vec{k}_i est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} , on voit que pour une diffusion à 90° , $|\vec{q}| \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. La dimension de la première zone de Brillouin étant de 10^8 cm^{-1} , on peut en première approximation dire que les phonons intervenant dans un processus de diffusion Raman du premier ordre sont des phonons du centre de la zone de Brillouin donc $\vec{q} = 0$.

Dans ce cas, le groupe du vecteur d'onde est isomorphe au groupe ponctuel G du cristal. On peut alors dénombrer les vibrations externes du cristal et classer ces vibrations par rapport aux représentations irréductibles du groupe ponctuel par application de la formule :

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R (\chi^i(R))^* \chi(R) \quad (1)$$

g : ordre du groupe ponctuel

R : opération du groupe ponctuel isomorphe

$\chi^i(R)$: caractère associé à l'opération R dans la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$

$\chi(R)$: caractère associé à l'opération R dans la représentation qui caractérise les vibrations.

Le caractère $\chi(R)$ est donné par les relations suivantes :

$$\chi_R^{\text{TRANS}} = U_R (\pm 1 + 2 \cos \theta) \quad (2)$$

$$\chi_R^{\text{ROT}} = U_R (1 \pm 2 \cos \theta) \quad (3)$$

dans lesquelles U_R représente le nombre de position j dans une maille primitive quelconque qui restent des positions j sous l'effet de l'opération $(R, \vec{\tau}_R)$

5.1.2. Dénombrement et symétrie des vibrations

a - Phase paraélectrique

La phase paraélectrique haute température de réseau orthorhombique et de groupe spatial Pnma possède 4 molécules par maille

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x



C_{2v}	E	C_2^y	σ_x	σ_z	
A_1	1	1	1	1	T_y
A_2	1	1	-1	-1	R_y
B_1	1	-1	-1	1	T_x, R_z
B_2	1	-1	1	-1	T_z, R_x

SYSTEME ORTHORHOMBIQUE

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	T_z
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y

SYSTEME MONOCLINIQUE

TABLEAU 5.1 : Représentation irréductible des groupes ponctuels considérés

élémentaire. Parmi les opérations de ce groupe, seuls l'identité E et le plan σ perpendiculaire à l'axe y vont laisser invariant les tétraèdres ou atomes (figure 5.1) (conformément aux conventions habituelles, x, y, z sont suivant $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$)

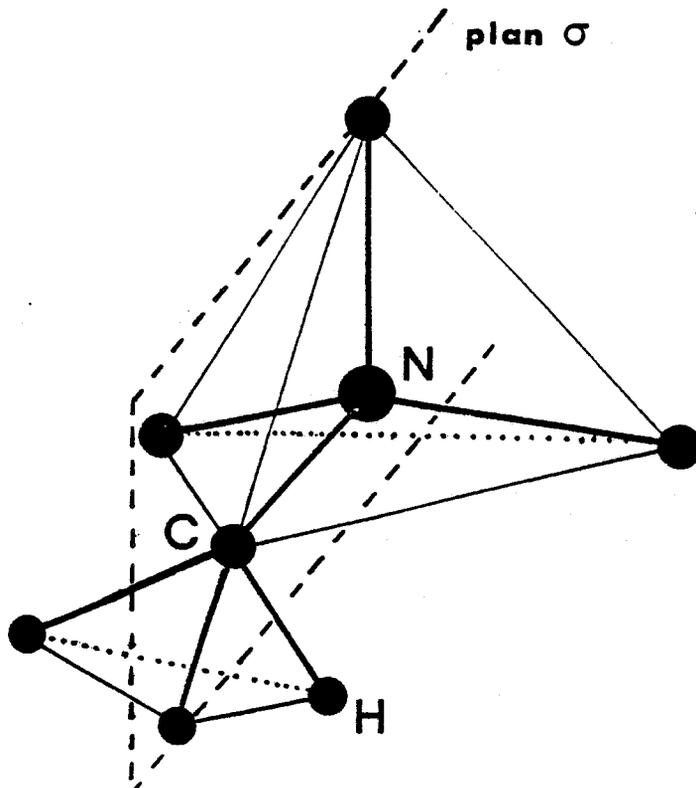


FIGURE 5.1

Le plan σ_y va donc laisser invariant les trois tétraèdres d'une molécule. Par application de la formule V.1 et en considérant les caractères des représentations irréductibles de D_{2h} (mmm) (tableau 5.1), les 36 modes de vibrations externes actifs en Raman vont se classer en $9 A_g + 9 B_{1g} + 9 B_{2g} + 9 B_{3g}$.

Des expériences de diffusion incohérentes non encore totalement exploitées montrent que le mouvement des tétraèdres est rapide et que une première approximation nous permet de les considérer comme sphériques. Par conséquence, nous allons considérer les tétraèdres de TMA comme des boules centrées sur les atomes d'azote. Cette hypothèse simplificatrice permet en outre de comparer les résultats directement à ceux obtenus pour $K_2 Se O_4$, $Rb_2 Zn Cl_4 \dots$

Les modes externes se réduisent à :

$$7 A_g + 5 B_{1g} + 7 B_{2g} + 5 B_{3g}$$

Considérons les vecteurs adaptés à la symétrie pour le centre de zone Γ en utilisant la technique de l'opérateur projection.

Les éléments du groupe spatial Pnma du TMA $Zn Cl_4$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} & (E/O) , (C_2^x / \frac{a}{2} \frac{b}{2} \frac{c}{2}) , (\sigma_x / \frac{a}{2} \frac{b}{2} \frac{c}{2}) \\ & (C_2^y / 0 \frac{b}{2} 0) , (\sigma_y / 0 \frac{b}{2} 0) , (C_2^z / \frac{a}{2} 0 \frac{c}{2}) \\ & (\sigma_z / \frac{a}{2} 0 \frac{c}{2}) , (I / 0) \end{aligned}$$

La maille élémentaire contient 12 tétraèdres disposés suivant 2 plans $b = \frac{1}{4}$ et $b = \frac{3}{4}$ (figure 5.2).

Appelons 1, 2, 3 le tétraèdre $Zn Cl_4$ et les deux tétraèdres TMA de la molécule 1.

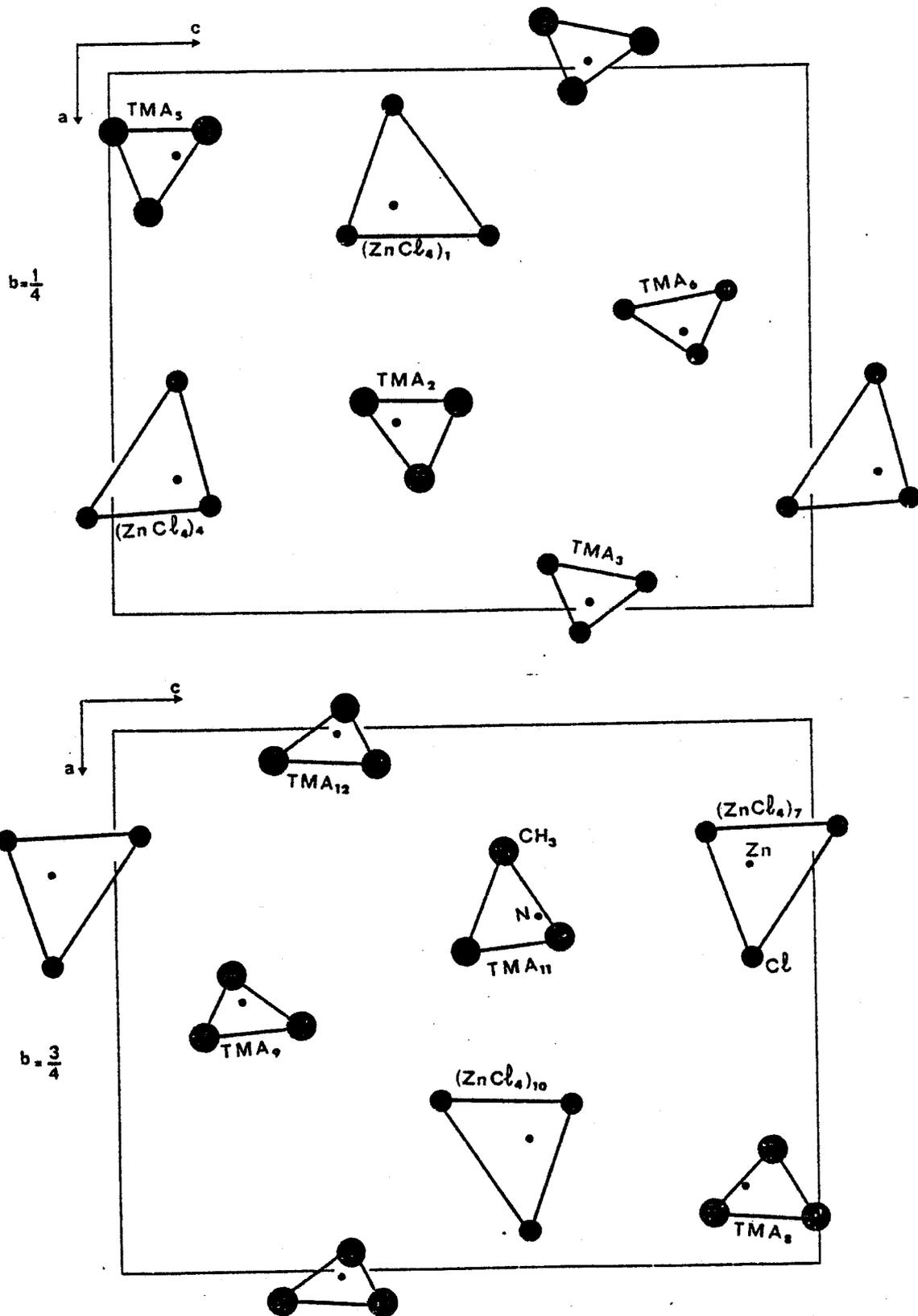


FIGURE 5.2 : Schéma de la structure de la phase P du TMATC-Zn Cl₄
 Les chiffres 1 - 12 se rapportent à l'indexation des tétraèdres.

4, 5, 6 s'en déduisent par l'application de l'opération spatiale $(C_2^x / \frac{a}{2} \frac{b}{2} \frac{c}{2})$

7, 8, 9 s'en déduisent par $(C_2^z / \frac{a}{2} 0 \frac{c}{2})$

10, 11, 12 s'en déduisent par $(C_2^y / 0 \frac{b}{2} 0)$.

Par application des différentes opérations (R, \vec{t}) , il est facile de voir comment se transforment les différents tétraèdres m de la maille. Ces transformations sont résumées dans le tableau 5.2.

Indice	E	U_x	U_y	U_z	I	σ_x	σ_y	σ_z
1	1	4	10	7	10	7	1	4
2	2	5	11	8	11	8	2	5
3	3	6	12	9	12	9	3	6
4	4	1	7	10	7	10	4	1
5	5	2	8	11	8	11	5	2
6	6	3	9	12	9	12	6	3
7	7	10	4	1	4	1	7	10
8	8	11	5	2	5	2	8	11
9	9	12	6	3	6	3	9	12
10	10	7	1	4	1	4	10	7
11	11	8	2	5	2	5	11	8
12	12	9	3	6	3	6	12	9

TABLEAU 5.2

On peut alors procéder à la construction de la série de matrices $T(\Gamma) = T(\Gamma ; R)$, R appartenant à $G_0(\Gamma)$, groupe ponctuel du vecteur d'onde.

Ces matrices de dimension 72×72 vont présenter un bloc 36×36 et un bloc 36×36 .

Chaque élément de ces matrices sera de la forme :

$$T_{\alpha\beta}^{ij} (mm' / q; R) = R_{\alpha\beta} \delta(m, F_0(m'; R))$$

$$C^i(R) \delta_{ij} \exp \left[i\vec{q} (\vec{x}(m) - R\vec{x}(m')) \right] \quad (4)$$

Les indices i et j représentent t et r qui signifient translation et rotation.

$$C^i(R) = \begin{cases} 1 & \text{pour toute opération si } i = t \\ 1 & \text{si } R \text{ est une rotation propre} \\ -1 & \text{si } R \text{ est une rotation impropre} \end{cases} \quad \text{si } i = r$$

La quantité $\delta(m, F_0(m', R))$ décrit les échanges dans les tétraèdres. C'est un symbole de Kronecker et disparaît à moins que m coïncide avec m' par application de l'opération R. Dans ce cas, il est égal à l'unité.

Ces matrices $T(\Gamma, R)$ sont représentées tableau 1 dans l'annexe.

Les représentations irréductibles de $G_0(\Gamma) = D_{2h}$ actives en diffusion Raman sont toutes de dimension 1 et sont énumérées tableau 5.3.

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x
$\Gamma_1 = A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 = B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 = B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4 = B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

TABLEAU 5.3

On construit ensuite les matrices $P(\Gamma)$ par application de :

$$P(\Gamma) = \sum_{R \in G_0(\Gamma)} \chi^*(\Gamma, R) T(\Gamma, R) \quad (5)$$

La quantité $\chi(\Gamma, R)$ est le caractère correspondant à l'élément R dans la représentation irréductible Γ .

Les différentes matrices $P(\Gamma)$ sont représentées dans l'annexe, tableaux 2 - 5.

Chaque tétraèdre m sera caractérisé par 6 degrés de liberté (3 translations et 3 rotations). Son déplacement infinitésimal par rapport à sa position d'équilibre sera désigné par un vecteur de dimension 6

$$V(m) = \begin{pmatrix} U(m) \\ \theta(m) \end{pmatrix} \quad \text{où } U(m) \text{ représente un vecteur polaire}$$

de translation du centre de gravité du tétraèdre et $\theta(m)$ un vecteur axial de rotation du tétraèdre.

La base est engendrée par 12 vecteurs représentatifs à 6 composantes.

Par application du projecteur $P(\Gamma)$ sur les vecteurs de base, on obtient ces vecteurs qui rendent compte des mouvements des différents tétraèdres dans la maille.

$$V_1 = (1 + 7 - 4 - 10) / 4$$

$$V_2 = (1 - 7 + 4 - 10) / 4$$

$$V_3 = (1 - 7 - 4 + 10) / 4$$

$$V_4 = (1 + 7 + 4 + 10) / 4$$

$$V_5 = (2 + 8 - 5 - 11) / 4$$

$$V_6 = (2 - 8 + 5 - 11) / 4$$

$$V_7 = (2 - 8 - 5 + 11) / 4$$

$$V_8 = (2 + 8 + 5 + 11) / 4$$

$$V_9 = (3 + 9 - 6 - 12) / 4$$

$$V_{10} = (3 - 9 + 6 - 12) / 4$$

$$V_{11} = (3 - 9 - 6 + 12) / 4$$

$$V_{12} = (3 + 9 + 6 + 12) / 4$$

Le tableau 5.4 donne le classement des coordonnées adaptées à la symétrie selon les différents modes.

Ce tableau se lit de la manière suivante : l'un des modes $A_g (\Delta)$ de translation suivant x correspond à un vecteur V_2 donc à un déplacement des tétraèdres 1 et 4 suivant x et des tétraèdres 7 et 10 suivant -x.

Le dénombrement des raies internes se fait par un chemin analogue. Sachant que le plan σ_y laisse 13 atomes inchangés par molécule, les modes purement internes (externes déduits) actifs en diffusion Raman se classent en :

$$56 A_g + 43 B_{1g} + 56 B_{2g} + 43 B_{3g}$$

b - Phase incommensurable

La phase incommensurable est caractérisée par un vecteur de modulation $\vec{q} = \gamma \vec{a}^*$ et une amplitude de modulation le long de l'axe $\vec{b} (\vec{c} = \vec{b} \sqrt{3})$.

La phase normale N a comme groupe spatial Pnma avec $Z = 4$. Sa symétrie est celle du cristal de base de la phase I. Le réseau réciproque de base Λ^* de dimension 3 a pour vecteurs de base (dans R_3) \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* .

Les raies satellites qui apparaissent dans la phase incommensurable peuvent être considérées comme des projections sur l'espace R_3 à 3 dimensions de raies commensurables d'un réseau réciproque à 4 dimensions (Σ^*). On suppose que la projection se fait perpendiculairement à R_3 donc 3 vecteurs de base du réseau réciproque sont dans R_3 .

	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	V ₉	V ₁₀	V ₁₁	V ₁₂
$\left. \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \right\} T$	*	▲	*	*	▲	*	▲	*	*	▲	*	
	★	●		★	★	●			★	●		
	▲		*	▲	▲		*		▲		*	
$\left. \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \right\} L$	●		●	★			●	★			●	★
	▲		▲	*			▲	*			▲	*
	★		★	●			★	●			★	●

librations
des
TMA

▲ mode A_g ● mode B_{1g} * mode B_{2g} ★ mode B_{3g}

TABLEAU 5.4 : Classement des coordonnées adaptées selon les divers modes



Par exemple, on prend pour R_3 un réseau à une dimension. La figure 5.3 illustre alors très bien ces considérations.

Les vecteurs de base du réseau réciproque Σ^* sont donc :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= \vec{a}_1^* & , & & \vec{a}_2^* &= \vec{a}_2^* \\ \vec{a}_3^* &= \vec{a}_3^* & , & & \vec{a}_4^* &= \vec{a}_4^* + \vec{b}_1^* \end{aligned}$$

où \vec{b}_1^* est perpendiculaire à R_3 .

Compte tenu de la modulation, $\vec{q} = \vec{a}_4^*$ peut se réécrire sous la forme $\vec{a}_4^* = \gamma \vec{a}_1^* + \vec{b}_1^*$.

Le réseau (Σ) du supergroupe d'espace de dimension 4 (1) a donc pour vecteurs de base :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \vec{a}_1 - \gamma \vec{b}_1 = \vec{a} - \Delta \vec{a} & (\Delta \vec{a} = \gamma \vec{b}_1) \\ \vec{a}_2 &= \vec{a}_2 = \vec{b} \\ \vec{a}_3 &= \vec{a}_3 = \vec{c} \\ \vec{a}_4 &= \vec{b}_1 \end{aligned}$$

Par rapport aux vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , \vec{b}_1 , ces vecteurs ont la forme suivante :

$$(1,0,0,-\gamma) ; (0,1,0,0) ; (0,0,1,0) ; (0,0,0,1)$$

Les éléments du supergroupe spatial sont des paires de transformation euclidiennes (g_E, g_I). $g_E = (R_E, V_E)$ est une transformation qui agit sur l'espace tridimensionnel externe ou espace de position, qui correspond au groupe spatial de base. $g_I = (R_I, V_I)$ est une transformation qui se rapporte à l'espace interne ici de dimension 1.

Les paires (R_E, R_I) forment un groupe ponctuel à 4 dimensions.

Les opérations de symétrie du cristal de base sont :

$$R_E = m_x ; V_E = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

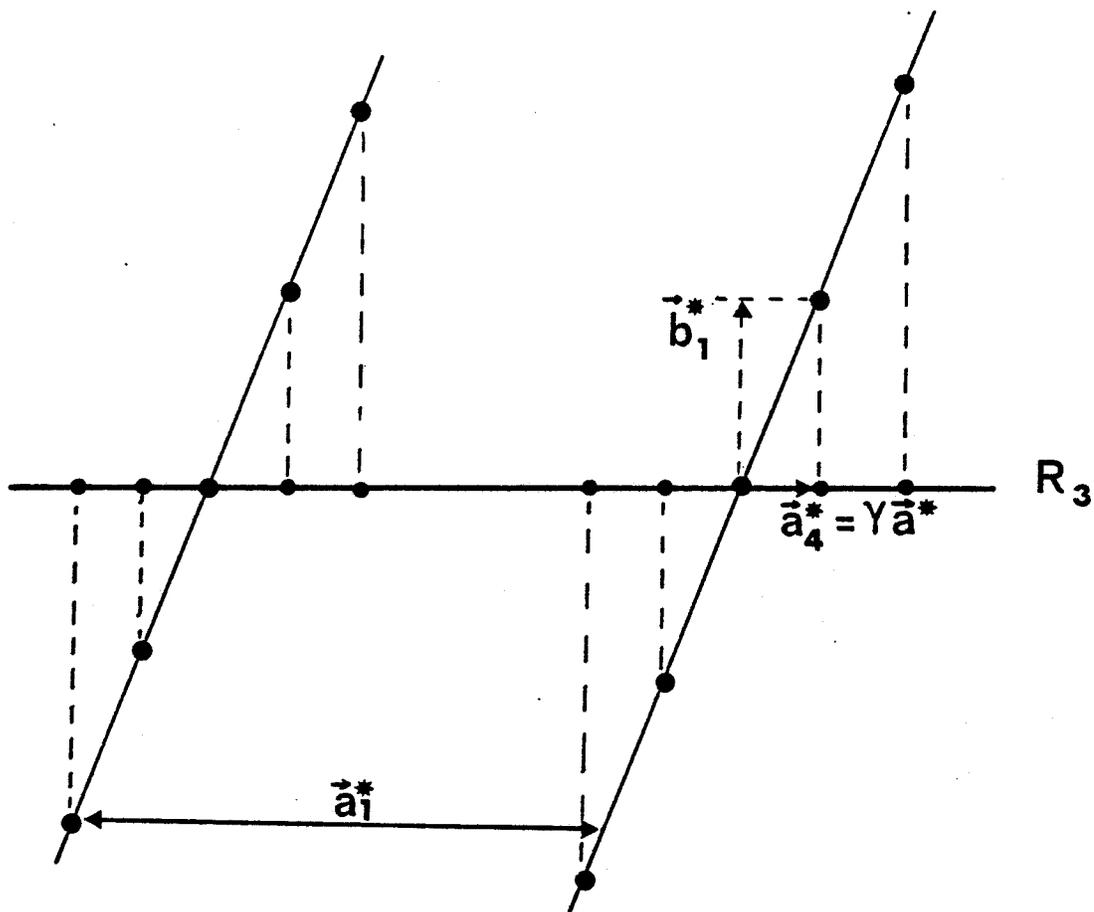


FIGURE 5.3 : Illustration schématique de l'espace à 4 dimensions lorsque R_3 est considéré comme un espace à 1 dimension.

$$R_E = m_y ; V_E = (0, \frac{1}{2}, 0)$$

$$R_E = m_z ; V_E = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

Le vecteur de modulation $\vec{q} = \gamma \vec{a}^*$ doit rester invariant pour toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel (R_E, R_I) donc

$$R_E \vec{q} = R_I \vec{q} \text{ ce qui implique}$$

$$R_I = -1 \text{ pour } R_E = m_x$$

$$R_I = 1 \text{ pour } R_E = m_y \text{ ou } m_z$$

Lorsque $R_I = 1$, l'invariance de l'amplitude de la modulation se traduit par la formule (2)

$$f_j(\vec{q}) = -f_j(\vec{q}) e^{-i \vec{q}_I \cdot V_I} \quad (6)$$

\vec{q}_I est le vecteur de modulation dans l'espace interne donc $\vec{q}_I = \vec{b}_1^*$.
Pour que cette relation soit satisfaite, $V_I = \frac{1}{2} \vec{b}_1$.

Lorsque $R_I = -1$, V_I peut être pris nul (3) donc $V_I = 0$.

Les opérations de symétrie du super cristal sont :

$$R_E = m_x \quad R_I = -1 \quad V = (V_E, V_I) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{\gamma}{2})$$

$$R_E = m_y \quad R_I = 1 \quad V = (V_E, V_I) = (0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

$$R_E = m_z \quad R_I = 1 \quad V = (V_E, V_I) = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{\gamma}{2})$$

Le caractère de la représentation des vibrations s'exprime de façon générale par (3) :

$$\chi(g_E g_I) = \text{Tr}(R_E) \sum_{\substack{\vec{b}_1^*, R_I \vec{b}_1^* = \vec{b}_1^* \\ j, j'=j}} \exp i(\vec{k} - \gamma \vec{a}_4^*) \cdot U_j - i \gamma \vec{b}_1^* \cdot V_I \quad (7)$$

(\vec{k} vecteur d'onde de la vibration)

Pour les modes de libration, la partie droite de l'expression V-7 doit être multipliée par $(\det R_E)$.

Au centre de zone pour $\vec{k} = 0$ (vecteur de la vibration), on a pour $\nu = 0$, les modes de la phase prototype.

$$\chi(E, C_2^Z, C_2^Y, C_2^X, I, \sigma_Z, \sigma_Y, \sigma_X) = \begin{cases} 36, 0, 0, 0, 0, 0, 12, 0 & \text{(a)} \\ 12, 0, 0, 0, 0, 0, -4, 0 & \text{(b)} \end{cases}$$

pour les modes de translation (a) et de rotation (b).

Pour $\nu \neq 0$

$$\chi = \begin{cases} 72, 0, 0, 0, 0, 0, (-1)^\nu 24, 0 \\ 24, 0, 0, 0, 0, 0, (-1)^{\nu+1} 8, 0 \end{cases}$$

Le caractère de la représentation dans la phase N coïncide avec le caractère de la phase I pour $\nu = 0$. Par conséquent les nouveaux modes actifs proviennent de $\nu \neq 0$. Comme la modulation est pratiquement sinusoïdale, la contribution principale vient de $\nu = \pm 1$.

Dans le cas où $\nu = \pm 1$, les modes externes supplémentaires qui apparaissent en diffusion Raman sont :

$$10 A_g + 14 B_{1g} + 10 B_{2g} + 14 B_{3g}$$

Tous ces modes sont résumés dans le tableau 5.5

	N	T	R
A_g	$7 + 10\nu$	$6 + 6\nu$	$1 + 4\nu$
B_{1g}	$5 + 14\nu$	$3 + 12\nu$	$2 + 2\nu$
B_{2g}	$7 + 10\nu$	$6 + 6\nu$	$1 + 4\nu$
B_{3g}	$5 + 14\nu$	$3 + 12\nu$	$2 + 2\nu$

N : modes normaux
T : translations optiques
R : rotations optiques

TABLEAU 5.5 : Analyse en théorie des groupes du TMA Zn Cl₄ dans la phase normale ($\nu = 0$) et la phase incommensurable ($\nu = 1$).

Cette théorie est satisfaisante pour $\text{Rb}_2 \text{Zn Br}_4$ (1). Cependant, elle apporte peu de renseignements dans notre cas car un seul mode nouveau apparaît au passage de la transition à T_i comme nous le verrons par la suite. Elle ne semble donc pas donner d'explication sur notre problème. De ce fait, nous n'avons pas poursuivi l'interprétation d'une manière générale sur la base de cette théorie.

c - Phase orthorhombique

Le miroir σ_y a disparu par rapport à la phase haute température. Le groupe d'espace devient $\text{Pn}2_1\text{a}(\text{C}_{2v}^9)$.

Pour le composé hydrogéné, il s'agit de la phase ferroélectrique de surstructure 5. Dans cette phase, $Z = 20$. Les 240 vibrations externes se répartissent en centre de zone en :

$$60 A_1 + 60 A_2 + 60 B_1 + 60 B_2$$

Pour le composé deutérié, nous n'avons pas de phase ferroélectrique. Dans cette phase orthorhombique de surstructure 7, le nombre de molécules par mailles devient $Z = 28$. Les raies externes se répartissent alors en :

$$84 A_1 + 84 A_2 + 84 B_1 + 84 B_2$$

d - Phase monoclinique basse température

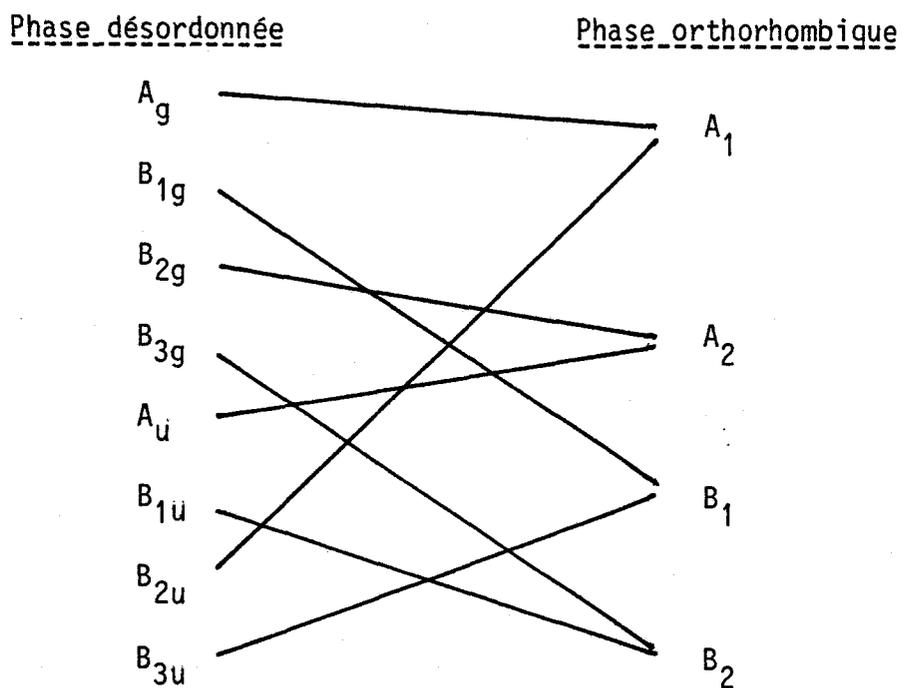
Cette phase correspond à un ancrage du vecteur d'onde sur la valeur $\frac{1}{3}$ pour les deux composés. La symétrie de cette phase est $\text{P}2_1/\text{n}(\text{C}_{2h}^5)$ et $Z = 12$.

Les 72 modes externes actifs en Raman se classent en

$$36 A_g + 36 B_g$$

5.1.3. Compatibilité entre les modes à travers les phases

Une relation de compatibilité entre les vibrations de la phase haute température et celles de la phase ferroélectrique orthorhombique peut être obtenue à $\vec{q} = 0$ puisque C_{2v} , groupe ponctuel isomorphe au groupe spatial de la phase orthorhombique est un sous groupe de D_{2h} , groupe ponctuel isomorphe au groupe spatial de la phase désordonnée



5.1.4. Règles de sélection pour la diffusion Raman

Dans sa phase haute température, le cristal de TMAPC Zn C_{24} possède la symétrie D_{2h} .

Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à cette symétrie sont (Poulet, Mathieu, 1970) (4) :

$$\bar{A}_g = \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}$$

$$\bar{B}_{1g} = \begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix}$$

$$\bar{B}_{2g} = \begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}$$

$$\bar{B}_{3g} = \begin{pmatrix} & & & f \\ & & & \\ & & & \\ f & & & \end{pmatrix}$$

avec $oz \parallel C_2^z$, $Ox \parallel \sigma_y$

A partir de ces données tensorielles, on peut calculer, à l'aide de l'expression habituelle (Born 1962) (5) :

$$I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) E_\beta E_\delta^*$$

où n_i est la $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur unitaire repérant la direction de polarisation de la lumière diffusée et E_i la $i^{\text{ème}}$ composante du champ électrique incident, les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés (figure 5.4).

Toutes les orientations cristallines ont été utilisées ce qui donne accès aux spectres Raman résumés dans le tableau 5.6.

Dans le composé hydrogéné, la géométrie du cristal le permettant, nous avons placé celui-ci de façon à ce que la direction du faisceau incident et l'axe \vec{a} fassent un angle de 45° . De cette manière, le vecteur de transfert \vec{K}_F était parallèle à l'axe de modulation \vec{a} .

Notation de Porto	Polarisation	Symétrie des Spectres
x(yy)z x(yx)z x(zy)z x(zx)z	VV VH HV HH	A _g B _{1g} B _{3g} B _{2g}
z(yy)x z(yz)x z(xy)x z(xz)x	VV VH HV HH	A _g B _{3g} B _{1g} B _{2g}
x(zz)y x(zx)y x(yz)y x(yx)y	VV VH HV HH	A _g B _{2g} B _{3g} B _{1g}
y(zz)x y(zy)x y(xz)x y(xy)x	VV VH HV HH	A _g B _{3g} B _{2g} B _{1g}
y(xx)z y(xy)z y(zx)z y(zy)z	VV VH HV HH	A _g B _{1g} B _{2g} B _{3g}
z(xx)y z(xz)y z(yx)y z(yz)y	VV VH HV HH	A _g B _{2g} B _{1g} B _{3g}

TABLEAU 5.6

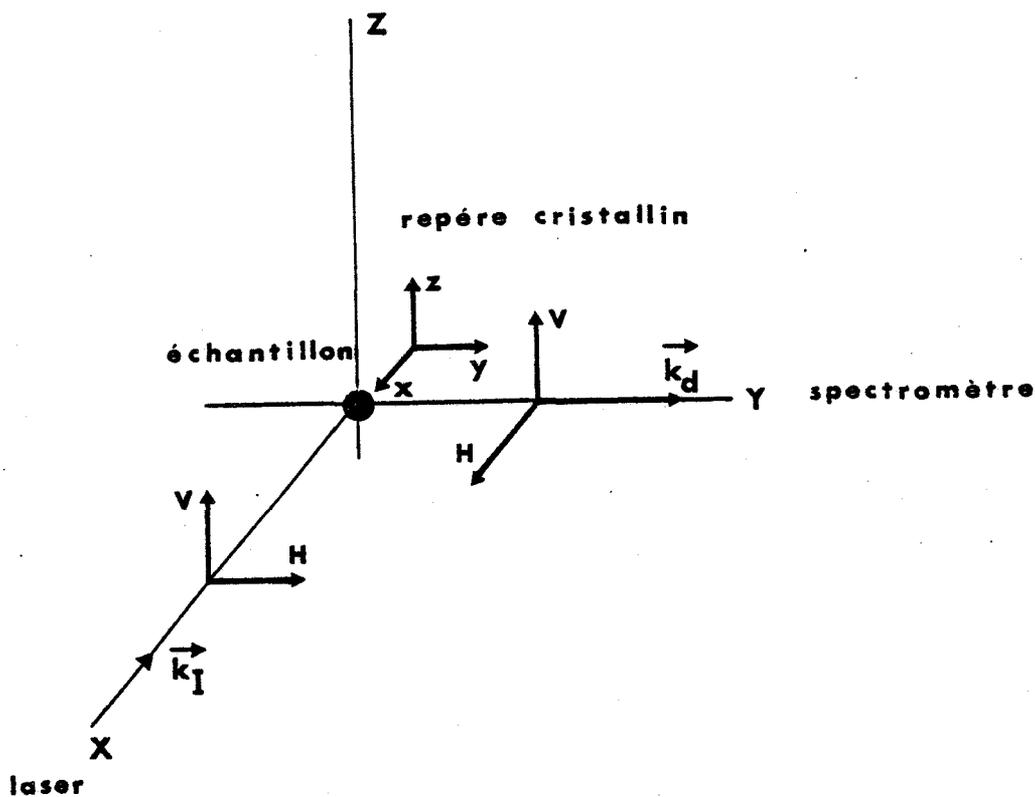


FIGURE 5.4 : Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

Ainsi orienté, nous avons accès aux spectres suivants :

Notation de Porto	Polarisation	Symétrie	Intensité
$(x-z)(y,y)(x+z)$	VV	A_g	b^2
$(x-z)(y,x-z)(x+z)$	VH	$\frac{1}{2}(B_{1g}+B_{3g})$	$\frac{1}{2}(d^2+f^2)$
$(x-z)(x+z,y)(x+z)$	HV	$\frac{1}{2}(B_{1g}+B_{3g})$	$\frac{1}{2}(d^2+f^2)$
$(x-z)(x+z,x-z)(x+z)$	HH	A_g	$\left[\frac{1}{2}(a-c)\right]^2$

On peut remarquer que dans cette orientation, la composante B_{2g} ne peut jamais être mise en évidence. De plus, on ne peut jamais obtenir seuls les modes de symétrie B_{1g} ou B_{3g} .

5.2 ETUDE DU TMA Zn Cl₄ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET A PRESSION

ATMOSPHERIQUE NORMALE

Dans cette étude en température, nous nous sommes surtout attaché à suivre l'évolution des différents modes à travers les transitions et à voir l'apparition de modes supplémentaires caractéristiques des phases incommensurables.

Hormis quelques mesures RMN, la séquence de transitions de phase, les résultats sur la variation de la modulation, nous ne possédions lorsque nous avons commencé ce travail, aucun renseignement sur la dynamique des mouvements dans le TMA Zn Cl₄. Dernièrement, quelques résultats sur l'étude par diffusion inélastique neutronique ont été donnés par Lizumi et Gesi (6).

5.2.1. Spectres de diffusion Raman dans la phase désordonnée haute température

a - Etude des raies externes

Le nombre de bandes observées expérimentalement est inférieur au 36 modes que nous avons prévus par considérations de symétrie. Cela peut s'expliquer de plusieurs manières.

- Dans la phase haute température, nous avons un environnement pseudo-hexagonal. Nous pouvons alors admettre que certains modes sont dégénérés accidentellement. Ces modes ont des fréquences voisines ou identiques et ne sont pas discernables du fait de la résolution de l'appareil.

- Certains modes peuvent être actifs du fait de leur symétrie mais leur polarisabilité $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}$ est trop faible pour être mis en évidence sur les spectres.

— Une troisième explication, reliée à la deuxième, peut être vue à partir de l'allure des spectres. En effet, nous remarquons dans ces enregistrements la présence d'un mode très large d'intensité faible. On peut alors penser que ce mode correspond en fait à "l'enveloppe" de plusieurs modes non discernables sur le spectre à cause de leur faible intensité. L'ensemble de ces modes se traduit alors par cette large bande spectrale.

Nous rappelons que l'indexation des axes cristallins est donnée par rapport à Pnma dans lequel \vec{a} est l'axe pseudo-hexagonal.

Puisque la phase incommensurable se situe autour de la température ambiante, nous donnerons les différentes températures en degrés Celsius.

Les spectres basse fréquence du tétraméthylammonium chlorozincate hydrogéné ont été enregistrés avec le montage de diffusion Raman classique dans la phase haute température dans la géométrie où le vecteur de transfert \vec{K}_F est parallèle à l'axe de modulation \vec{a} . Nous avons vu précédemment que les spectres devaient être identiques deux à deux avec cependant une différence dans les intensités des modes A_g , l'un ayant une intensité proportionnelle à la composante b du tenseur de polarisabilité et l'autre aux composantes a et c de ce même tenseur. Sur la figure 5.5, nous pouvons constater que ces similitudes entre les spectres sont respectées. Les enregistrements dans les polarisations croisées HV et VH ont la symétrie $\frac{1}{2}(B_{1g} + B_{3g})$. Nous remarquons la présence d'une composante quasi élastique due au désordre et qui ne peut provenir que de la composante B_{3g} comme nous le verrons par la suite. Cet élargissement de la raie centrale apparaît également dans le spectre VV (symétrie A_g).

Les spectres basse fréquence du produit hydrogéné ont également été enregistrés dans une géométrie où les directions incidentes et diffusées de la lumière étaient parallèles aux axes 2 du cristal. Ces

enregistrements sont montrés sur la figure 5.6. Nous notons une large bande de faible intensité entre 40 et 60 cm^{-1} qui apparaît dans les quatre symétries. Dans la polarisation c(bc)b correspondant à la symétrie B_{3g} , nous retrouvons une forte composante quasi élastique. Par contre, elle n'apparaît pas dans la symétrie B_{1g} (c(ba)b) ce qui prouve bien qu'elle est spécifique de la symétrie B_{3g} . De ce fait, le mode de plus basse fréquence est difficile à pointer. La composante quasi élastique apparaît également mais beaucoup plus faiblement en A_g (c(aa)b). Notons que sur ces spectres, nous avons fait apparaître les modes à 115 et 130 cm^{-1} qui en fait sont des modes internes correspondant à des mouvements des liaisons Zn - Cl, ces raies étant significatives des changements de phase et relativement basses fréquences quand même.

Dans le tableau 5.7, nous avons reporté les fréquences des bandes observées dans la TMATC-Zn hydrogéné

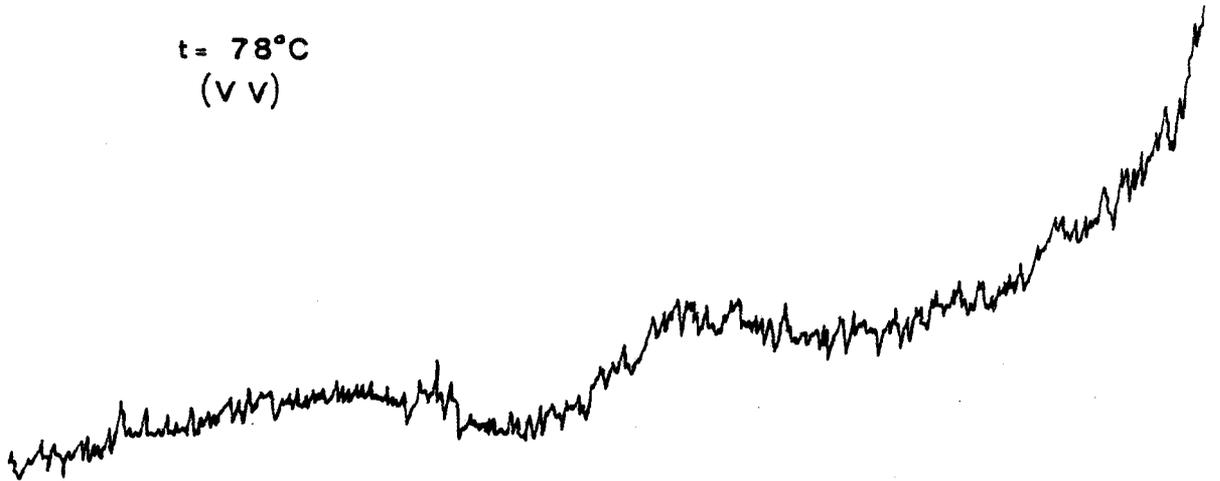
Représentation irréductible	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
Composantes *	aa	ab	ac	bc
	24.5			~22
		~43	~46	
	~53			57.5
		114.5	115	118
	131	128	128.5	129

$$\Delta\nu = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$$

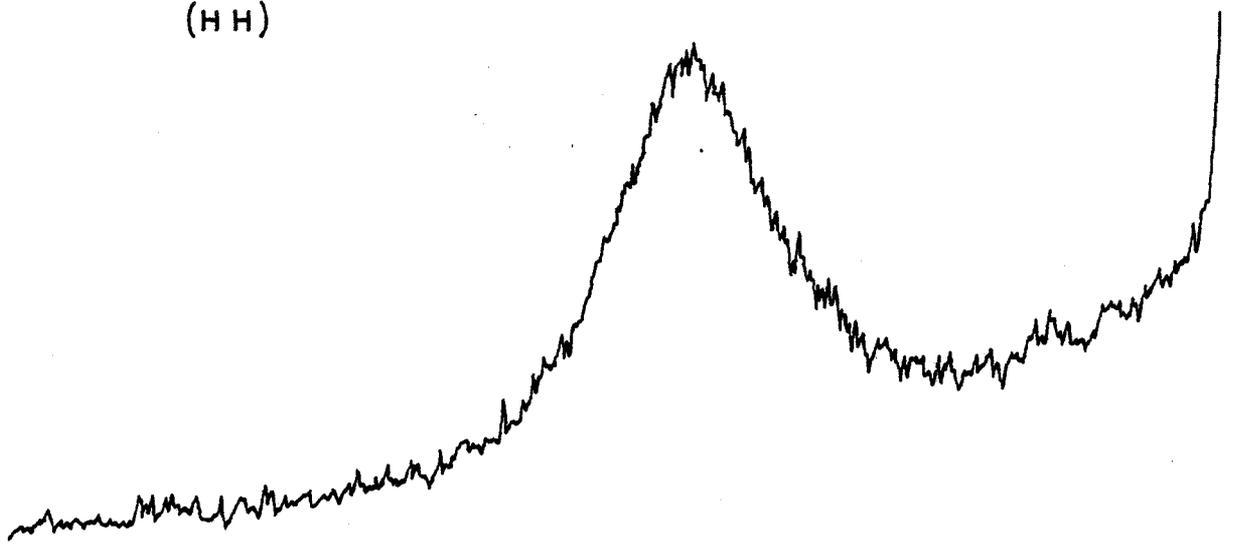
TABLEAU 5.7 : Fréquences expérimentales (cm^{-1}) des modes dans le TMATC-Zn hydrogéné dans la phase haute température.

Afin d'essayer d'attribuer les modes à des mouvements des molécules, nous avons étudié les bandes Raman basse fréquence du composé deutéré dans la phase orthorhombique haute température.

t = 78°C
(V V)



t = 78°C
(H H)



BU
LILLE

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$

50

40

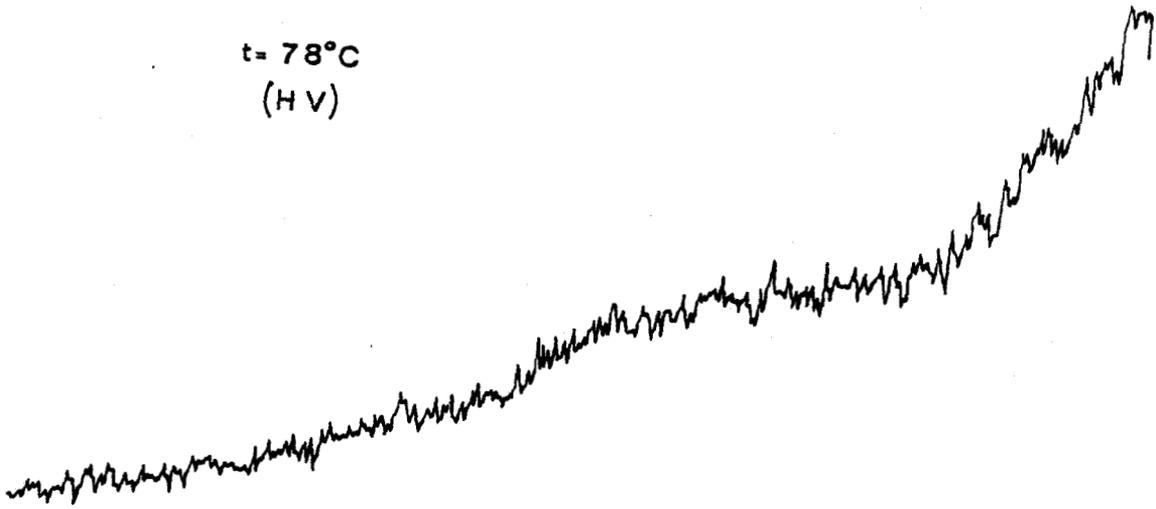
30

20

10

FIGURE 5.5.a : Spectres Raman A_g du TMATC-Zn hydrogéné.

t = 78°C
(H V)



t = 78°C
(V H)

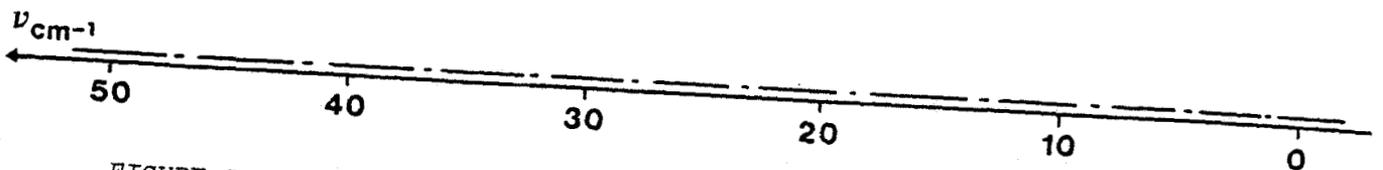
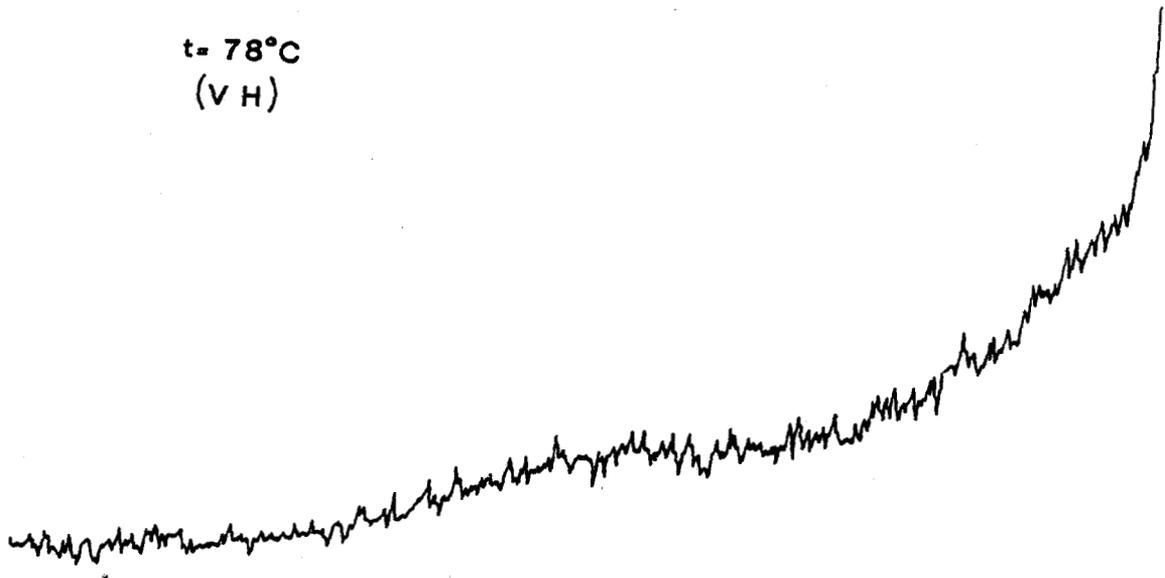


FIGURE 5.5.b : Spectres Raman $\frac{1}{2} B_{1g} + \frac{1}{2} B_{3g}$ du TMATC-Zn hydrogéné.

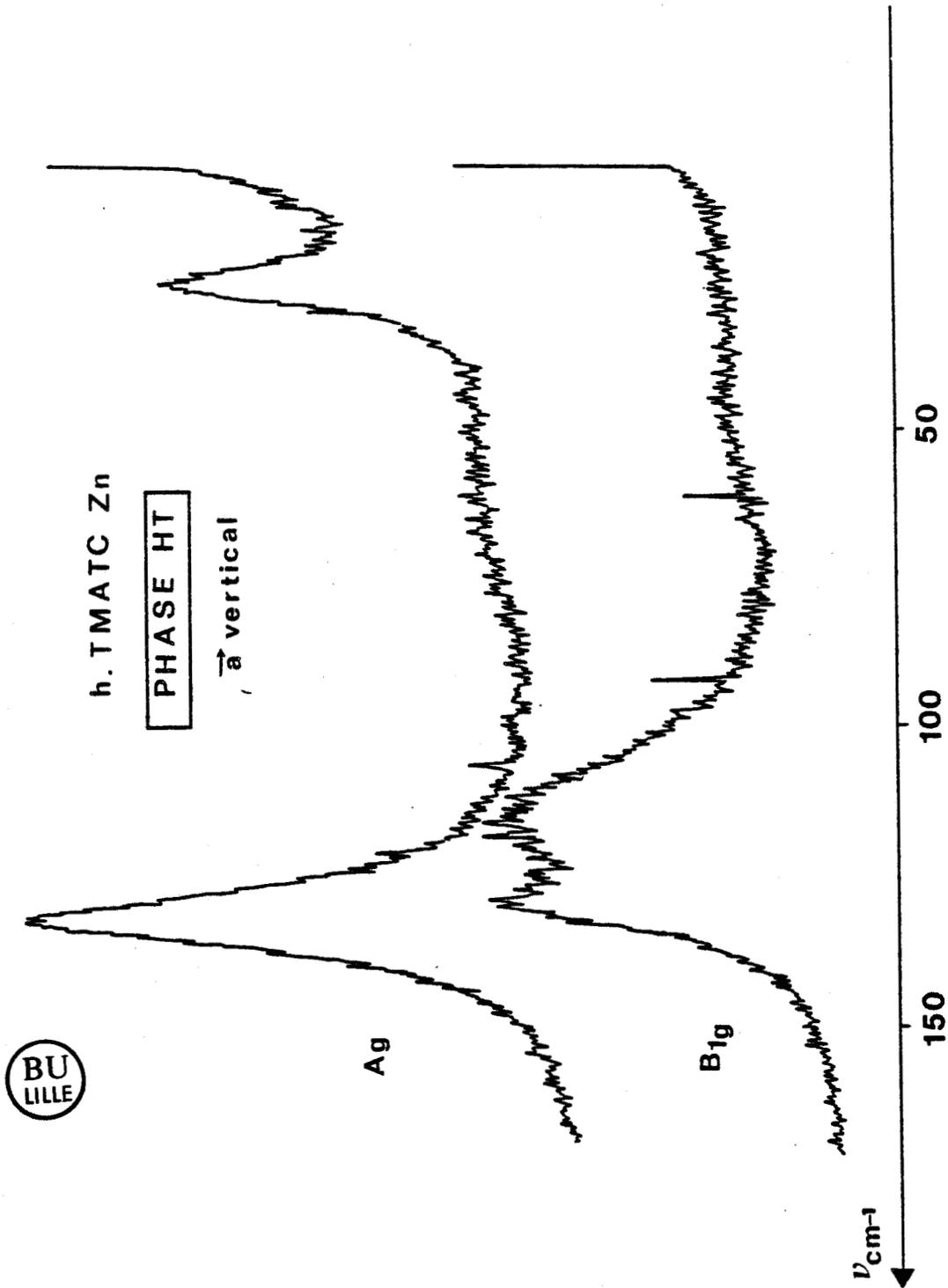


FIGURE 5.6 : Spectres Raman haute température du TMATC-Zn hydrogéné

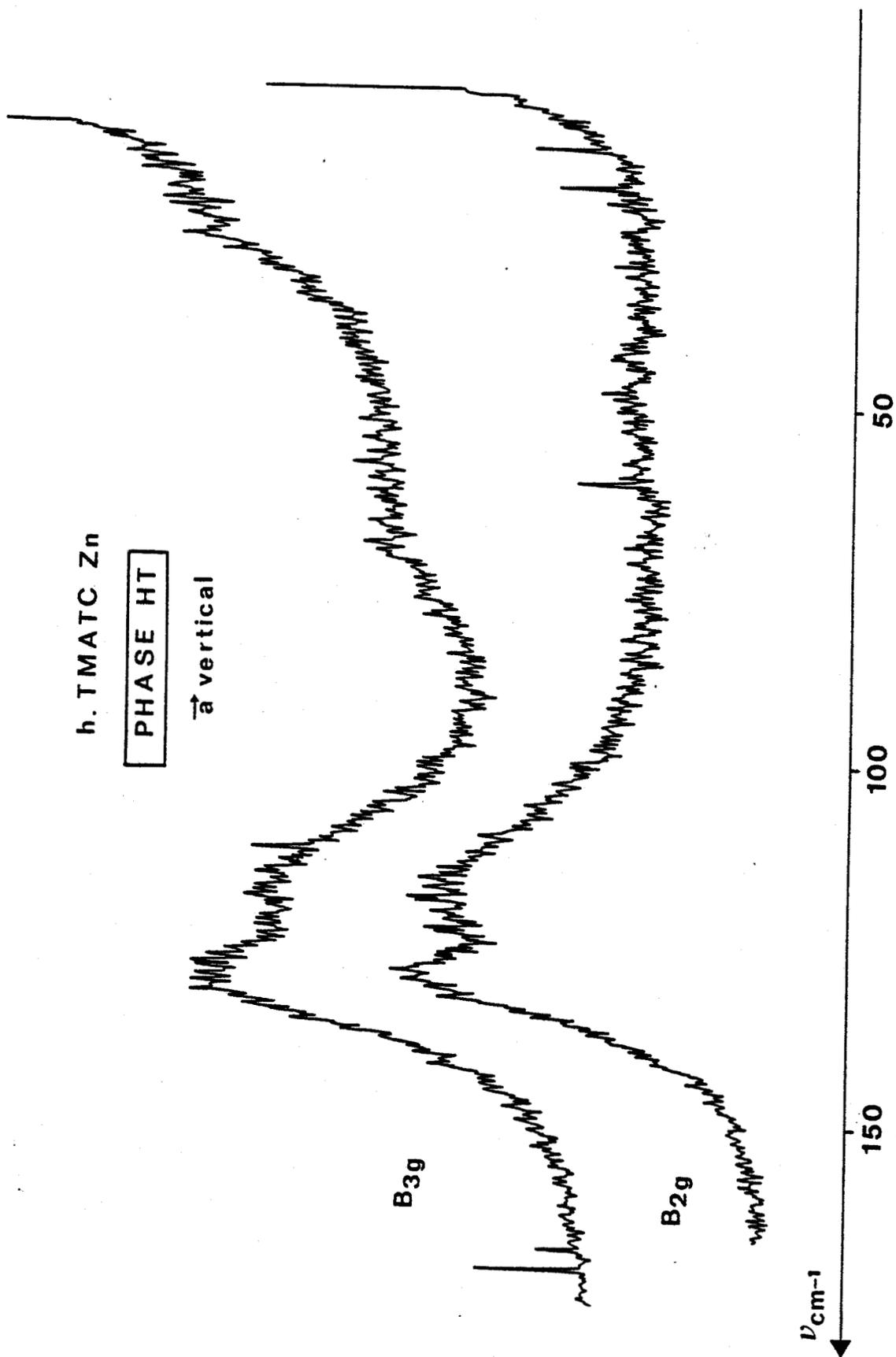


FIGURE 5.6 : Spectres Raman haute température du TMATC-Zn hydrogéné.

Les figures 5.7.a, b, c montrent les spectres de diffusion Raman du tétraméthylammonium chlorozincate deutéré dans la phase haute température suivant les différentes géométries possibles.

Nous remarquons que les enregistrements faits avec l'axe \vec{a} vertical sont identiques à ceux du produit hydrogéné dans la même géométrie.

En diffusion Raman, il est souvent délicat de dénombrer très précisément les bandes, ces difficultés étant dues à différentes raisons dont par exemple la qualité optique du cristal, la faible intensité de certains modes, l'existence ou non d'épaulement sur certaines bandes. Ainsi, le mode pointé vers 24 cm^{-1} dans l'enregistrement dans la symétrie B_{1g} apparaît dans certaines géométries et semble ne pas apparaître dans d'autre. La faible intensité de celui-ci en est principalement responsable. D'autre part, le vecteur de propagation de la lumière diffusée \vec{K}_d n'étant pas perpendiculaire à la face du cristal, il se peut que des effets de dépolarisation interviennent.

Il est intéressant de remarquer que l'ensemble des bandes apparaît suivant les différents termes du tenseur des polarisabilités. D'un élément du tenseur à un autre, les différences d'intensité entre les raies de diffusion sont peu marquées. Seul le mode de plus basse fréquence présente des variations importantes d'intensité. Nous donnons dans le tableau 5.8 la fréquence des différents phonons.

Si nous comparons les enregistrements obtenus pour le TMATC-Zn hydrogéné et deutéré, nous voyons que l'allure générale de ceux-ci est la même. Les modes de vibration dans les deux composés ont des fréquences voisines. Nous pouvons donc conclure que les modes externes mettent en jeu principalement des mouvements de Zn Cl_4 entre eux, mouvements de libration ou de translation.

Représentations irréductibles	A _g	A _g	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
Composantes*	aa	bb	cc	ab	ac	bc
	24	23	24.5	24(tf)		22
		40		~43	~44	
	~50					57
		70	~65			
		115	115.5	114	114	116
	131	125	128	128	128	129

$\Delta\nu = \pm 1 \text{ cm}$

TABLEAU 5.8 : Fréquences des modes observés (cm^{-1}) dans la phase haute température pour TMATC-Zn deutéré dans les différentes géométries (tf = très faible)
(* les notations sont données dans le groupe d'espace $Pnma$).

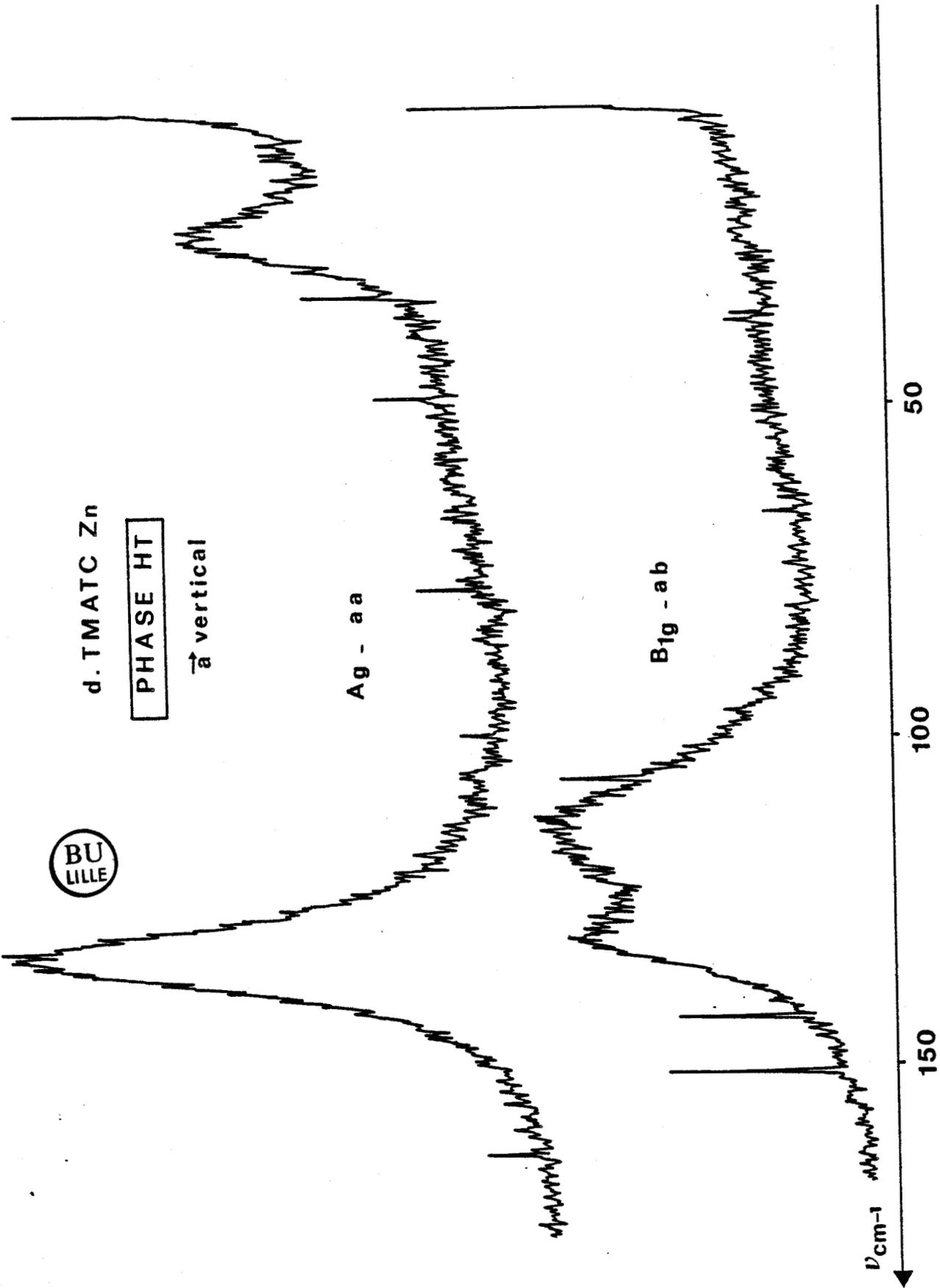
Il est à noter que les fréquences relevées ici apparaissent avec des valeurs voisines dans $\text{Rb}_2\text{Zn Cl}_4$ (7) et $\text{K}_2 \text{Zn Cl}_4$ (8) comme le montre le tableau 5.9.

b - Etude des raies internes

D'une manière analogue à l'étude des modes externes, nous avons réalisé les spectres des raies internes de la phase haute température des composés hydrogéné et deutéré et essayé d'attribuer les différents modes de vibration.

La méthode du site permet d'une manière différente de dénombrer les modes internes actifs en Raman.

L'ensemble des opérations communes au groupe moléculaire (groupe d'appartenance de la molécule isolée) et au groupe du cristal



BU
LILLE

FIGURE 5.7.a

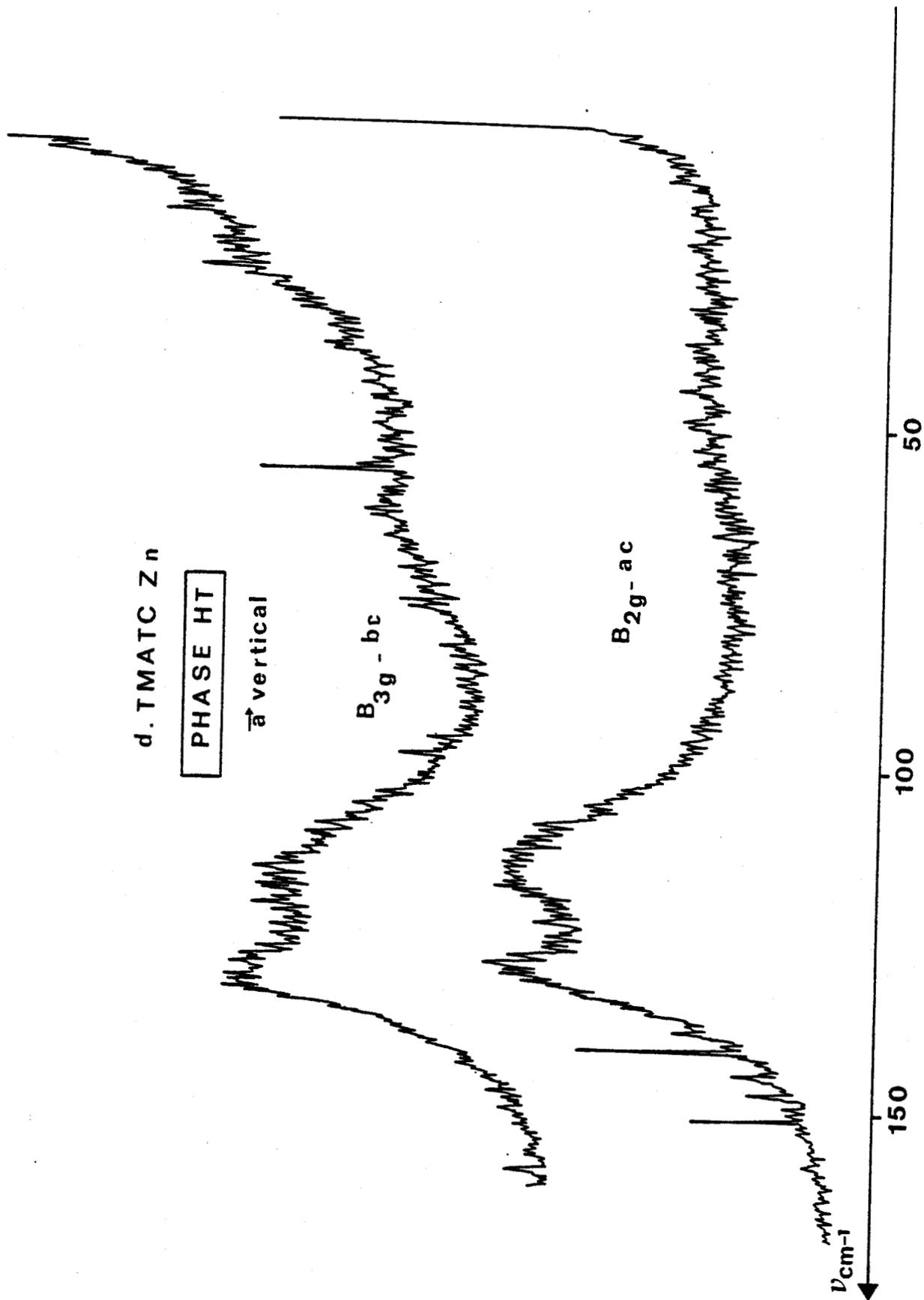


FIGURE 5.7.a



d. TMATC Zn

PHASE HT

\vec{b} vertical

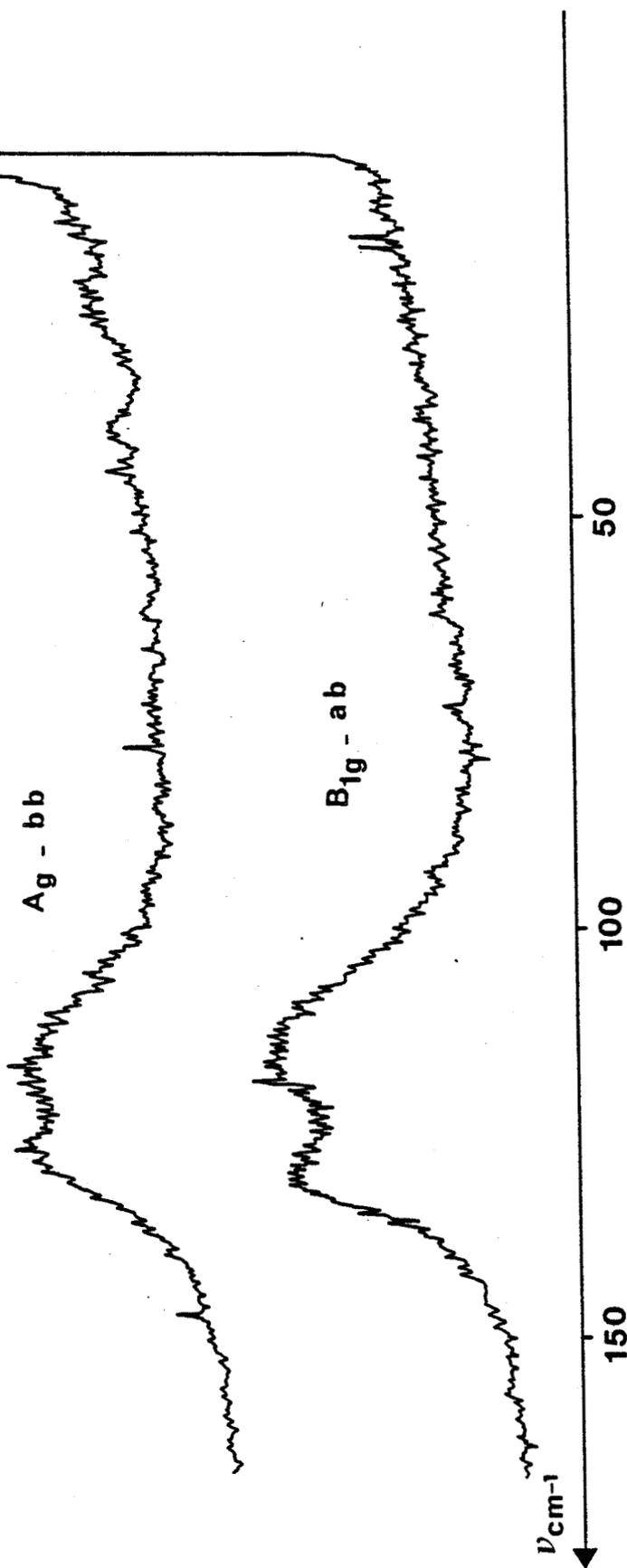


FIGURE 5.7.b : Spectres Raman haute température du TMATC Zn deutéré, axe \vec{b} vertical

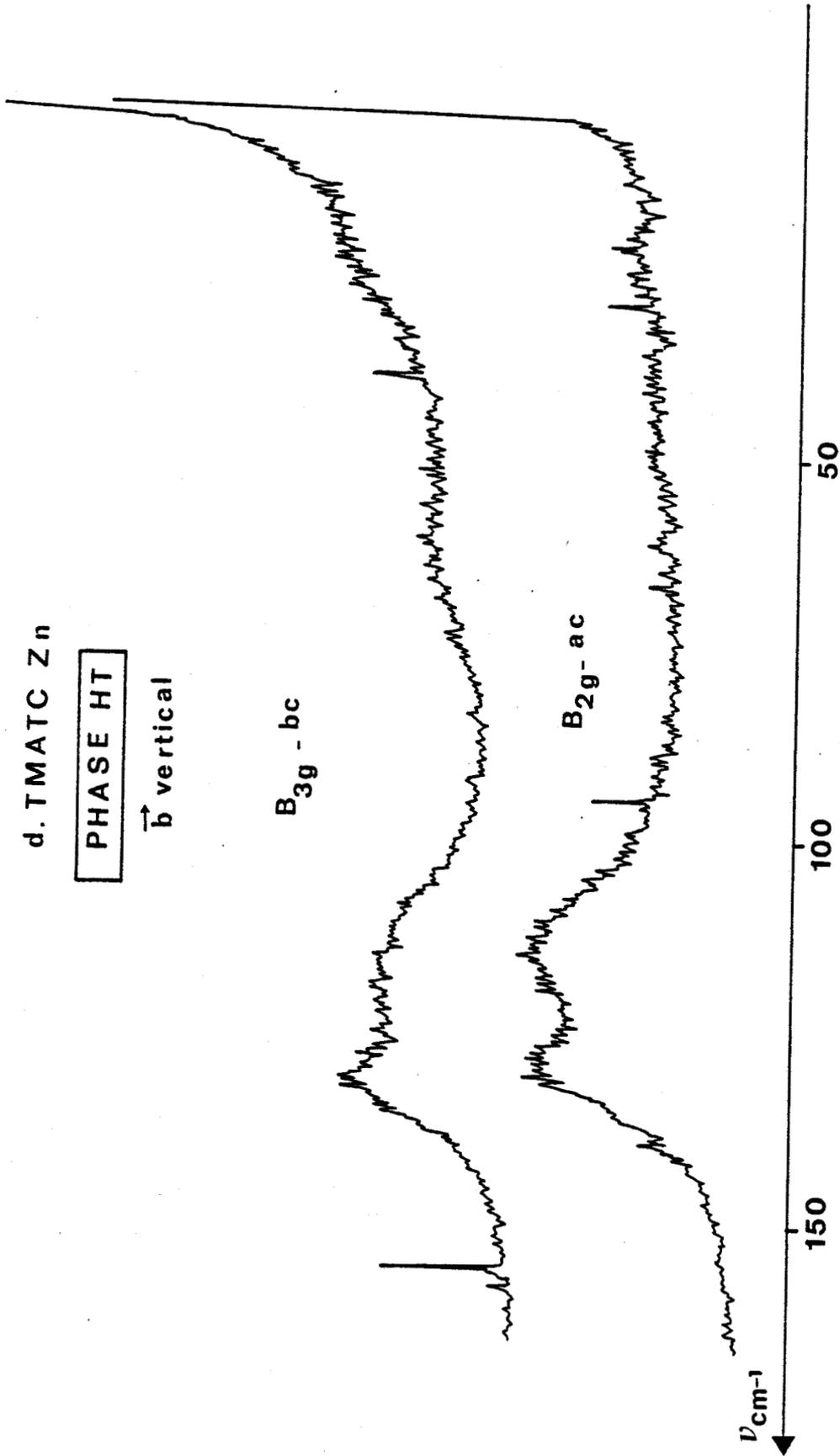


FIGURE 5.7.b : Spectres Raman haute température du TMATC Zn deutéré, axe \vec{b} vertical

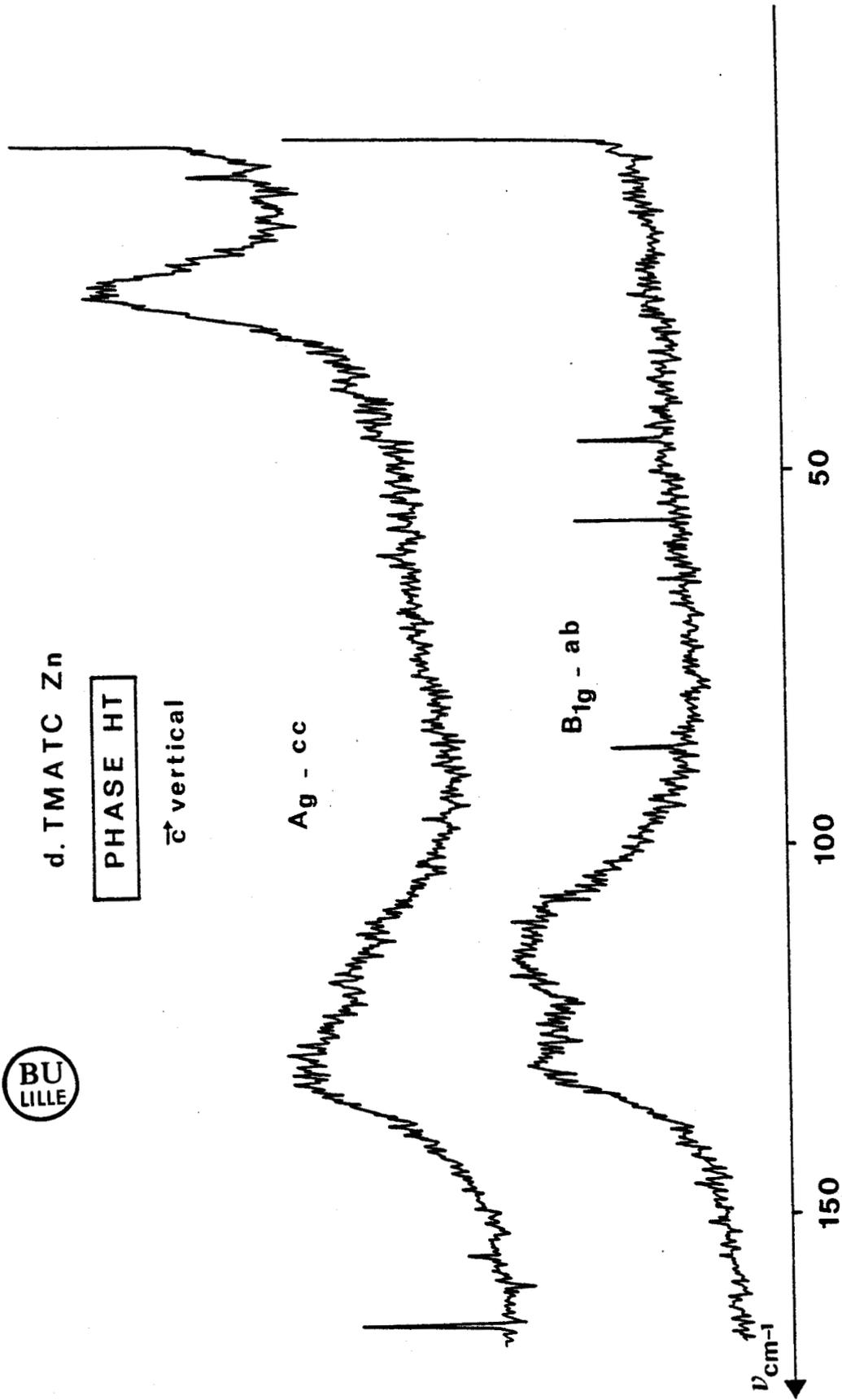


FIGURE 5.7.c : Spectres Raman haute température du TMATC Zn deutéré, axe \vec{c} vertical

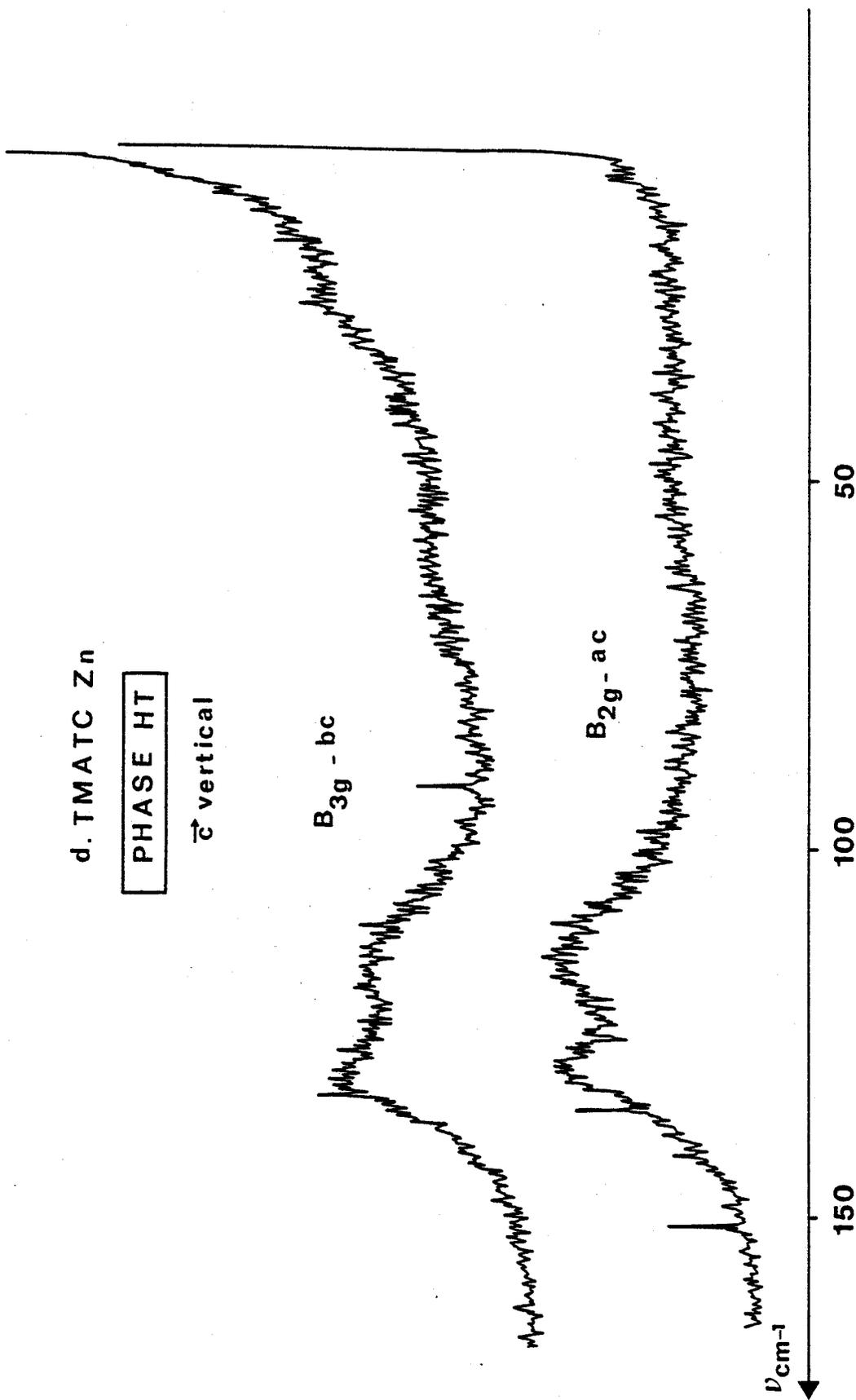


FIGURE 5.7.c : Spectres Raman haute température du TMATC Zn deutéré, axe \vec{c} vertical

Raman tensor	α_{aa}	α_{bb}	α_{cc}	α_{bc}	α_{ab}	α_{ca}	Scattering geometry	$c(aa)b$	$a(bb)c$	$a(cc)b$	$a(ba)b$	$a(bc)b$	$a(ca)b$	
Frequency (cm^{-1})	10.8	10.8	10.8			8.5	Vibration symmetry							
	13.5	13.5	13.5			12.0		A_1	A_1	A_1	B	A_2	B_1	
	18.5	18.5	18.5	15.0	16.0	20.5	Phonon Frequency (cm^{-1})			14				
	25.0	25.0	25.0	25.3	27.0	27.0								16
	28.6		28.6							23	23			
	35.0	35.0		34.5	33.0	34.5		29				32	25	
	39.0	39.0	39.0	38.0	38.0	38.0		44	44	44			46	
	41.0	41.0	41.0	42.0	43.0	43.0		49	49	49			53	
	47.0	47.0	47.0		47.0			55	55	55				56
	52.0		52.0	51.0	52.0	50.0		70	70	70				
	55.0	55.0	55.0		57.0	57.0		88	88					91
	59.0	59.0		60.0	61.0	60.0		98	98	98				
	66.5							109	109	109				
	71.5	72.0	71.0	70.0	70.0	70.0		126	126			110	119	
	78.0	78.0	77.0		76.0	75.0						136		
	82.0	82.0	82.0		80.0	80.0		158	158	158				137
	85.0			85.5						275	282			
	87.0				88.0			284	284	284				
	91.0		91.0	92.0	90.5	90.0		292	292	292	292	292	294	285
								306	306	306	309	309		

Fréquences des différents phonons dans $\text{Rb}_2 \text{ZnCl}_4$ à 8.5 K. Les fréquences soulignées sont observées aussi au dessus de la température de transition

$T_3 = 74.6 \text{ K}$ (7)

Fréquences et symétries des phonons dans la phase ferroélectrique de $\text{K}_2 \text{ZnCl}_4$ (phase entre $T_c = 403^\circ\text{K}$ et $T_3 = 145^\circ\text{K}$) (8)

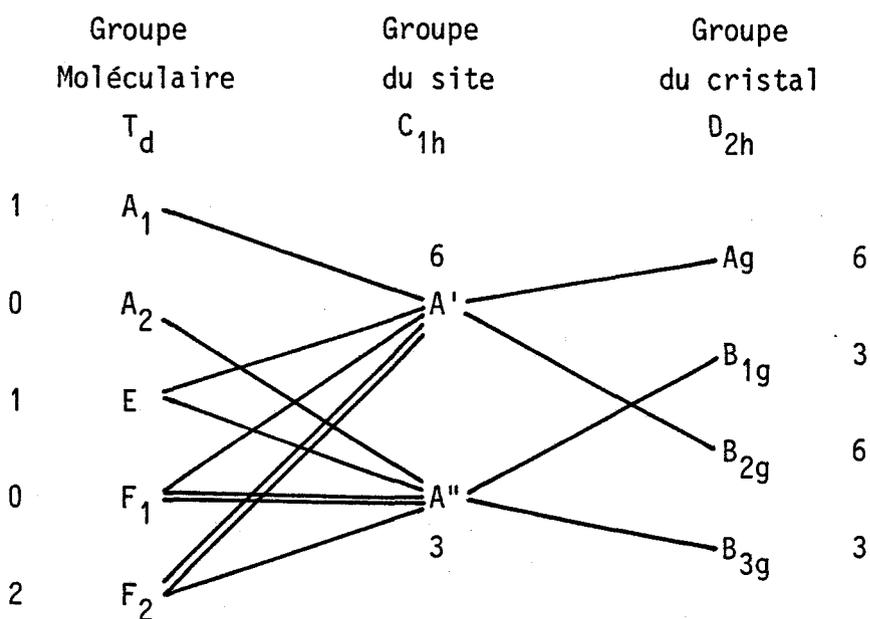
TABLEAU 5.9

qui laissent la molécule invariante forme un groupe appelé groupe du site. Dans notre cas, ce groupe est constitué des éléments E et σ_h et correspond à C_{1h} .

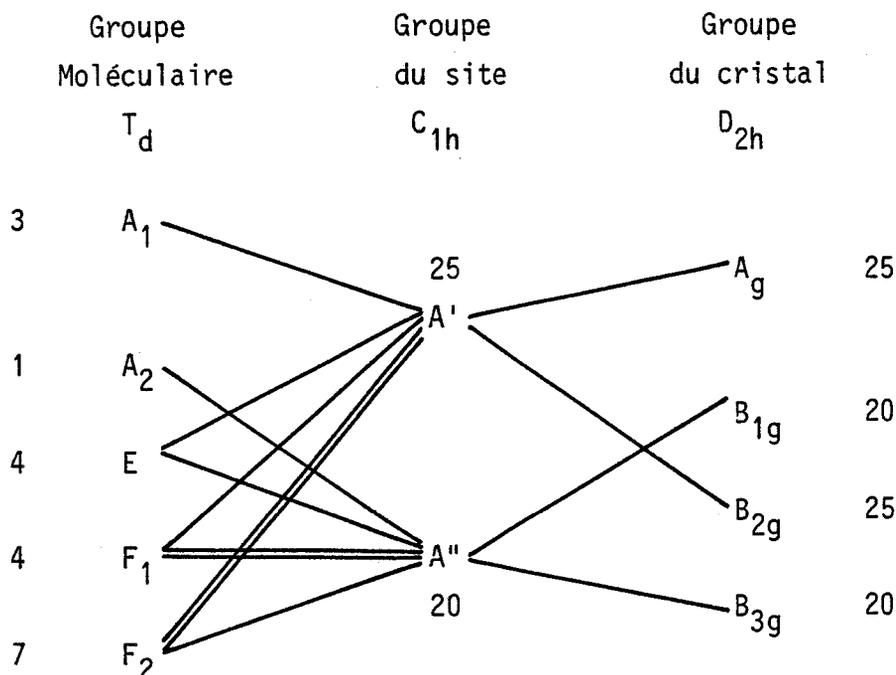
Le groupe moléculaire auquel appartiennent $ZnCl_4$ et $N(CH_3)_4$ est le groupe tétraédrique T_d d'ordre 24.

Nous avons alors accès à deux formes de décomposition, l'une pour le tétraèdre $ZnCl_4$ et l'autre pour les tétraèdres de $N(CH_3)_4$.

On obtient alors le diagramme suivant pour les modes de $ZnCl_4$:



Les modes de $N(CH_3)_4$ sont caractérisés par le diagramme suivant :



On retrouve bien la décomposition donnée précédemment.

Dans un cristal, compte tenu de l'environnement et des interactions qui existent entre molécules, les fréquences internes de vibration sont légèrement différentes des fréquences de vibration de la molécule isolée. Connaissant ces fréquences (9-12) il est alors possible d'attribuer les modes de vibration interne du cristal.

Dans les tableaux 5.10 et 5.11, nous avons reporté les fréquences internes de vibration observées du TMATC-Zn hydrogéné et deutéré ainsi que l'attribution de ces différentes bandes spectrales. Ces tableaux donnent aussi les fréquences de vibration interne des tétraèdres isolés.

Nous pouvons remarquer tout d'abord que le nombre de bandes observées expérimentalement est nettement inférieur au 198 modes que nous avons prévus par considérations de symétrie. Cette constatation est courante en ce qui concerne les modes internes. L'effet de

champ cristallin très faible se traduit par une superposition des raies si bien qu'elles ne sont pas toutes discernables expérimentalement. D'autre part, certains modes dont l'intensité est très faible, n'apparaissent pas sur le spectre.

Nous remarquons également que les modes mettant en jeu des liaisons C-H voient leurs fréquences diminuer sous l'influence de la deutération dans le rapport isotopique habituel $(\nu_D/\nu_H) = (m_H/m_D)^{1/2}$.

5.2.2. Analyse des spectres Raman dans les différentes phases

a - Phase incommensurable

La phase incommensurable apparaît à $T_i = 23.6^\circ\text{C}$ (296.6K) dans le TMATC-Zn hydrogéné et à $T_i = 25.6^\circ\text{C}$ (298.6K) dans le composé deutéré. Elle est décrite par une onde de distorsion statique du réseau avec un vecteur d'onde $q = \frac{3}{7}(1+\delta)a^*$ pour le d-TMATC-Zn ou avec un vecteur d'onde $q = \frac{2}{5}(1+\delta)a^*$ pour le h-TMATC-Zn.

- *Modes externes* -

Dans cette phase, l'allure générale des spectres, aussi bien pour le composé hydrogéné que deutéré reste la même que celle dans la phase haute température (figure 5.8). Les fréquences des différents modes n'ont pas de variation significative. D'autre part, aucun mode présentant un caractère de type "mou" attribuable au mode d'amplitude n'apparaît au passage de cette transition à T_i .

Cependant, un mode supplémentaire a été mis en évidence par comptage de photons. Sa fréquence est voisine de 10 cm^{-1} et il apparaît dans la géométrie c(aa)b. Sur la figure 5.9, un exemple de ce mode est représenté pour une température de $T \approx 20^\circ\text{C}$. Nous reviendrons dans le paragraphe 5.2.6. sur la variation de ce mode.

Fréquence	Nature du mode	Symétrie dans la molécule isolée	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
100	Zn Cl ₄	E		114.7	115.2	118.2
100	Zn Cl ₄	F ₂	130.9	128	128.7	129.2
282	Zn Cl ₄	A ₁	278.2	274.5	276.7	271.7
292	Zn Cl ₄	F ₂				
301	CH ₃ torsion	A ₂				
369	C ₄ N Déformation	E	370.2	368.7	370.2	363
371	CH ₃ torsion	F ₁				368.7
455	C ₄ N Déformation	F ₂	458.7	451.7	459.5	457.7
				459		
			736.2			
754	C ₄ N Déformation	A ₁	755.7	755.7	754.7	
					757.7	757.5
954	C ₄ N Asymétrique Stretching	F ₂	954	953.5	952	950.7
					960.2	
1175	CH ₃ Rocking	E	1175.2	1176.2	1173.7	1176.7
1290	CH ₃ Rocking	F ₂	1289.2	1289.5	1292.2	1288.7
1420	CH ₃ Symétrique Déformation	F ₂	1416	~1410	1413	~1410
				~1420	1420	~1426
1450	CH ₃ Symétrique Déformation	A ₁				
1455	CH ₃ Asymétrique Déformation	E	1454	1456.7	1455.7	1457.7
2950	CH ₃ Symétrique Stretching	A ₁	~2816			
			2829.7			
			~2883			
			~2950			
			2929.5		2929.7	2930.2
			2961		2963.4	2963.7
			2986.5		2984.7	2986.2
3030	CH ₃ Asymétrique Stretching	E	3028.7	3031.2	3031.7	3030.2
3030	CH ₃ Asymétrique Stretching	F ₂				

TABLEAU 5.10 : Attribution des différents modes internes du TMATC-Zn hydrogéné dans la phase haute température.



Fréquence	Nature du mode	Symétrie	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
100	Zn Cl ₄	E	115	113.4	114.2	115.8
100	Zn Cl ₄	F ₂	125.4	127.8	128	129
213	CD ₃ torsion	A ₂				
262	CD ₃ torsion	F ₁				
282	Zn Cl ₄	A ₁	276.5	271.5	275	270.5
292	ZN Cl ₄	F ₂				
316 dp	C ₄ N Déformation	E	311.5	313	313.5	313.5
384 dp	C ₄ N Déformation	F ₂	386	386.5	369.5	385
679 p	C ₄ N Symétrique Stretching	A ₁	629			
			680	680.5	681	681
817 dp	C ₄ N Asymétrique Stretching	F ₂	816	815.5	818	816
922 dp	CD ₃ Rocking	E	919	919	919	920
			955			
				1053	1055.5	1055
1057 dp	CD ₃ Asymétrique Déformation	E(F ₂)	1056	1058		1058.5
1144 p	CD ₃ Symétrique Déformation	A ₁	1144		1143.5	
1192 dp	CD ₃ Rocking	F ₂	1189	1189	1190	1187.5
2083 p			2077.5	2077	2078	2076.5
2107 p			2102.5		2100.5	
2119 p			2115	~2120	2114.5	~2120
2125	CD ₃ Symétrique Stretching	A ₁				
2139 p			2132	~2140	2131.5	~2140
2184 p			2182.5	2181	2182	2180.5
2283 dp	CD ₃ Asymétrique Stretching	E(F ₂)	2276.5	2276	2277	2274.5

TABLEAU 5.11 : Attribution des différents modes internes du TMATC-Zn deutéré dans la phase haute température.

h.TMATIC Zn

t = 19°C

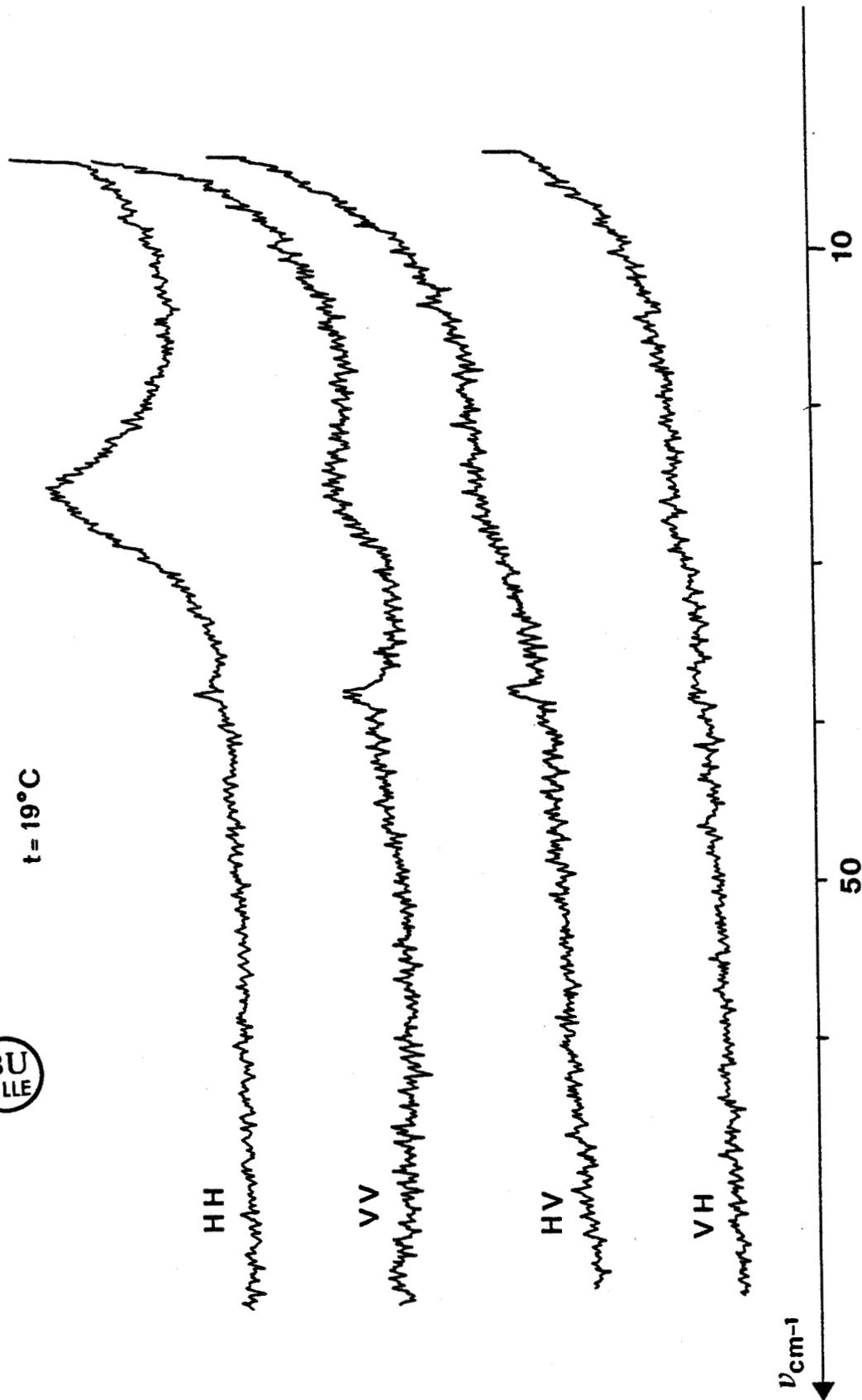


FIGURE 5.8 : Spectres Raman du TMATIC-Zn hydrogéné à 19°C suivant quatre polarisations (cas où K_F et \vec{a})

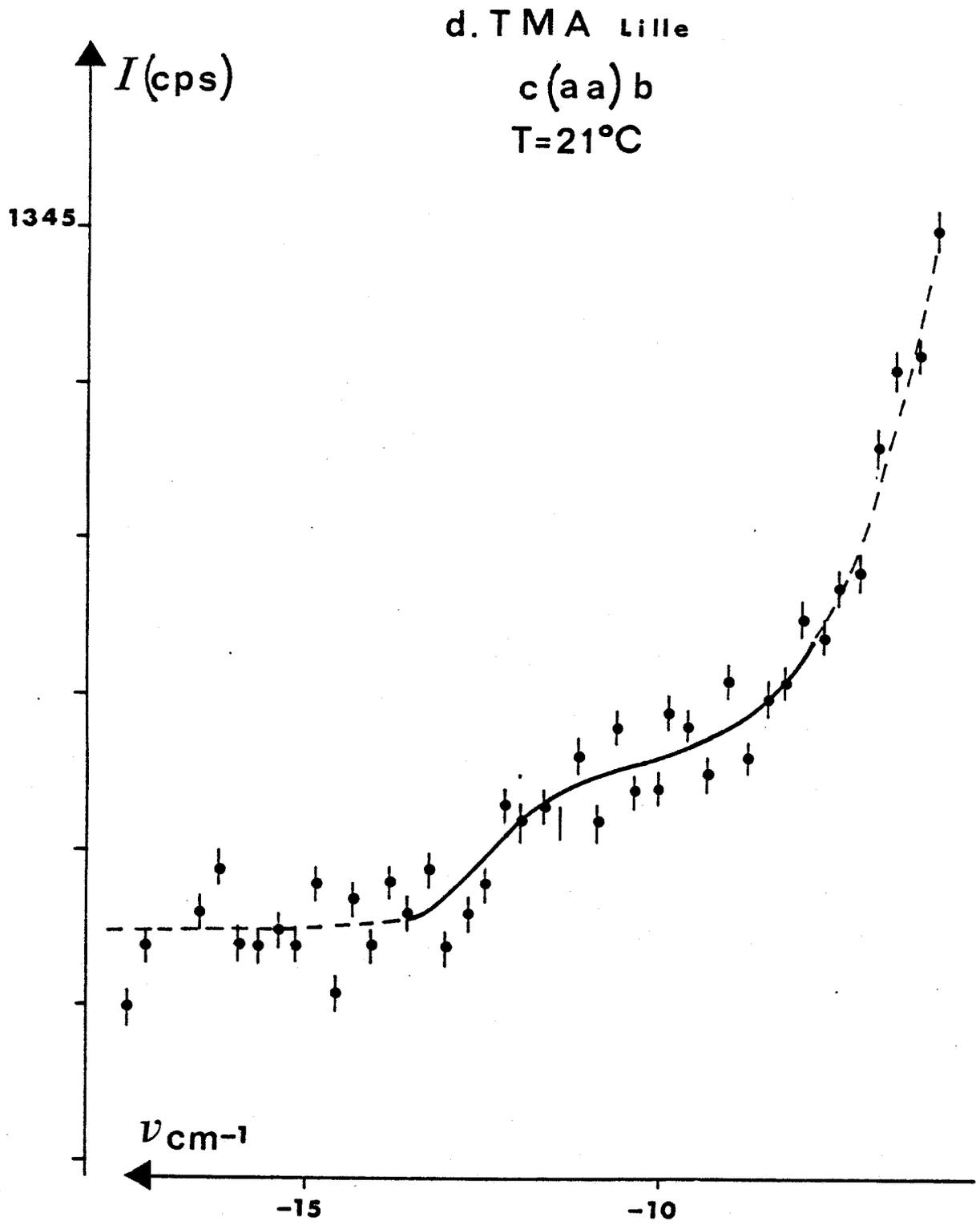


FIGURE 5.9 : Spectre Raman anti-stokes c(aa)b dans la zone spectrale -6 -17 cm^{-1} du TMAZC-Zn deutéré.

Enfin, la variation de la largeur de la composante quasi élastique présente dans les symétries A_g et B_{3g} est continue au passage de la transition à T_i .

- *Modes internes* -

Dans le tableau 5.12, nous avons reporté les fréquences des modes internes que nous avons observé dans la phase incommensurable du d-TMATC-Zn et pour comparaison celles obtenues dans la phase basse température monoclinique.

Nous notons l'existence de deux raies supplémentaires. La méthode du site prévoit qu'un mode de symétrie A_1 doit apparaître dans les symétries A_g et B_{2g} dans la phase haute température. Or, dans le tableau 5.11, nous voyons que la raie de fréquence 1145 cm^{-1} , correspondant à une vibration de symétrie A_1 dans le cas d'une molécule isolée, apparaît bien dans les symétries A_g et B_{2g} de la phase haute température. Par contre, dans la phase incommensurable (tableau 5.12) en plus de la géométrie aa (correspondant à la symétrie A_g de la phase haute température) où elle subsiste, cette raie à 1145 cm^{-1} apparaît maintenant dans la géométrie bc (symétrie B_{3g} de la phase haute température) et n'existe plus dans la géométrie ac (correspondant à la symétrie B_{2g} de la phase haute température).

Dans la phase monoclinique basse température, cette même raie apparaît dans les quatres géométries aa, ab, ac et bc.

Dans la phase incommensurable, un autre mode de fréquence 329 cm^{-1} apparaît dans la géométrie aa. Ce mode n'existe dans aucune symétrie de la phase haute température (tableau 5.11) et disparaît dans la phase monoclinique basse température. Ces deux modes nouveaux de la phase incommensurables correspondent bien à l'effet attendu de multiplication des modes.

-4°C				18°C			
A _g	A _g	B _g	B _g	Incommensurable			
aa	bc	ab	ac	aa	ab	ac	bc
	115.5	114.5	116.5		114	114	115
131	129.3	129	130.5	131.5	127.5	129	129
279.5	275.3	276	279	277	274.5	275.5	274
313.5	313	313	314	313	313	313	312.5
				329			
386	385.5	387	386	386	386	386	385.5
680	681	681	680.5	680	681	681	681
816.5	816	816	816	815	816.5	815	815
920	920.5	920.5	920.5	919.5	920	920	920.5
1055.5	1057	1056.5	1056.5	1055	1056	1055	1055.5
1145	1145.5	1145	1145	1144.5			1145
1190.5	1190.5	1192	1191	1190	1191	1191	1189.5
2079	2079	2080	2079.5	2079	2080.5	2078.5	2079
2103			~2106	2105		~2108	
2116.5			2116	2551.5		~2116	2117
2134.5	~2135		2136	2133		~2131	
2183	~2182	2184.5	~2182	2183		~2183	~2181
2276	2277	2277	2277	2275.5	2276.5	2277	2275.5

TABEAU 5.12 : Fréquences internes observées (cm^{-1}) dans la phase incommensurable et dans la phase monoclinique du d-TMTC-Zn ($\Delta\nu = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$)



b - Phase commensurable orthorhombique

La phase d'ancrage où le vecteur d'onde de la modulation se bloque sur la valeur commensurable $\frac{2}{5} a^*$ dans le produit hydrogéné et $\frac{3}{7} a^*$ dans le composé deutéré apparaît à $T_c = 7.5^\circ\text{C}$ (280.5K) pour le h-TMATC-Zn et à $T_c = 11^\circ\text{C}$ (284K) pour le d-TMATC-Zn, échantillon provenant de Lille. Dans l'échantillon provenant de Montpellier, cette phase ne s'étend que sur deux degrés, entre $T_c = 6.5^\circ\text{C}$ (279.5K) et $T_n = 4.5^\circ\text{C}$ (277.5K).

D'autre part, dans le TMATC-Zn hydrogéné, cette phase est ferroélectrique, de polarisation spontanée portée par l'axe Oy (13)

Dans les spectres de diffusion Raman, rien ne permet de déceler la présence de cette transition, l'allure générale des enregistrements restant la même que dans la phase incommensurable.

c - Phase monoclinique basse température

Le vecteur d'onde de la modulation vaut $\frac{1}{3} a^*$ pour les deux composés. La phase monoclinique apparaît à $T_n = 3.3^\circ\text{C}$ (276.3K) dans le h-TMATC-Zn et à $T_n = 1.5^\circ\text{C}$ (274.3K) dans le d-TMATC-Zn échantillon de Lille. Dans le composé deutéré provenant de Montpellier, nous notons la présence d'une surstructure 2 supplémentaire qui s'étend entre 4.5°C (277.5K) et -1.4°C (271.6K) température à laquelle le vecteur d'onde de la modulation prend la valeur $\frac{1}{3} a^*$.

- *Mise en évidence de la transition* -

En diffusion Raman, le passage de cette transition est mis en évidence par plusieurs changements dans l'allure des spectres.

Dans la géométrie $c(aa)b$, comme le montre la figure 5.10, nous notons l'apparition d'un mode dans le pied de la raie à 130 cm^{-1} . Ce mode a une fréquence voisine de 110 cm^{-1} .

Dans la géométrie c(ac)b (figure 5.11) un mode de fréquence 24.5 cm^{-1} apparaît au passage de cette transition. D'autre part, l'intensité du mode pointé à 129 cm^{-1} augmente considérablement alors que celle du mode voisin à 115 cm^{-1} ne change pas. Sur la figure 5.12, nous avons tracé la variation de l'intensité du mode à 129 cm^{-1} en fonction de la température. Il est aisé de voir sur cette courbe que la zone de transition se situe vers 1°C .

Dans la géométrie c(bc)b, nous notons une très nette diminution dans la largeur de la composante quasi élastique lorsqu'on abaisse la température, ce qui donne une meilleure définition du mode basse fréquence voisin de 24 cm^{-1} . D'autre part, l'intensité de la raie à 129 cm^{-1} diminue légèrement pour être de même intensité que celle à 115 cm^{-1} . Ces résultats apparaissent sur la figure 5.13.

Enfin, dans la géométrie c(ab)b, une composante quasi élastique apparaît à -3°C . Le mode basse fréquence $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ de très faible intensité auparavant est bien défini à -3°C , comme le montre la figure 5.14. De plus, les intensités des modes à 115 cm^{-1} et 128 cm^{-1} deviennent égales.

Dans le composé deutéré provenant de Montpellier, nous avons cherché à mettre en évidence la surstructure 2 supplémentaire. Hélas, en centre de zone, rien ne permet sur les spectres de déceler ce changement, les enregistrements étant, pour une même géométrie, identiques à ceux du TMATC-Zn deutéré, échantillon de Lille.

Notons également que dans le composé hydrogéné, dans la même géométrie de diffusion, les changements d'allure des spectres à la transition sont identiques à ceux observés dans le produit deutéré aussi bien l'échantillon de Lille que celui de Montpellier.

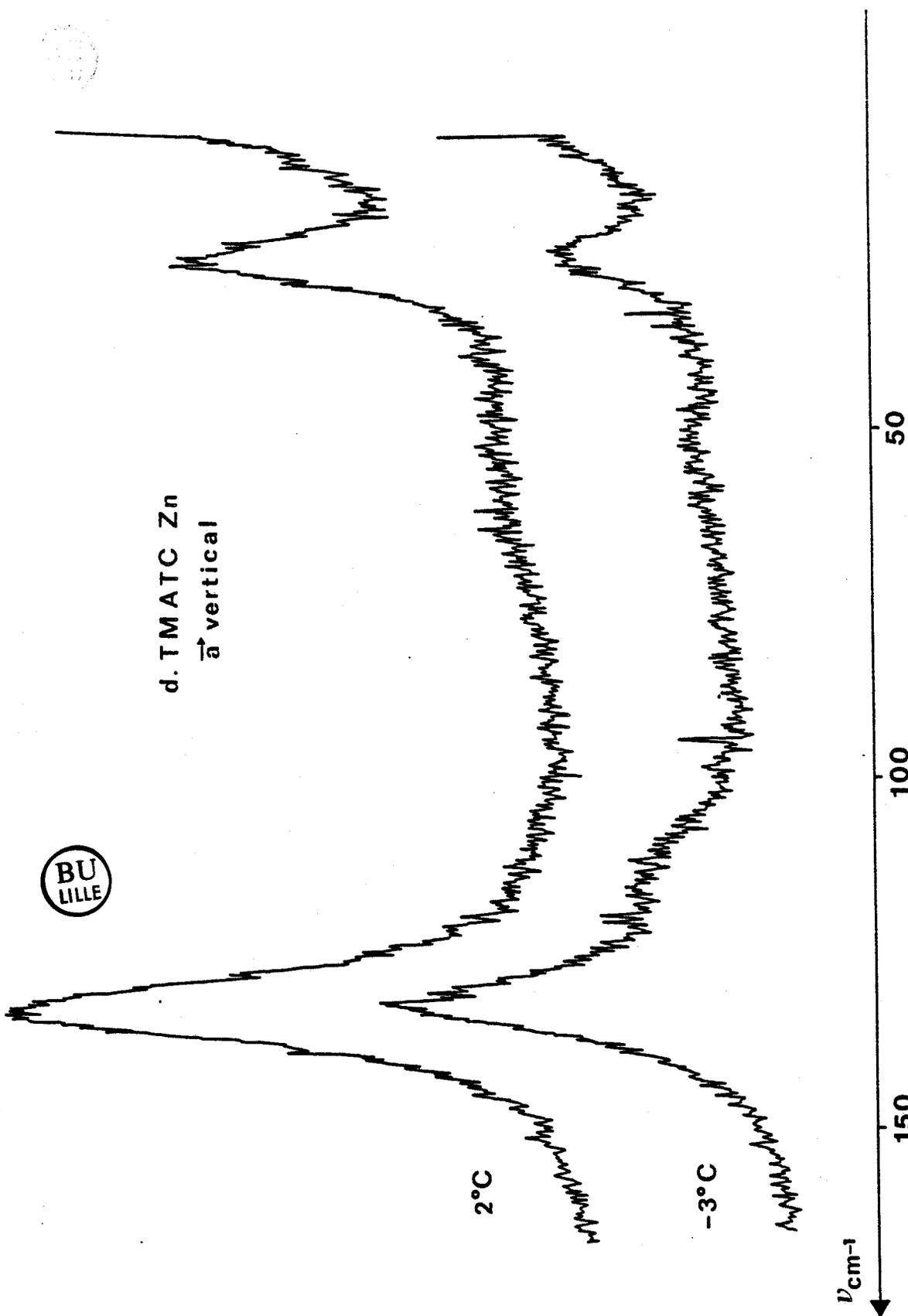
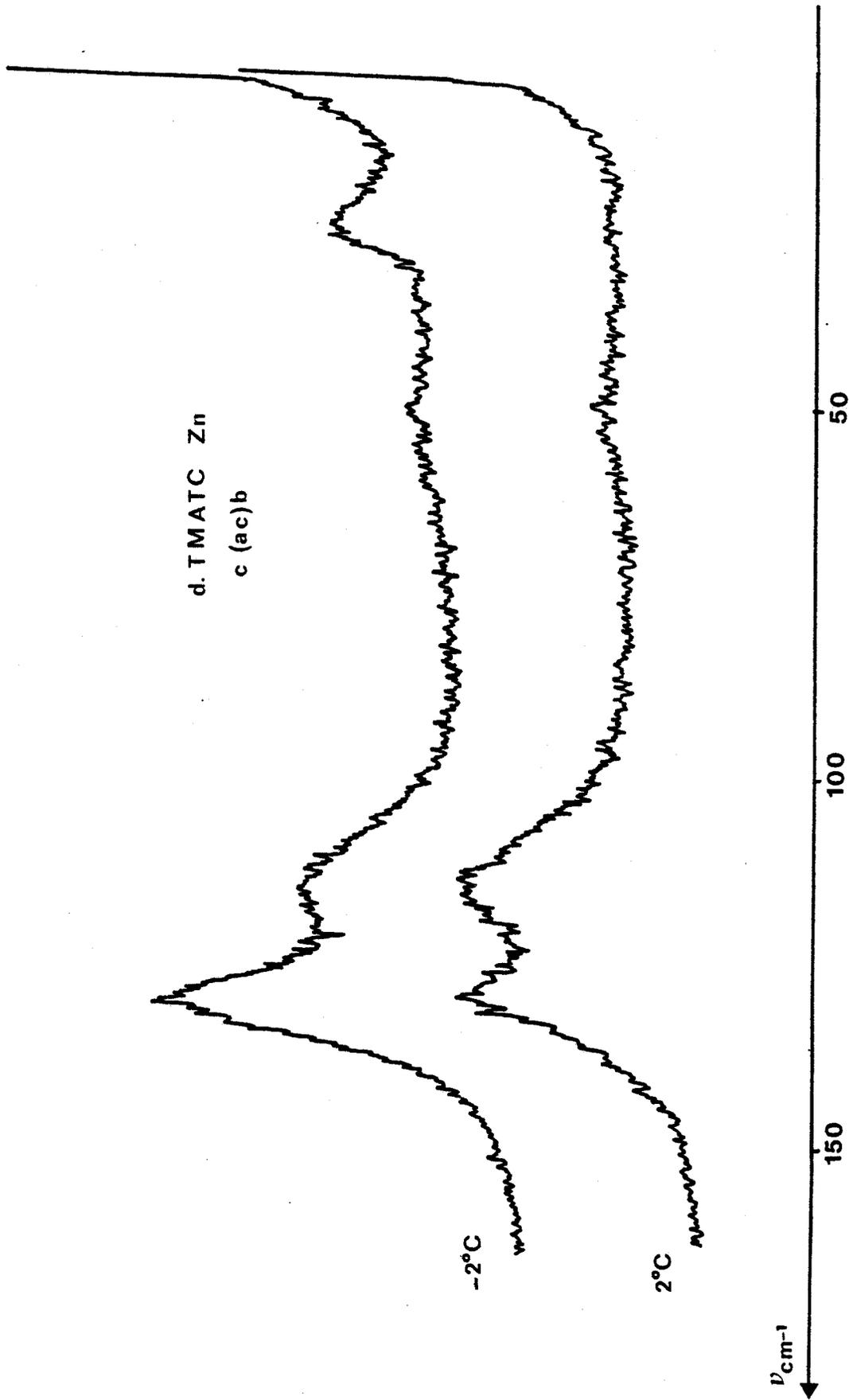


FIGURE 5.10 : Spectre Raman c(aa)b à $T = 2^{\circ}\text{C}$ et $T = -3^{\circ}\text{C}$ du TMATC-Zn deutéré



TABEAU 5.11 : Spectres Raman *c(ac)b* à $T = 2^{\circ}\text{C}$ et $T = -2^{\circ}\text{C}$ du TMATC-Zn deutéré.

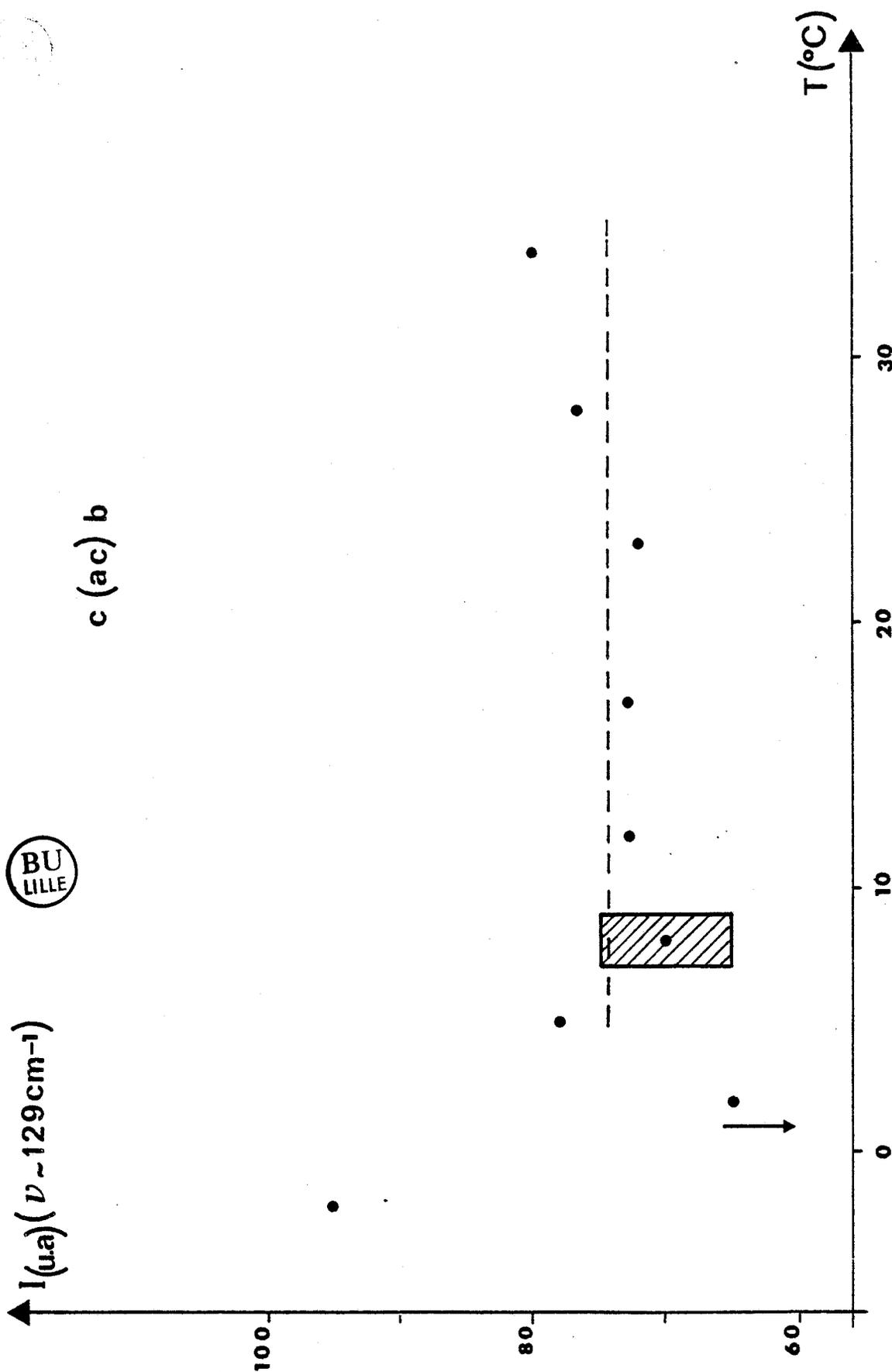


FIGURE 5.12 : Evolution de l'intensité du mode à 129 cm^{-1} en fonction de la température pour le TMATC-Zn deutéré.

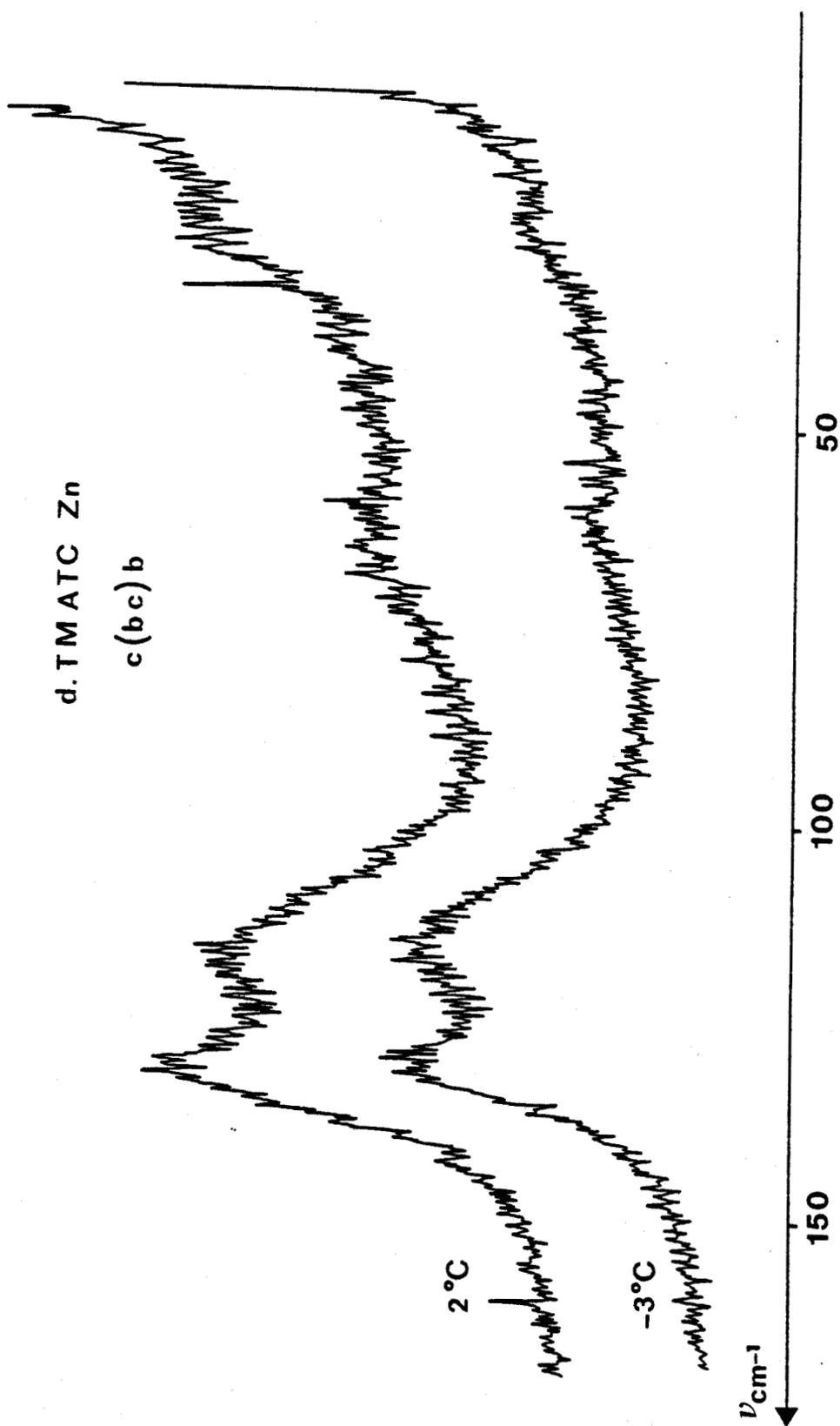


FIGURE 5.13 : Spectre Raman *c(bc)b* à $T = 2^\circ\text{C}$ et $T = -3^\circ\text{C}$ du TMATC-Zn deutéré.

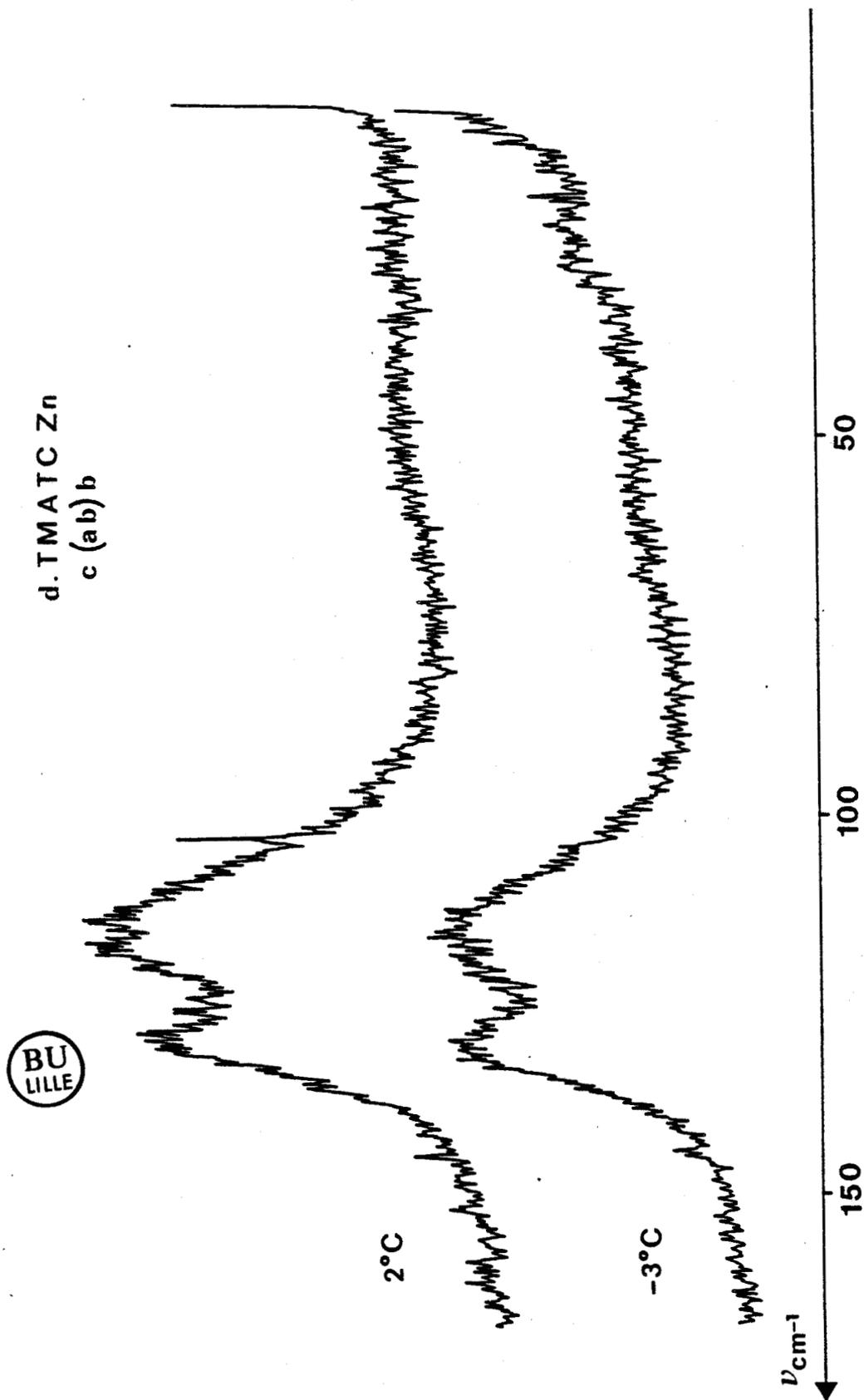


FIGURE 5.14 : Spectres Raman *c(ab)b* à $T = 2^\circ\text{C}$ et $T = -3^\circ\text{C}$ du TMATC-Zn deutéré.

- Règles de sélection Raman et symétrie des raies -

Dans la phase monoclinique, le cristal de Tétraméthylammonium chlorozincate possède la symétrie C_{2h} .

Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à cette symétrie sont (Poulet, Mathieu, 1970) (4) :

$$\bar{A}_g = \begin{pmatrix} a & d & . \\ d & b & . \\ . & . & c \end{pmatrix} \quad \bar{B}_g = \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & f \\ e & f & . \end{pmatrix}$$

avec $Oz // C_2$.

Puisque nous avons quatre polarisations possibles de diffusion et seulement deux symétries, les spectres doivent être semblables deux à deux aux intensités près. C'est ce que nous observons dans les enregistrements comme le montrent les figures 5.15 a et b.

Nous connaissons la géométrie dans laquelle ces spectres ont été réalisés : axe \vec{a} vertical, \vec{K}_I dirigé suivant l'axe \vec{c} et \vec{K}_d parallèle à l'axe \vec{b} .

A partir des données tensorielles et par la méthode habituelle de calcul, nous obtenons les trois possibilités de symétrie résumées dans le tableau 5.13. Le seul cas où les spectres VV et VH ont même symétrie correspond au 1er cas. Nous en déduisons donc que l'axe C_2 conservé dans la phase monoclinique n'est pas l'axe \vec{a} donné par la littérature mais plutôt l'axe \vec{b} , puisque les tenseurs sont donnés pour une orientation correspondant à l'axe C_2 parallèle à Oz . Il semble donc que le groupe spatial de cette phase ne soit pas $P2_1/n$ 11.

- Evolution du spectre basse fréquence dans la phase monoclinique -

Nous avons poursuivi notre étude jusqu'à $T = -80^\circ\text{C}$ (193K), la phase monoclinique s'étendant jusqu'à environ $T = -92^\circ\text{C}$ (181K).

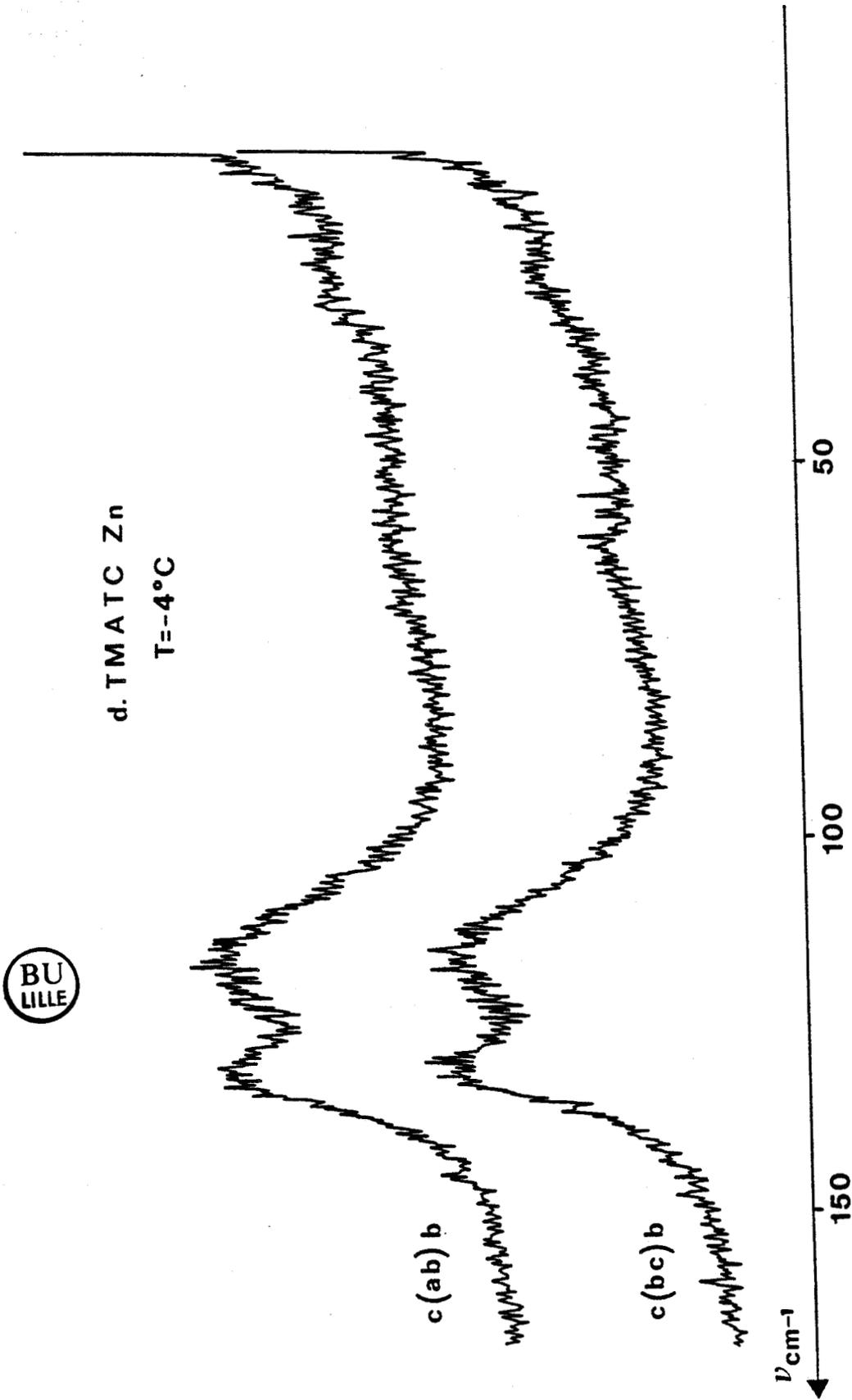


FIGURE 5.15.a : Spectres Raman de la phase monoclinique du TMATC-Zn deutéré.

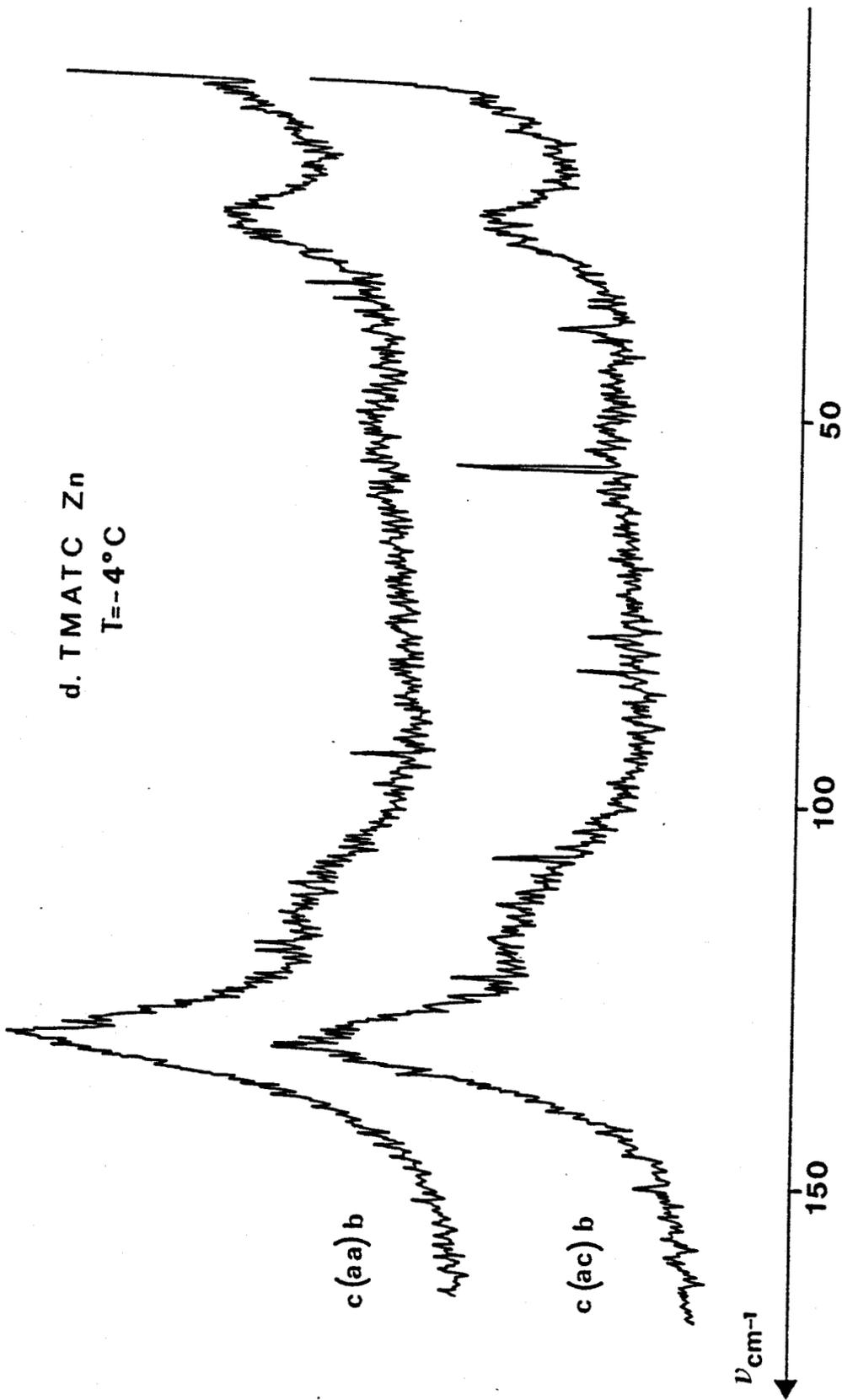


FIGURE 5.15.b : Spectres Raman de la phase monoclinique du TMATC-Zn deutere.



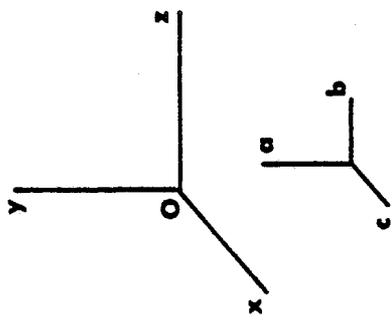
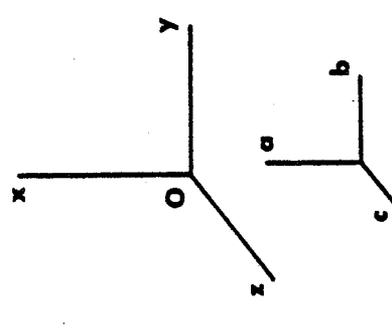
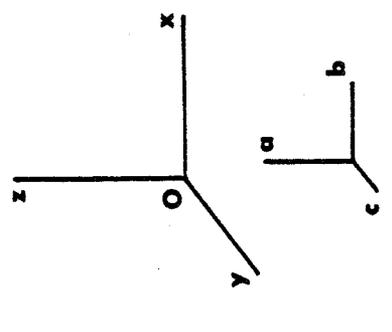
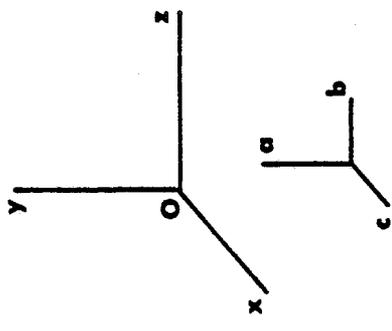
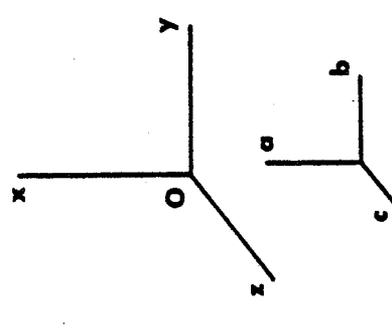
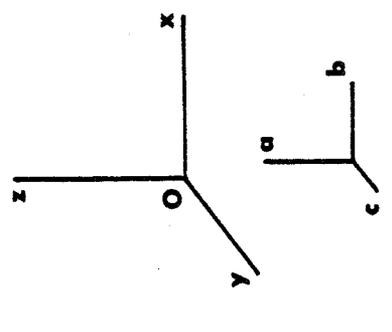
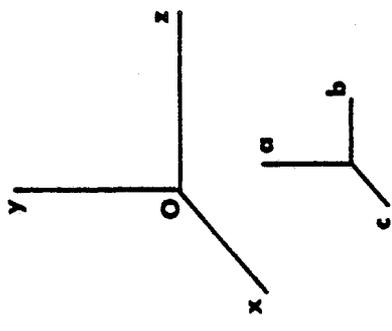
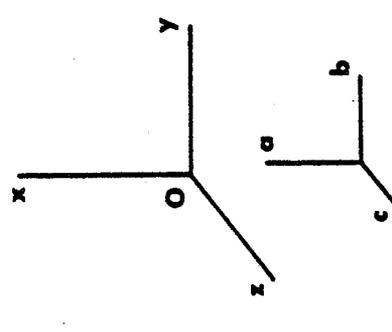
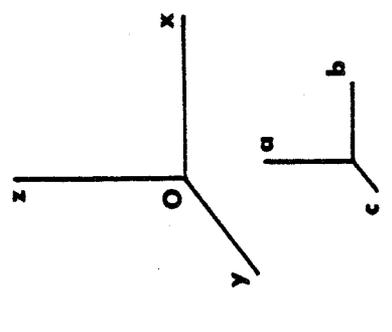
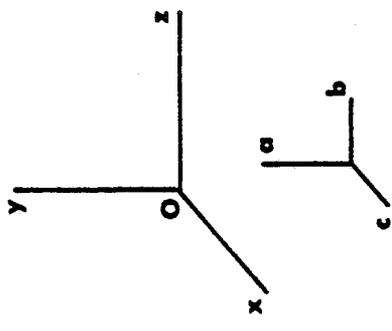
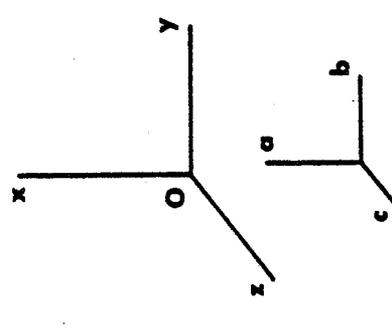
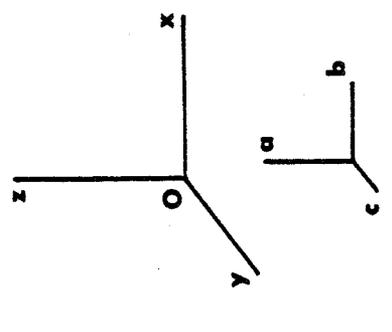
Notation de Porto	Polarisations	1er Cas	2è Cas	3è Cas
c(aa)b	VV			
c(ab)b	HV			
c(ac)b	VH			
c(bc)b	HH			

TABLEAU 5.13 : Symétries possibles dans la phase monoclinique.

Les modes basses fréquences ont été suivis à travers cette phase.

Dans le TMATC-Zn deutéré, aussi bien sur l'échantillon de Lille que sur celui de Montpellier, un changement dans l'allure des spectres intervient entre -4°C (269K) et -12°C (261K). Notamment, l'épaulement à 110 cm^{-1} dans la géométrie $c(aa)b$ et le mode à 24.5 cm^{-1} dans la géométrie $c(ac)b$ disparaissent. D'autre part, l'intensité du mode à 129 cm^{-1} dans la géométrie $c(ac)b$ diminue pour redevenir sensiblement égale à celle du mode à 115 cm^{-1} . Nous montrons ces changements de spectres sur la figure 5.16. Les spectres ne sont plus semblables deux à deux mais chaque spectre a repris une allure différente. Il semble donc qu'une transition de phase supplémentaire ait eu lieu dans cet intervalle de température. Cette nouvelle transition serait due à un effet de deutération car dans le composé hydrogéné, ces changements de spectre ne se produisent pas. Sur la figure 5.17, nous montrons par exemple que l'épaulement vers 115 cm^{-1} subsiste à basse température dans le composé hydrogéné.

Nos résultats sont donc en désaccord avec la séquence de phase donnée par Gesi (14) pour le TMATC-Zn deutéré. Dans cet article, l'auteur s'est intéressé à l'effet de la deutération sur les températures de transition. Il a donc travaillé dans des zones de température correspondant aux températures de transition du TMATC-Zn hydrogéné. Par conséquent, des mesures de constante diélectrique n'ont pas été réalisées entre -5°C (268K) et -90°C (183K). Il n'est pas étonnant qu'une telle transition n'ait pas été reportée.

Un résultat intéressant de cette étude dans la phase basse température réside dans l'apparition d'un mode très basse fréquence vers 10 cm^{-1} aussi bien dans le produit deutéré qu'hydrogéné. Ce mode apparaît cependant plus tôt en température (vers -10°C) dans le TMATC-Zn deutéré que dans le TMATC-Zn hydrogéné (vers -50°C). Cette différence est due principalement à l'existence d'une composante quasi élastique moins importante dans le composé deutéré ce qui favorise l'extraction du mode. Sur la figure 5.18, nous montrons l'existence de ce mode aussi bien en stokes qu'en anti stokes. Nous

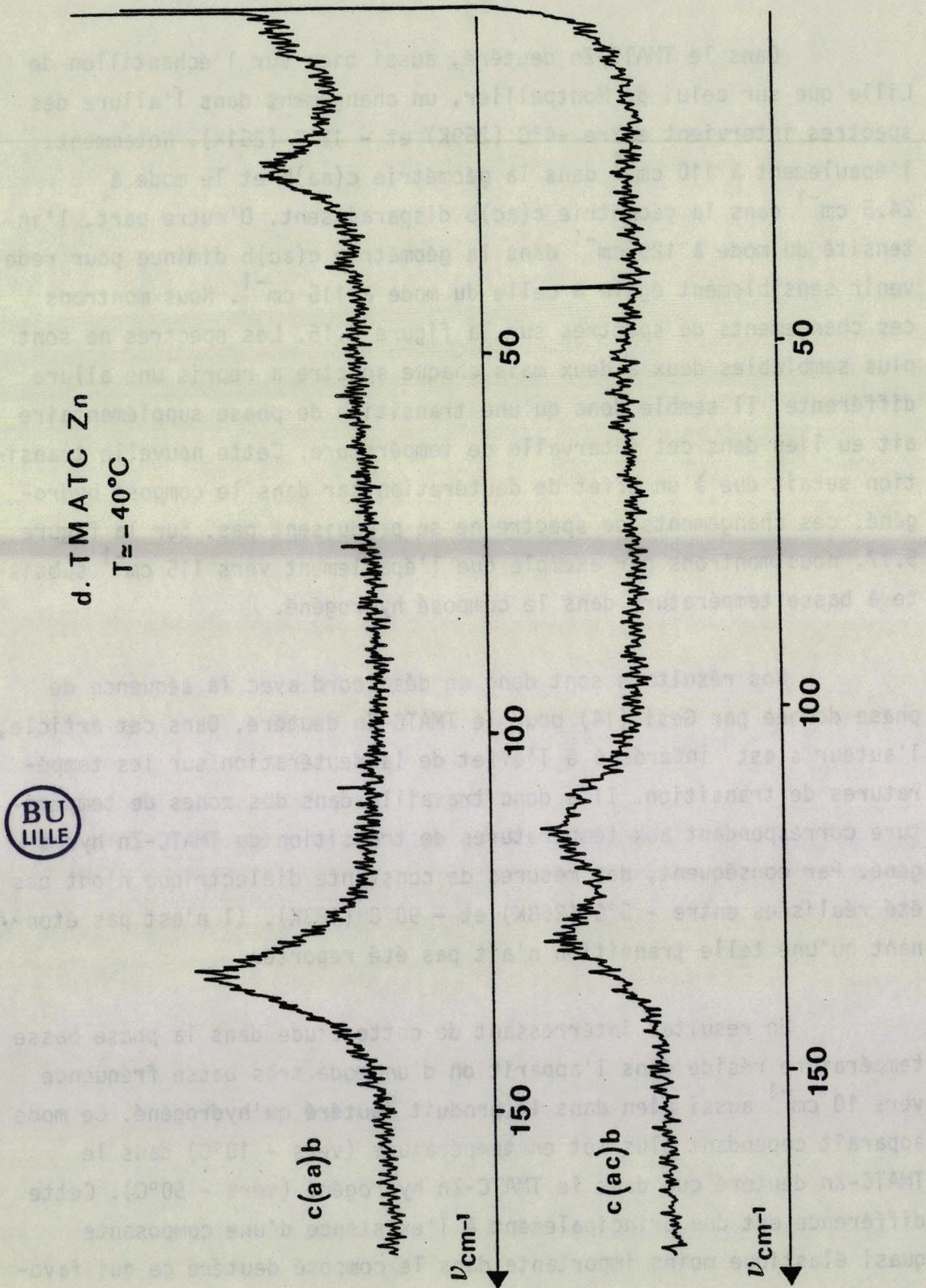


FIGURE 5.16 : Allure des spectres *c(aa)b* et *c(ac)b* du TMATC-Zn deutéré dans la phase basse température.

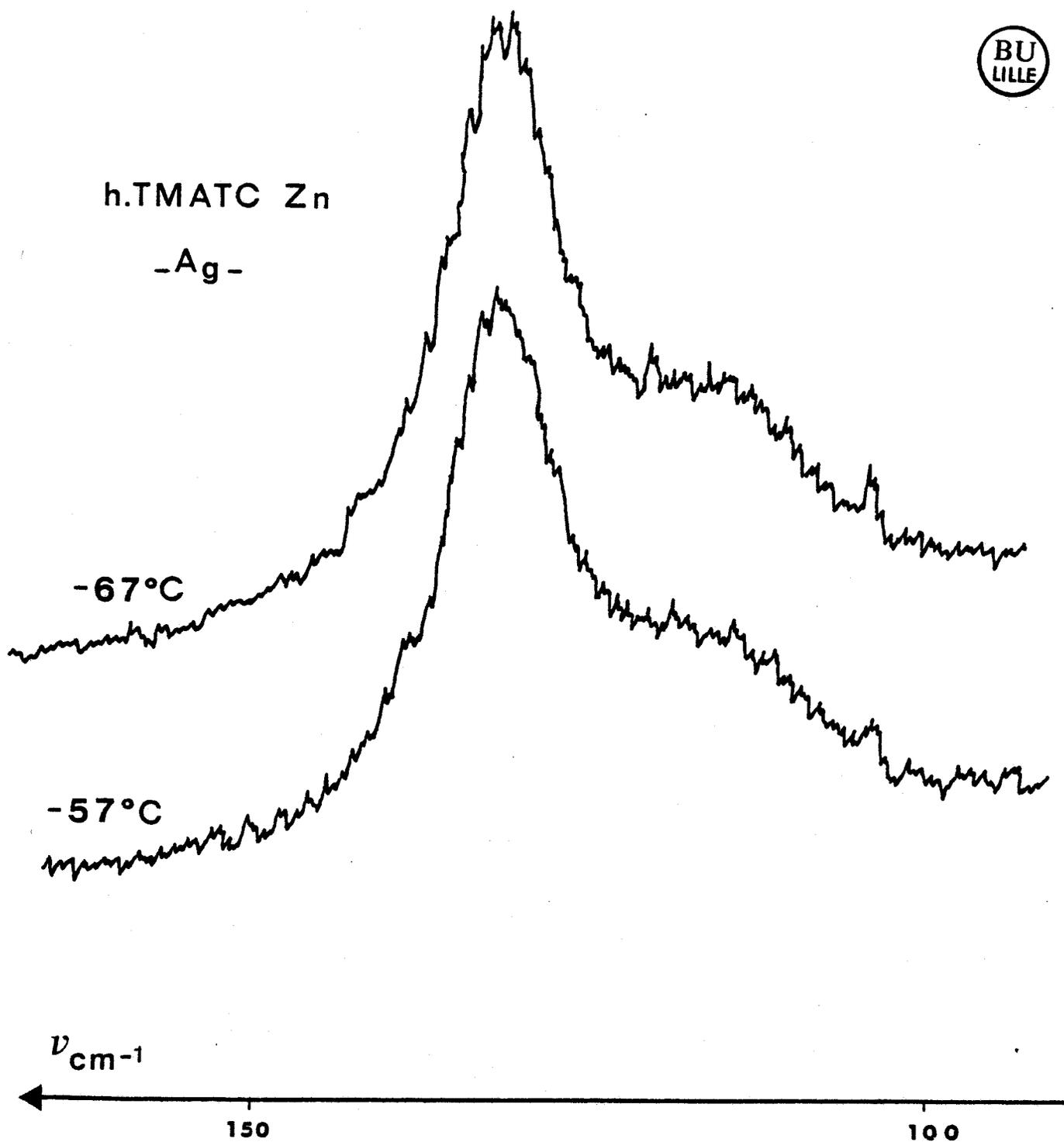


FIGURE 5.17 : Spectre Raman basse température du TMATC-Zn hydrogéné dans la zone spectrale 100-150 cm^{-1} .

étudierons l'évolution en température de ce mode dans le paragraphe 5.2.4.

Les modes basse fréquence du TMATC-Zn hydrogéné ont été étudiés dans la phase basse température dans la géométrie de diffusion où \vec{K}_d est parallèle à \vec{a} . Les figures 5.19. a-d montrent cette évolution en fonction de la température. Nous remarquons que le mode de fréquence $\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ apparaît aussi bien dans la symétrie A_g que B_g dans cette géométrie. D'autre part, dans la polarisation HH, nous notons l'existence d'un autre mode vers 18 cm^{-1} . Ce mode commence à apparaître vers -72°C (201K) et ce mode n'a été vu uniquement que dans cette géométrie. Au fur et à mesure que la température diminue le cristal devient plus harmonique et les modes sont mieux définis. Enfin, nous notons la diminution de la composante quasi élastique avec la température. Cette composante de désordre sera étudiée ultérieurement.

5.2.3. Evolution du mode à 24 cm^{-1} en fonction de la température

Comme nous l'avons vu, il n'y a pas de changement dans l'allure des spectres qui pourrait rendre compte des diverses transitions de phase mis à part le changement associé à la transition phase orthorhombique - phase monoclinique. Nous avons alors entrepris de relever les fréquences des différents modes de la zone spectrale $4 \text{ cm}^{-1} - 150 \text{ cm}^{-1}$ dans le TMATC-Zn deutéré depuis la phase haute température jusqu'à la phase monoclinique et ceci pour toutes les orientations. Ces fréquences sont données dans le tableau 5.14. Nous n'enregistrons pas de variation significative de la fréquence dans le domaine de température étudié comme le montre à titre d'exemple la figure 5.20.

La raie située à 24 cm^{-1} étant intense et bien définie, nous avons étudié l'évolution de sa fréquence en fonction de la température entre $T = -80^\circ\text{C}$ (193K) et $T = 150^\circ\text{C}$ (423K). Sa variation est donnée

$t = -80^{\circ}\text{C}$
(V V)

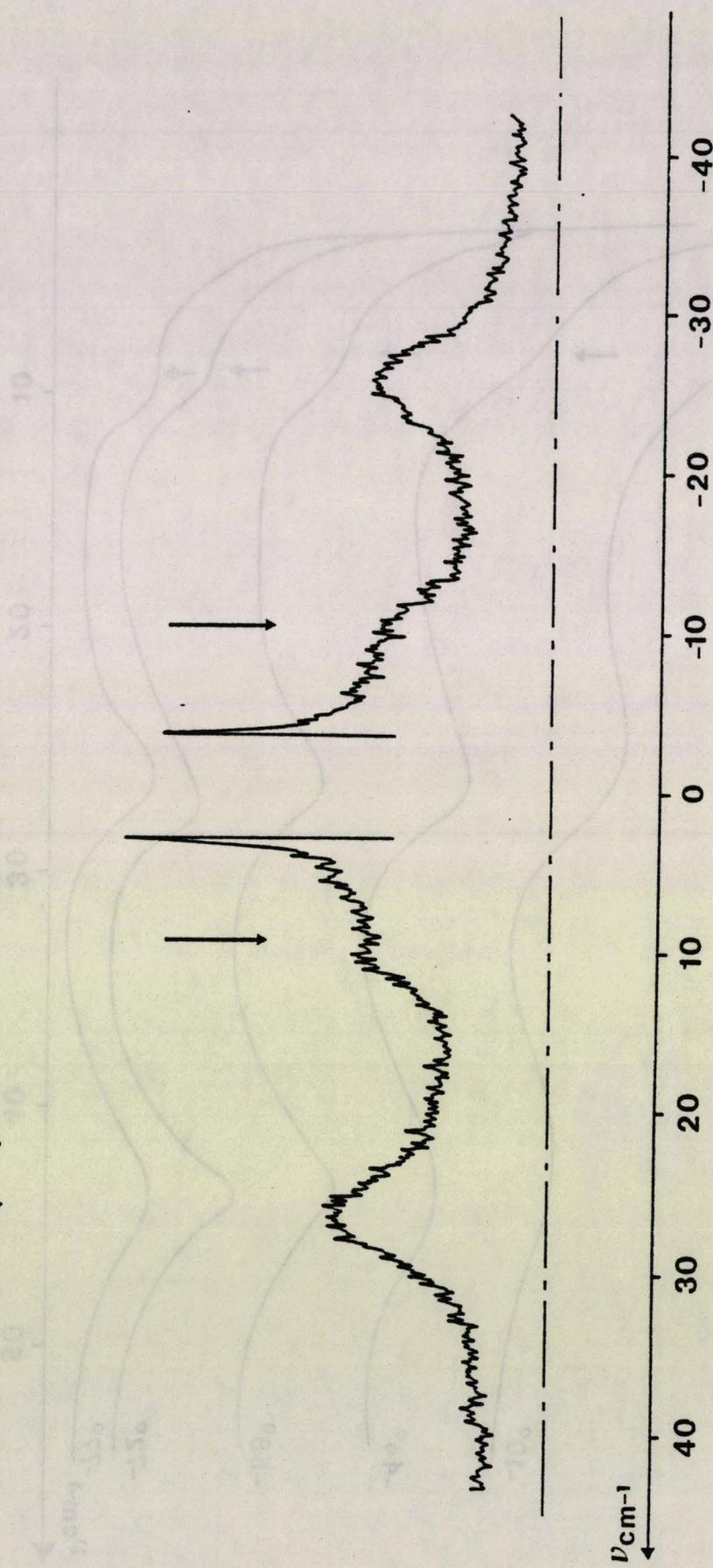


FIGURE 5.18 : Spectre Raman $c(aa)b$ du TMATC-Zn deutéré.



BU
LILLE

VV. Ag
(x-z)(y,y)(x+z)

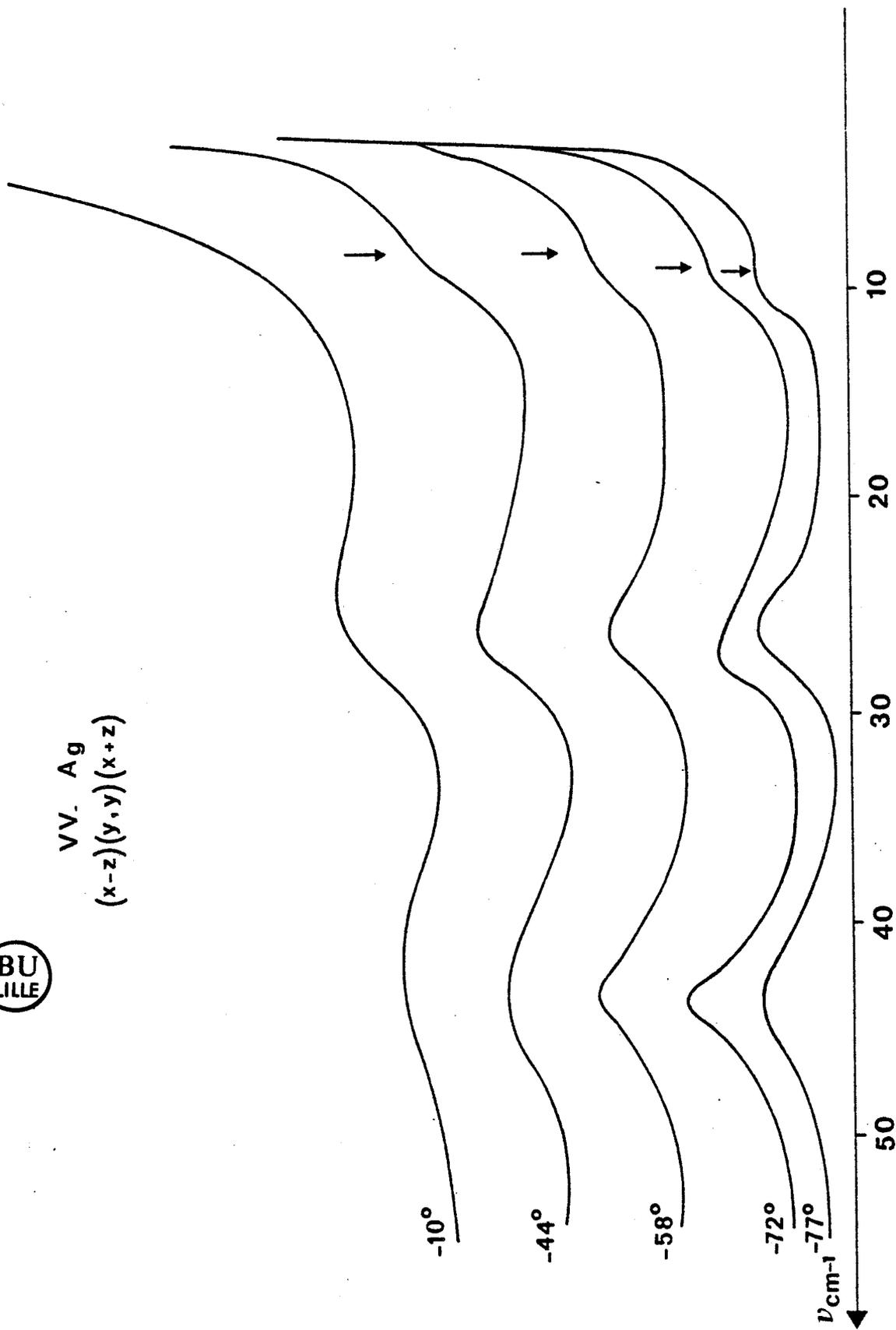


FIGURE 5.19.a : Spectres Raman basse fréquence dans la polarisation VV du TMATC-Zn hydrogéné à différentes températures.

HH - Ag
 $(x-z)(x+z, x-z)(x+z)$

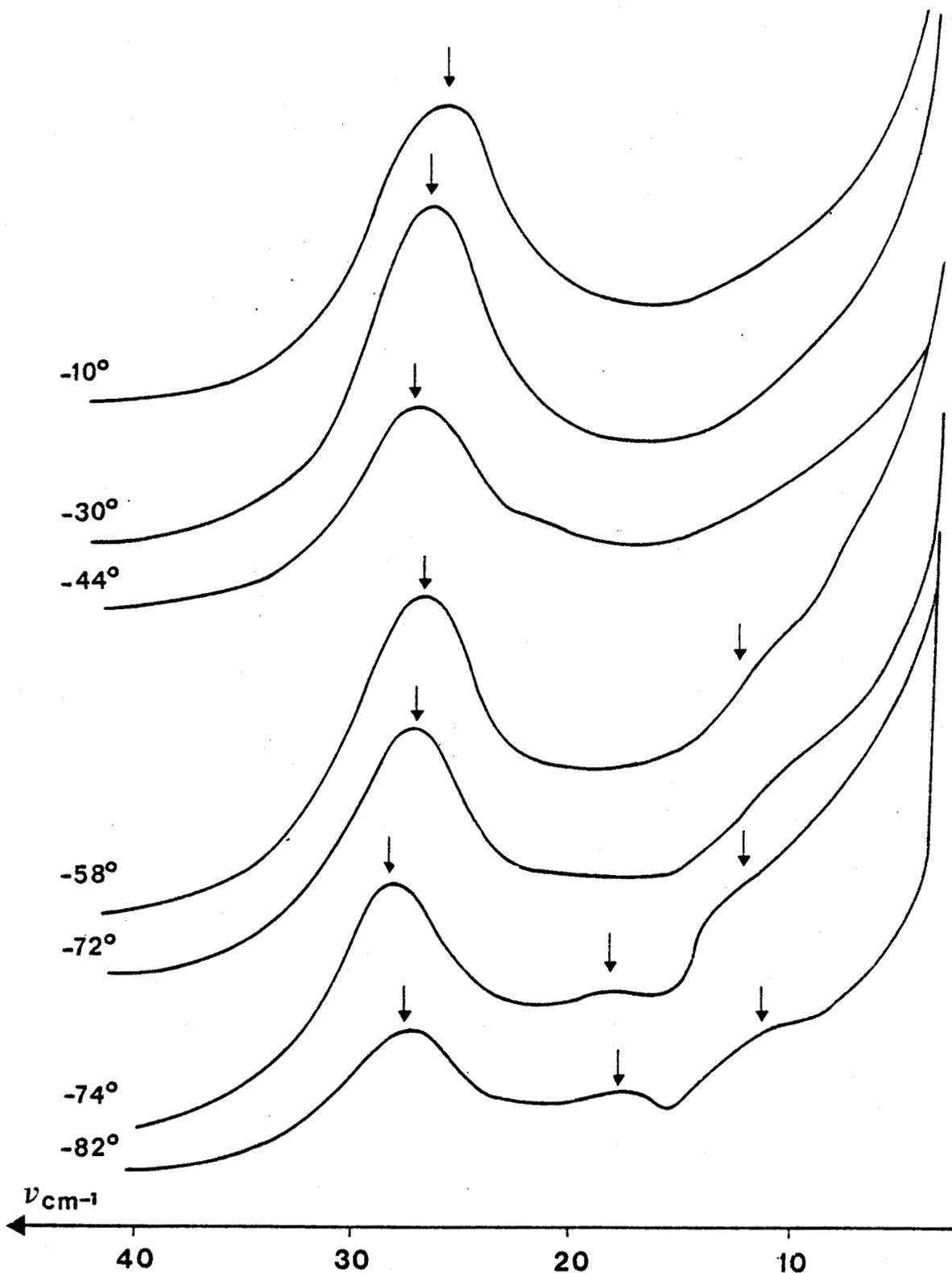


FIGURE 5.19.b : Spectre Raman basse fréquence dans la polarisation HH du TMATC-Zn hydrogéné à différentes températures.

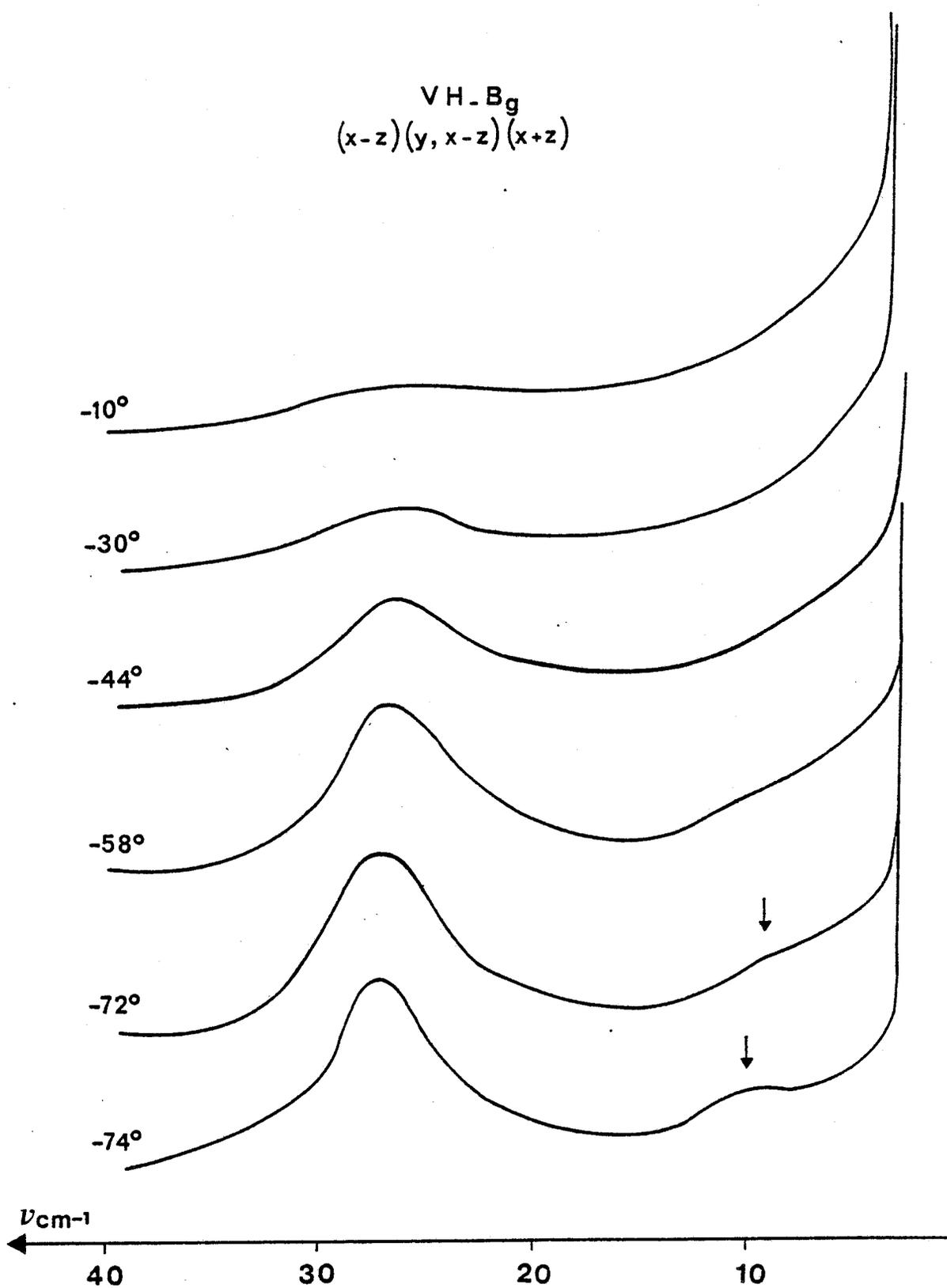


FIGURE 5.19.c : Spectres Raman basse fréquence dans la polarisation VH du TMATC-Zn hydrogéné à différentes températures.

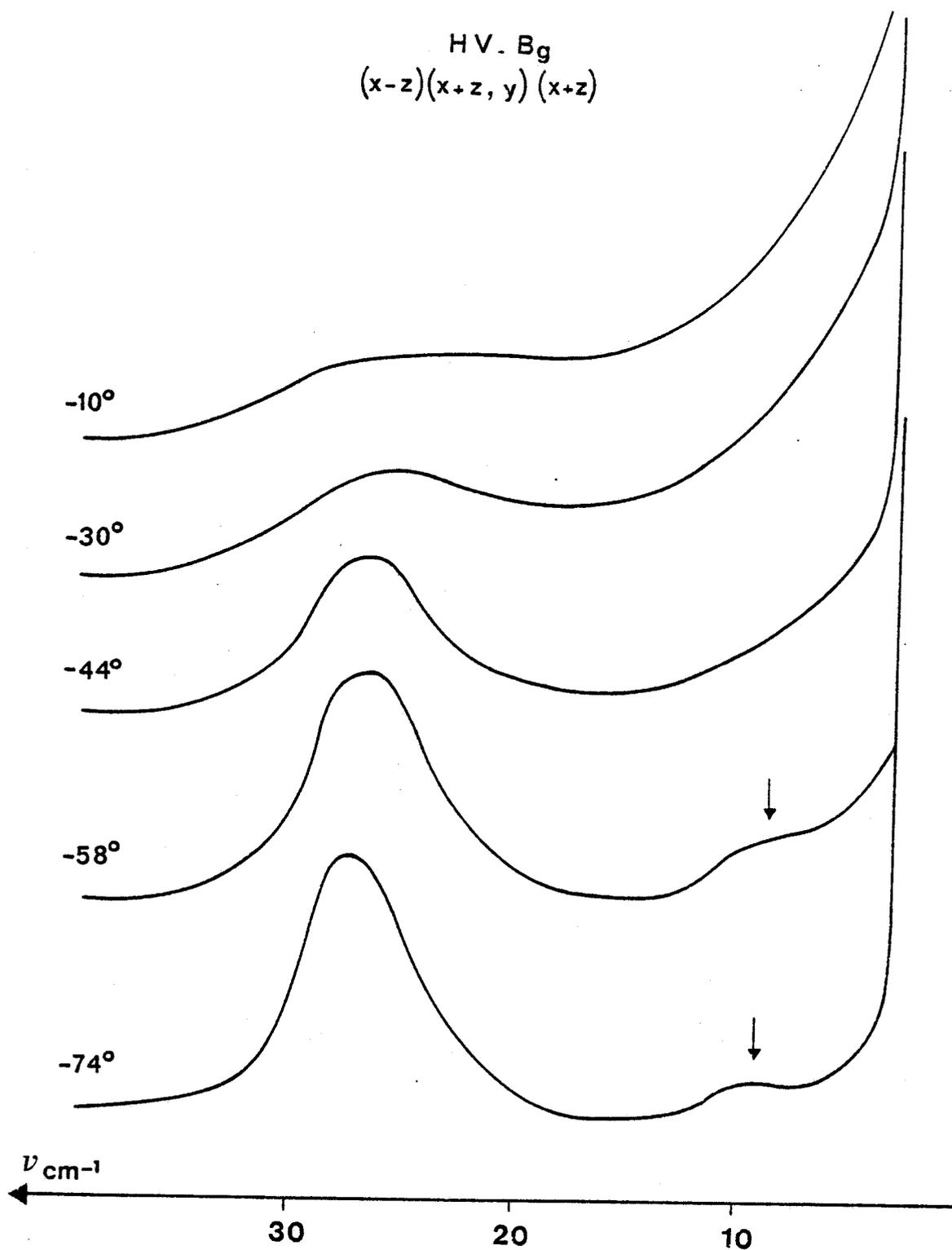


FIGURE 5.19.d : Spectres Raman basse fréquence dans la polarisation HV du TMATC-Zn hydrogéné à différentes températures.

sur la figure 5.21. Le comportement de ce mode est le même pour les deux composés hydrogéné et deutéré. On peut donc en déduire que ce mode met en jeu uniquement des mouvements des ions $ZnCl_4$. Cette courbe présente deux régimes bien distincts. L'un, dans la phase basse température correspond à une variation linéaire classique de la fréquence en fonction de la température ($\frac{\partial \nu}{\partial T} = - 0.021 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{d}^\circ^{-1}$). La fréquence du mode croît comme la température diminue (dilatation thermique + interactions phonons-phonons). L'autre, dans la phase haute température correspond à une variation nulle de la fréquence en fonction de la température, variation généralement spécifique des modes externes dans les cristaux présentant un désordre orientationnel. Le changement de régime de cette courbe au voisinage de T_n correspond à un changement de symétrie cristalline.

Une analyse précise de la variation de largeur de l'ensemble des modes basse fréquence en fonction de la température est très difficile à réaliser. En effet, les modes sont mal définis, peu intenses, ou se recouvrent les uns avec les autres. Seul, le mode pointé vers 24 cm^{-1} , dont la variation en fréquence a été étudiée juste avant, permet une analyse correcte. Nous avons pour ce mode, dans la configuration c(aa)b où il est le plus intense, relevé sa largeur Γ en fonction de la température. La figure 5.22 présente la courbe $\Gamma = f(T)$ pour le composé deutéré. Après une croissance dans la phase BT ($\frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0.04 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{d}^\circ^{-1}$) la largeur tend à devenir constante dans la phase haute température. Deux comportements distincts ressortent donc de cette courbe, l'un dans la phase basse température, l'autre dans la phase haute température avec une variation de pente correspondant aux transitions dans la zone de température attendue. Cependant, le point d'inflexion de la courbe ne permet pas de définir expérimentalement la température de transition du fait de la présence de la phase incommensurable dans laquelle nous ne connaissons par la variation exacte. il faut noter que les largeurs totales reportées sur la figure 5.22 sont des valeurs déconvoluées de la fonction d'appareil ($\Gamma_a = 0.8 \text{ cm}^{-1}$).

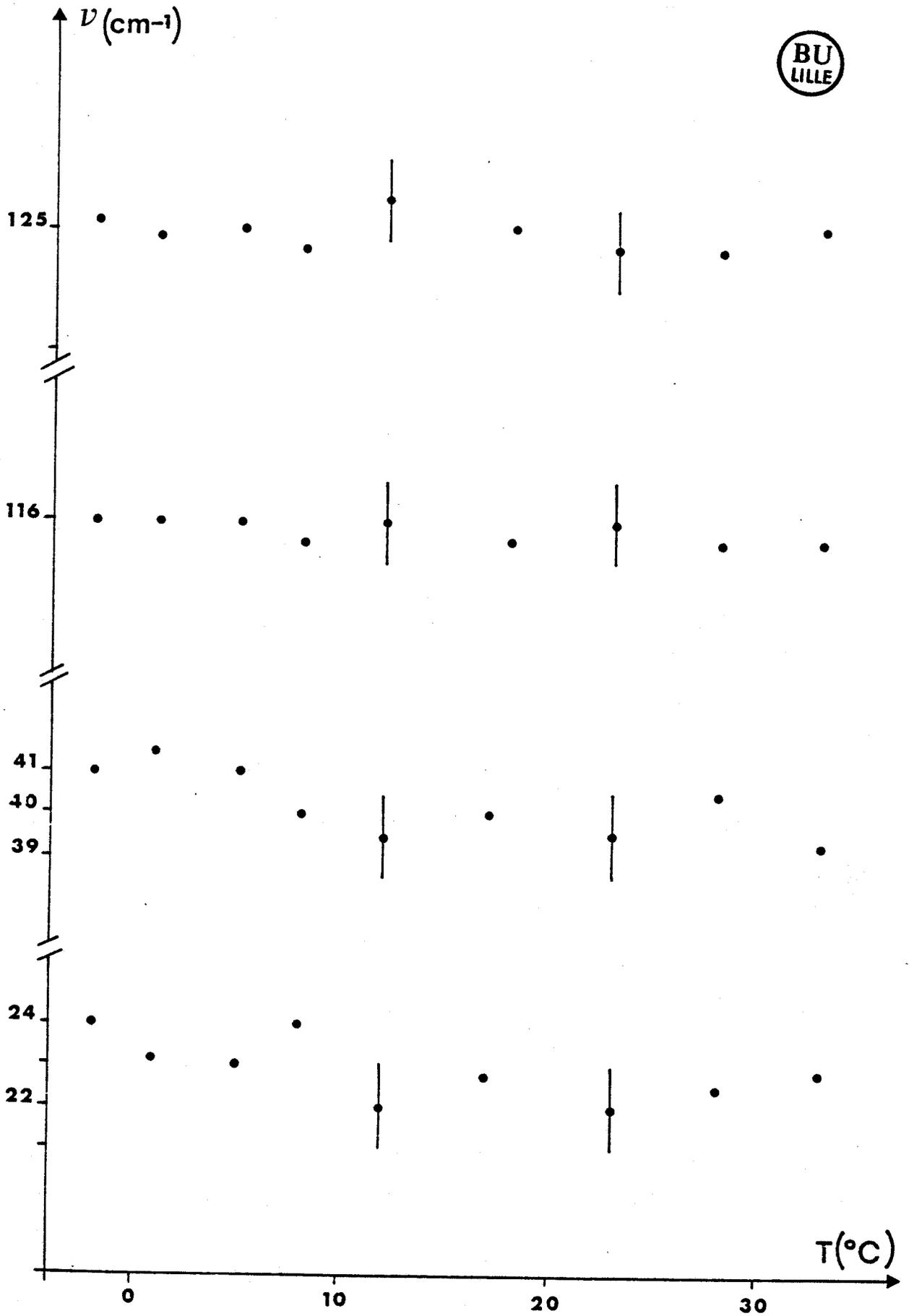


FIGURE 5.20 : Evolution des fréquences Raman a(bb)c des modes de la zone spectrale 4 - 150 cm^{-1} du TMATC-Zn deutéré

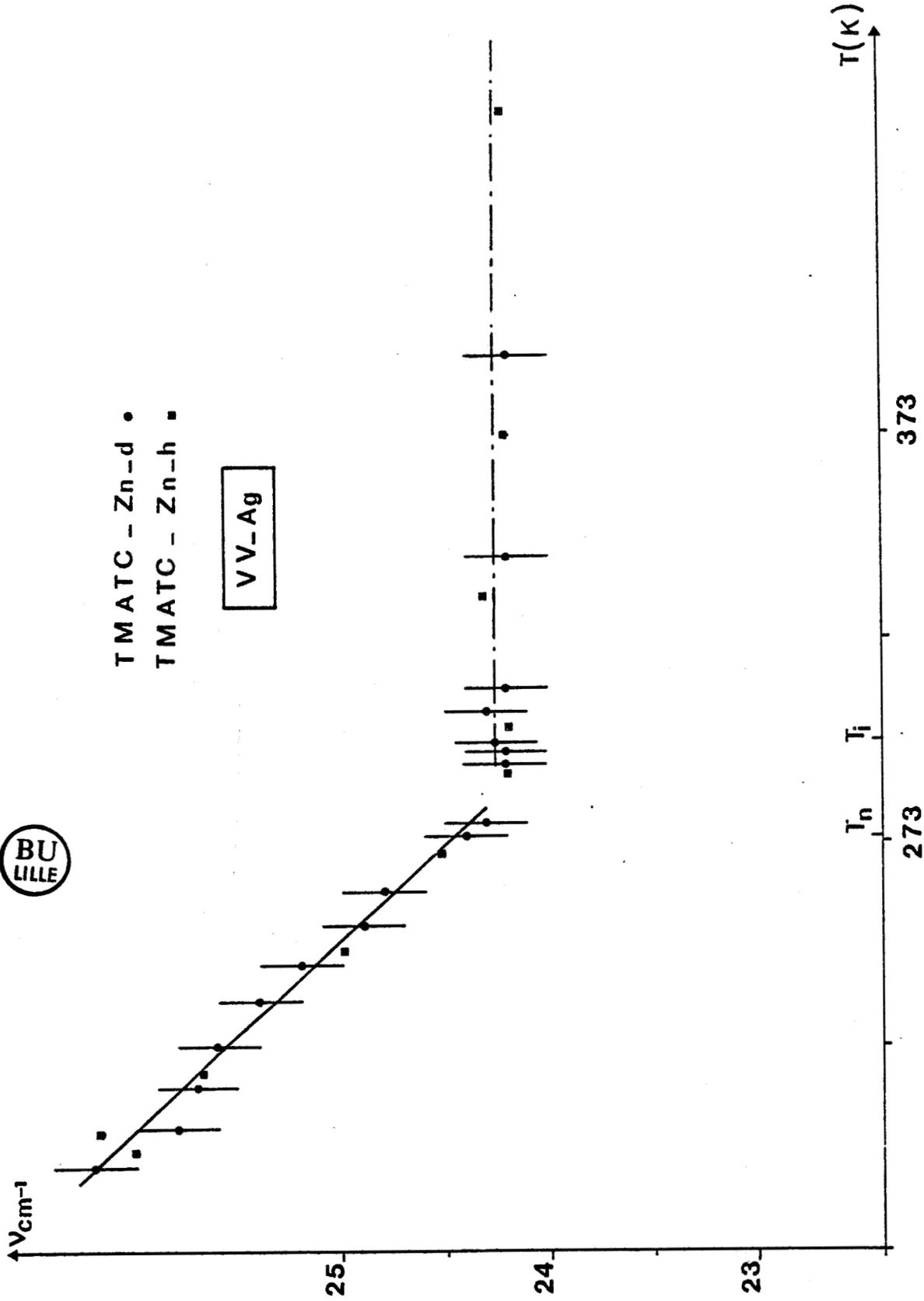


FIGURE 5.21 : Variation de la fréquence du mode situé à 24 cm^{-1} en fonction de la température.
La courbe en trait plein n'est seulement qu'un guide pour l'oeil.

Composantes	33°	28°	23°	17°	12°	8°	5°	2°	-3°
aa	24 ~50 131	24 ~50 131	24 ~50 131	24 ~50 131	24.5 ~50 131	24.5 ~50 131	24 ~50 131	24 ~50 131	24.5 ~50 110 131
cc	24.5 ~65 115.5 128	24 ~70 116 128	24.5 66 117 128.5	24.5 65 116 128.5	24.5 ~70 115.5 128.5	~25 ~68 116.5 128.5	~25 ~68 117 128	~23 71 116.5 128.5	25 70 117 129.5
bb	23 40 70 115 125	22.5 40.5 69.5 115.5 124.5	22 40 ~66 116 124.5	23 40 ~68 115.5 125	22 40 ~72 116 125.5	23 40 ~65 115.5 124.5	23 41 ~70 116 125	23 41 ~71 116 125	24 41 ~72 116 125.2
ab	24 tf ~43 114 128	24 tf ~45 113 128	~22 tf ~45 113.5 128.5	~22 tf ~45 114 128	~22 tf ~43 114 128.5	~24 tf ~44 114 128.5	~25 tf ~44 115 129	~26 tf ~44 114 129	~25 ~45 114.5 127.5
ac	~44 114 128	~48 114.5 129	~44 114 128.5	~45 114 129	~45 113 129	~45 114 128	~45 114.5 128.5	~48 114.5 128.5	24.5 ~50 115 130
bc	~22 ~57 116 129	~21 ~59 115.5 129.5	~21 ~60 115 129	~22 ~59 116.5 130	~21 ~58 116 129.5	~21.5 ~61 116 129.5	~22 ~57 116 130	~23 ~59 116 130	~24 ~60 115 130

TABEAU 5.14 : Evolution des fréquences Raman du TMAIC-Zn deutéré en fonction de la température ($\Delta\nu = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$).

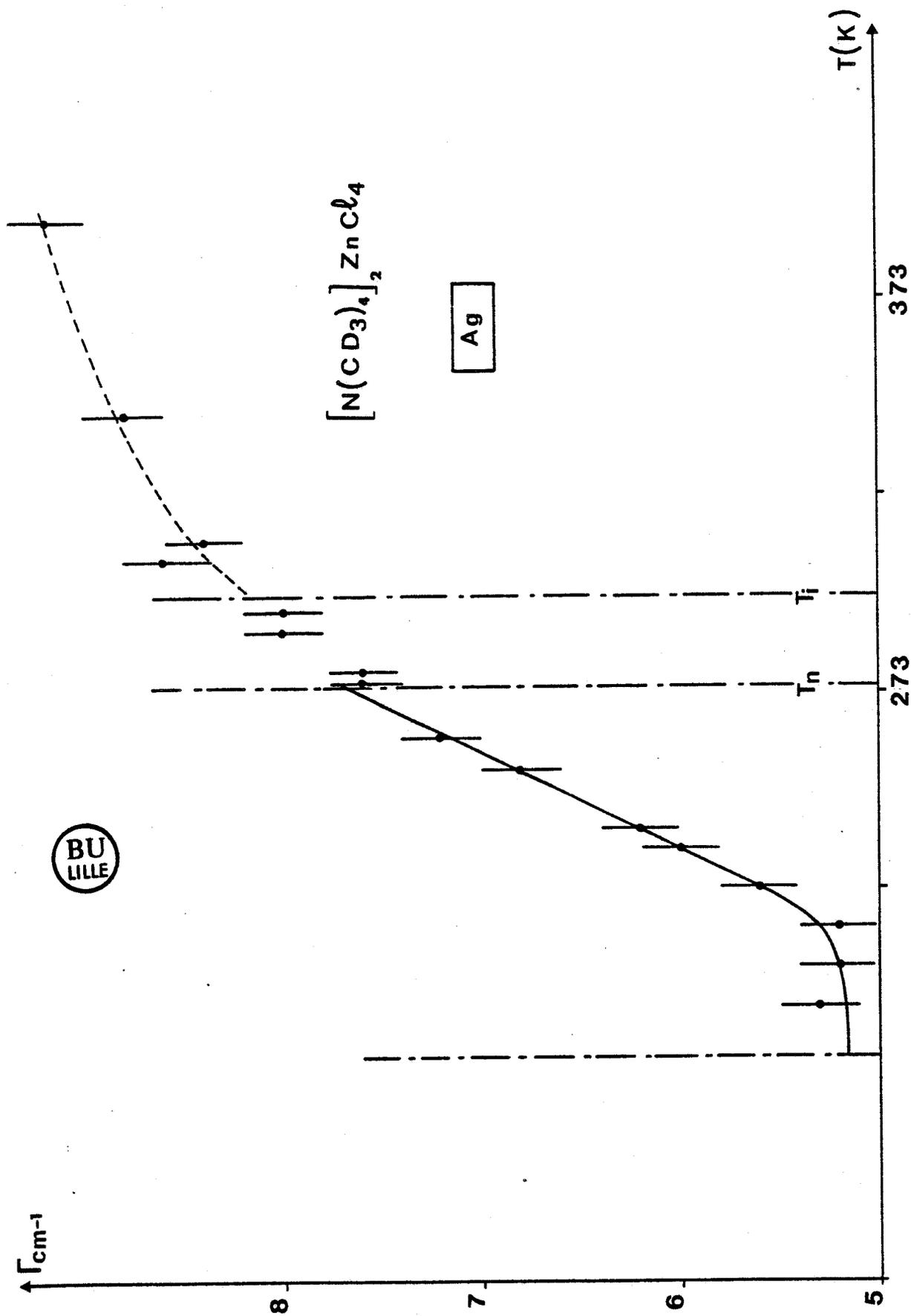


FIGURE 5.22 : Largeur expérimentale du mode basse fréquence ($\omega \sim 24 \text{ cm}^{-1}$) du TMATC-Zn deutéré en fonction de la température.

L'évolution de la largeur de ce mode de plus basse fréquence est à rapprocher de celles observées dans différents composés présentant des transitions ordre-désordre comme par exemple le nitrite de sodium (15), le paraterphényl (16), la triéthylènediamine (17) $\text{NH}_4 \text{Br}$ (18), à la différence que le changement de pente de la courbe ne correspond pas à une seule transition mais à toute une zone de transitions dont la phase incommensurable. Cette variation confirme tout de même la nature ordre-désordre de la transition.

5.2.4. Etude de la variation du mode à 10 cm^{-1} en fonction de la température

La spectroscopie Raman nous donne expérimentalement toute une série de bandes qu'il s'agit ensuite d'analyser de façon à en extraire le maximum de renseignements possible, c'est-à-dire les fréquences, les largeurs et éventuellement les intensités.

Afin d'étudier l'évolution de la fréquence du mode très basse fréquence ($\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la température, nous avons enregistré le spectre basse fréquence de diffusion Raman c(aa)b du TMATC-Zn deutéré à partir de -10°C (263K), température à laquelle ce mode apparaît, jusqu'à -80°C (193K). Nous avons choisi l'étude dans le composé deutéré car, comme nous l'avons déjà dit, du fait de l'élargissement moins important de la composante centrale ce mode apparaît plus tôt en température. Sa variation en fonction de la température est alors mieux définie. La figure 5.23 présente les spectres Raman de ce mode à différentes températures.

Dans l'analyse de nos résultats, nous avons supposé que le spectre basse fréquence était formé de deux composantes :
- une composante centrale assimilée à une lorentzienne caractérisée par sa fréquence ν_0 et sa largeur à mi hauteur Γ_0

$$F_0 = H_0 \frac{\Gamma_0^2}{\nu^2 + \Gamma_0^2} \quad (8-a)$$

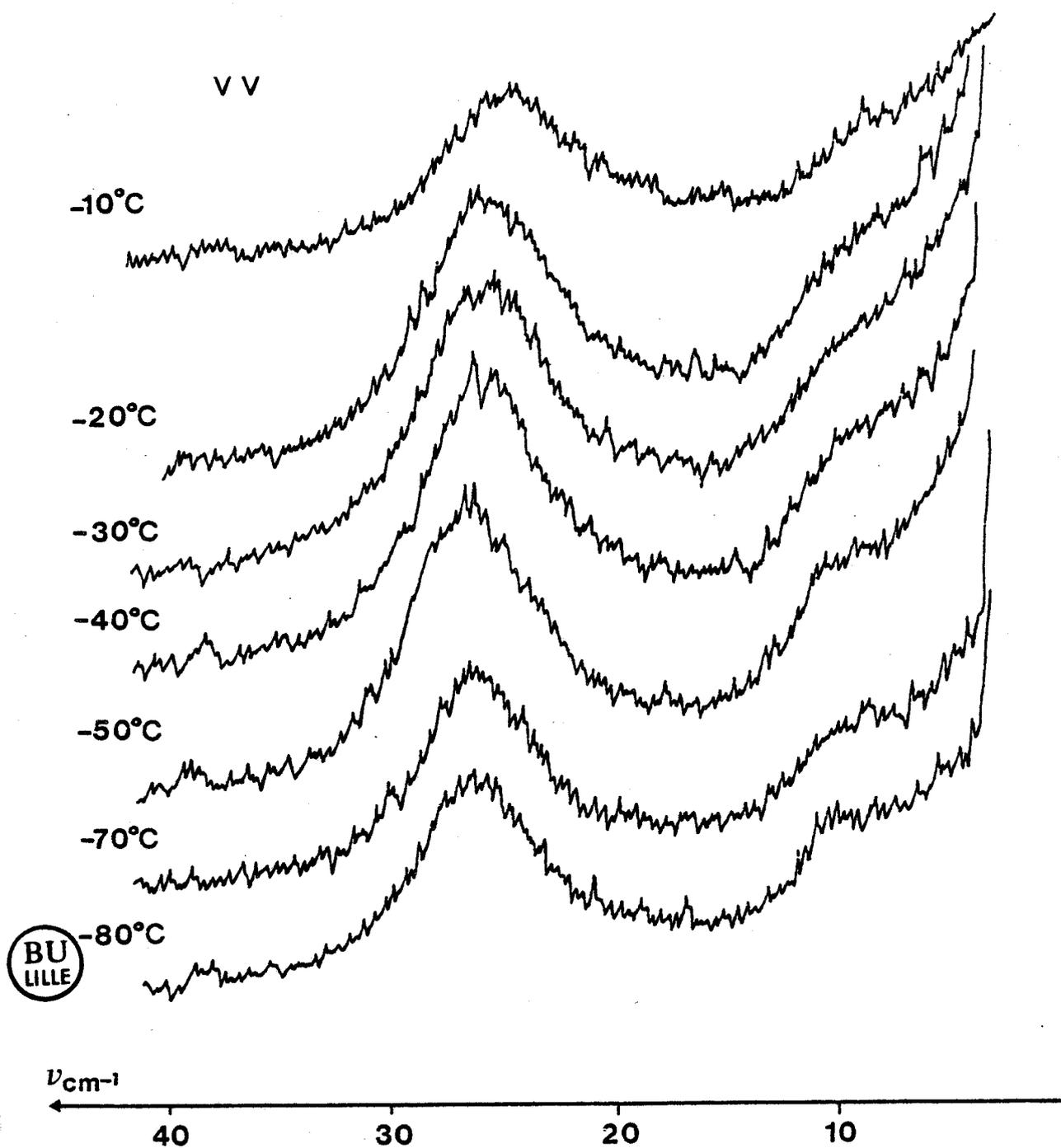


FIGURE 5.23 : Spectres Raman du mode très basse fréquence du TMATC-Zn deutéré à différentes températures.

- des fonctions réponse d'un oscillateur amorti

$$F_i = H_i \frac{\Gamma_i^2 \nu_i^2 \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \Gamma_i^2 \nu^2} \quad (8-b)$$

Nous avons également introduit le facteur de Bose dans la formule de diffusion

$$F(\nu) = (F_0 + F_i) (1 + n(\nu)) \quad (9)$$

avec

$$n(\nu) = \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

De plus, dans le programme d'affinement, nous avons introduit deux critères qui permettent d'apprécier les résultats :

- d'une part un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$$

- d'autre part la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et calculées

$$\sigma = \sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2$$

Le programme de moindres carrés utilisé permet d'affiner les paramètres d'une lorentzienne centrale et d'un ou deux oscillateurs amortis ainsi que le bruit de fond. Il est évident que la précision des résultats dépend de la qualité des spectres expérimentaux.

Sur la figure 5.24, nous avons reporté les résultats de l'affinement qui montrent de manière indiscutable l'existence dans la phase basse température du mode de fréquence $\nu \cong 10 \text{ cm}^{-1}$. C'est

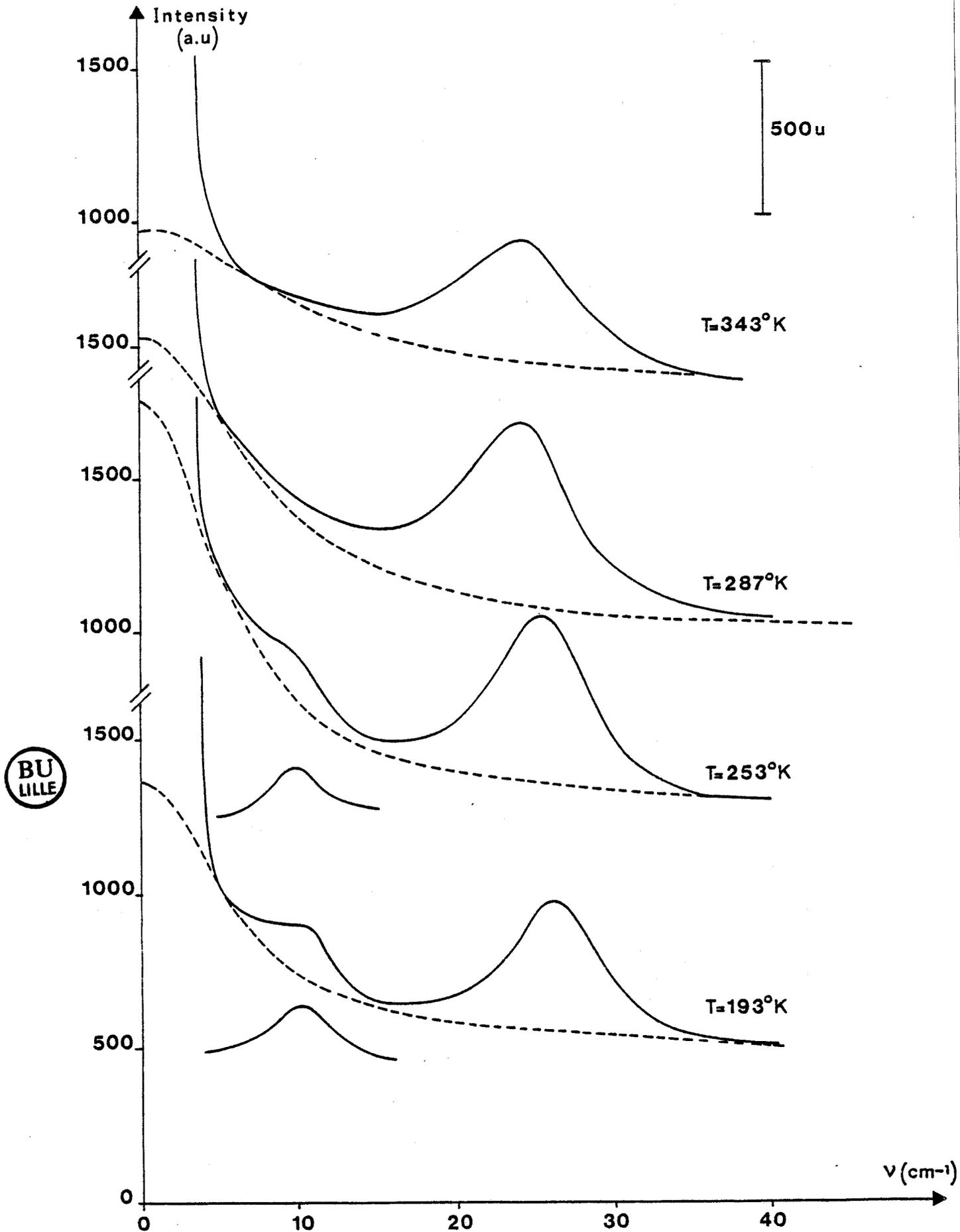


FIGURE 5.24 : Spectre Raman c(aa)b du TMATC-Zn deutéré à différentes températures dans la bande spectrale 0-50 cm⁻¹. Le trait plein représente le résultat du fit. Le trait pointillé représente le fit de composante centrale par une fonction lorentzienne.

à partir de ces données que la variation de ce mode en fonction de la température représentée sur la figure 5.25 a été tracée, la largeur ne variant pas dans ce domaine de température et étant de l'ordre de 3 cm^{-1} .

On peut se poser la question de savoir si ce mode correspond au pseudo amplitudon comme cela a été observé dans les structures isomorphes à celles de TMATC-Zn ($\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$).

Plusieurs arguments peuvent être avancés en accord ou en désaccord avec cette interprétation.

- En accord avec cette interprétation -

Dans la phase incommensurable, un mode de même fréquence a été observé en diffusion Raman de même qu'en diffusion neutronique, une excitation a été vue vers 10 cm^{-1} (19) à température ambiante. Le mode très basse fréquence de la phase basse température peut alors être interprété comme étant de même origine que les excitations précédentes.

D'autre part, la symétrie de ce mode est A_g (géométrie c(aa)b). On pourrait alors faire l'hypothèse d'attribuer le mode de la phase incommensurable à l'amplitudon et le mode de la phase basse température au pseudo amplitudon. La fréquence de ce mode est très faible et décroît comme la température croît vers la température de transition T_i .

Le mode apparaît à la même fréquence dans les deux composés hydrogéné et deutéré. On peut donc attribuer les mouvements relatifs à ce mode à des mouvements des ions Zn Cl_4 . On peut noter qu'un phonon de fréquence $\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ a également été observé dans $\text{Rb}_2 \text{Zn Cl}_4$ (7).

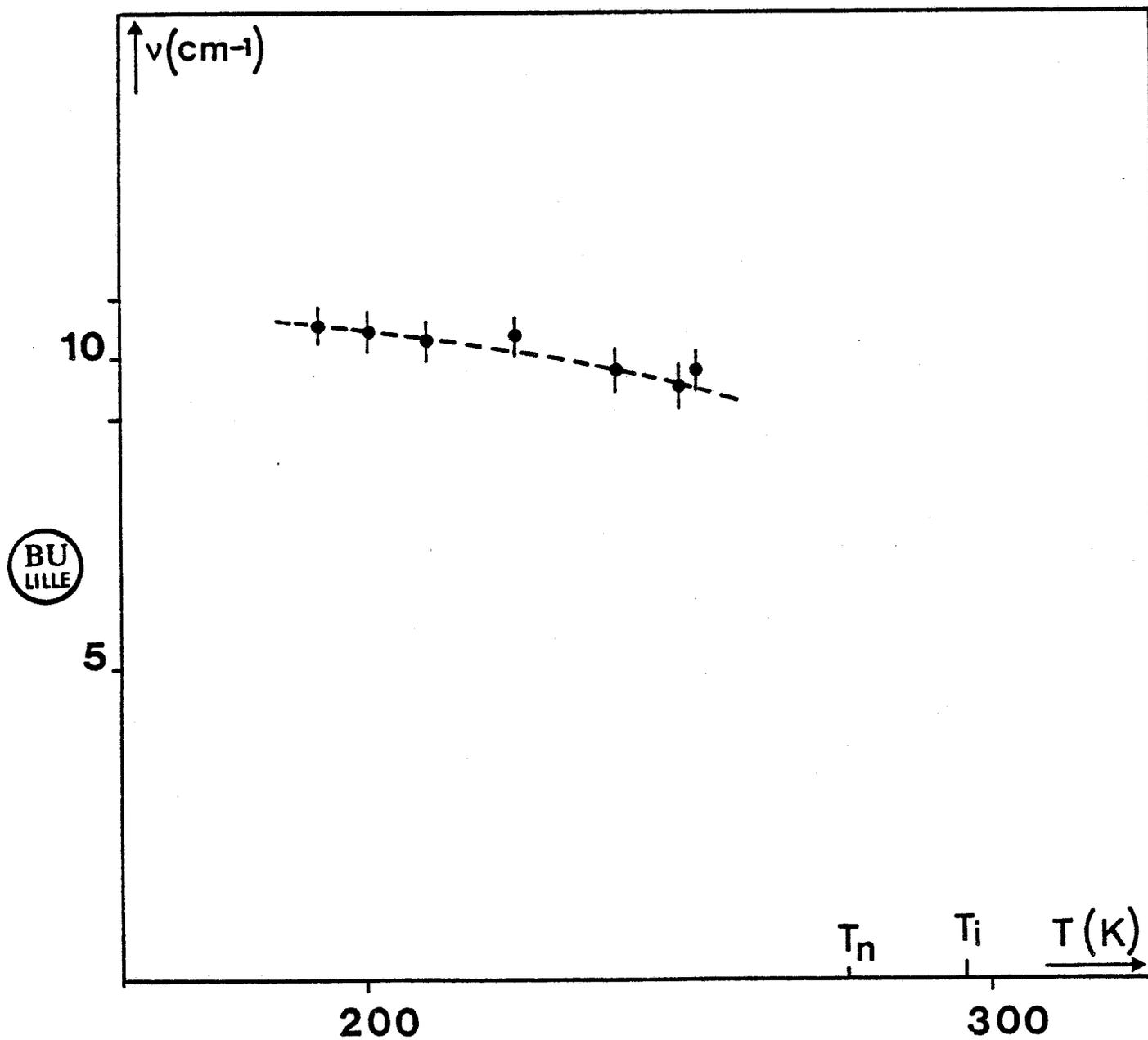


FIGURE 5.25 : Evolution de la fréquence du mode très basse fréquence en fonction de la température.

- En désaccord avec cette interprétation -

Environ 40 degrés au-dessous de T_i , ce mode se trouve noyé dans l'aile de la raie Rayleigh si bien que sa position ne peut plus être mesurée précisément. Cependant, la variation de fréquence observée est relativement faible (1 cm^{-1} sur 60 degrés). Le lissage de cette variation par l'expression habituelle $\nu \sim (T_i - T)^\beta$ conduit à l'exposant critique $\beta = 1/8$, lequel n'est pas en accord avec celui obtenu de la dépendance en température de l'intensité des satellites mesurée par diffusion neutronique ($\beta = 0.37$) (20).

Ce mode n'est pas couplé avec un autre de même symétrie comme par exemple dans $\text{Rb}_2 \text{ZnCl}_4$ (7) puisqu'un tel mode n'a pas été observé dans les spectres.

Plusieurs résultats confirment la nature ordre-désordre de la transition à T_i comme la variation de la largeur du mode situé à 24 cm^{-1} , l'existence d'une composante quasi élastique. De ce fait, le mode de fréquence $\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas le pseudo amplitudon au sens displacif du terme puisque dans le cas de transition ordre désordre, la notion d'amplitudon et de pseudo-amplitudon doit être remise en question (Pick 21).

Le mode serait donc la continuité d'un mode spécifique de la phase incommensurable qui ne s'annulerait pas à T_i du fait de la nature ordre-désordre de la transition.

5.2.5. Etude de la composante quasi-élastique

Nous avons vu que, quelle que soit la géométrie de diffusion employée, une composante quasi élastique apparaît dans les spectres dont les symétries par rapport à la phase haute température sont A_g et B_{3g} en étant toutefois plus marquée en B_{3g} qu'en A_g . Nous allons étudier la variation de cette composante en fonction de la température et cela dans les deux symétries où elle apparaît.

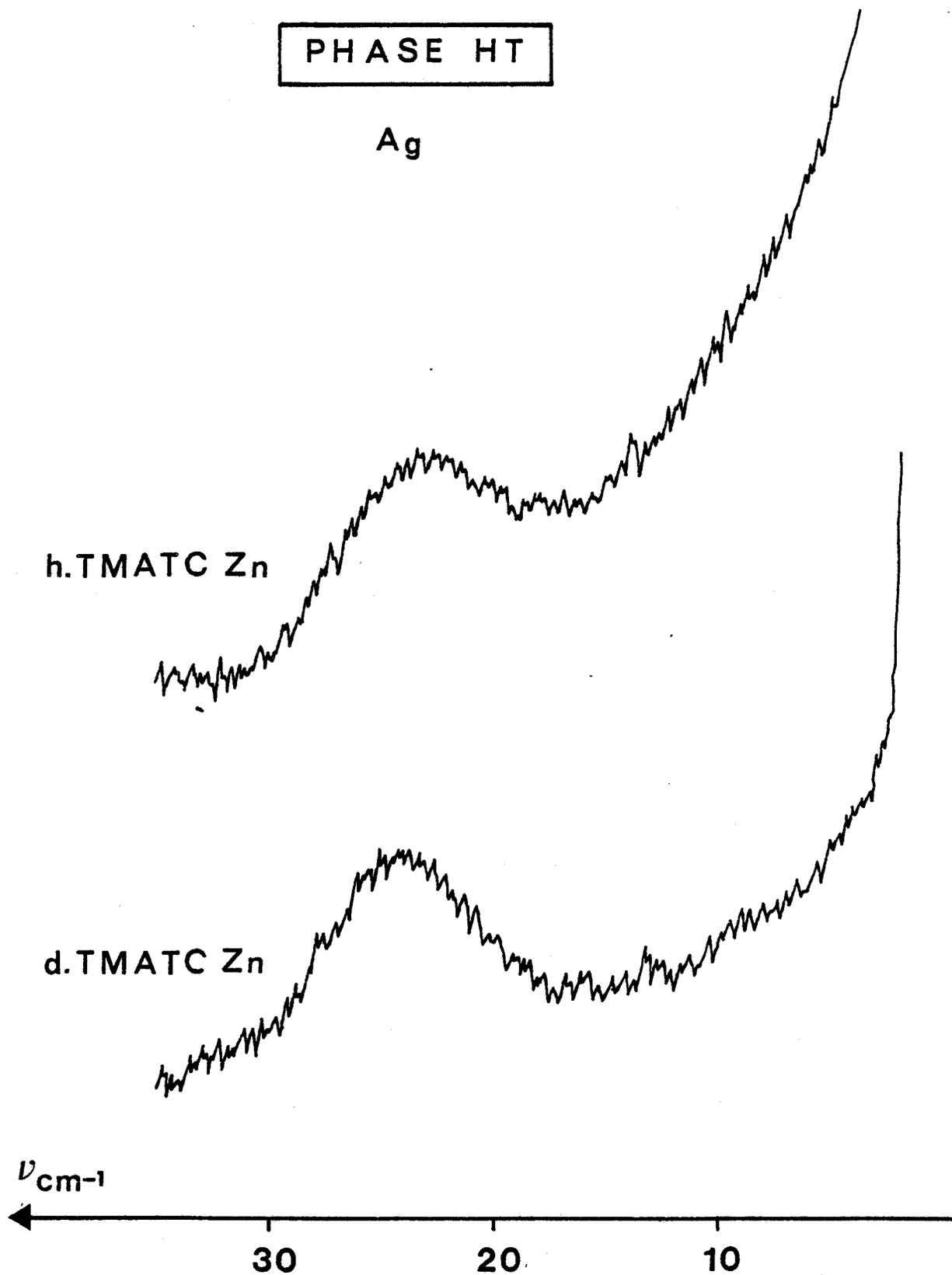


FIGURE 5.26 : Comparaison entre la composante quasi élastique du TMATC-Zn hydrogéné et celle du composé deutéré.

- Symétrie A_g -

Comme le montre la figure 5.26, nous constatons que cette composante quasi élastique liée au désordre d'orientation est plus forte dans le TMATC-Zn hydrogéné que deutéré ce qui est tout à fait normal puisque, la réorientation est proportionnelle à $\frac{kT}{I}$,
 I = moment d'inertie de la molécule.

Les résultats du "fit" obtenu au paragraphe précédent dans lequel nous avons assimilé la composante centrale à une lorentzienne, nous ont permis de tracer la variation de la largeur de cette composante liée au désordre dans la géométrie $c(aa)b$ pour le composé deutéré. Cette variation est représentée figure 5.27. La courbe présente deux comportements distincts : après une variation constante dans la phase basse température, on observe une croissance linéaire de la largeur en fonction de la température ($\frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0.019 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{d}^\circ^{-1}$) dans la phase haute température avec un saut dans la zone de transition. Cette augmentation de largeur dans la phase haute température est tout à fait classique et correspond à une augmentation du désordre comme la température croît. Le saut de la largeur dans la zone de transition peut être attribué au déblocage des mouvements au passage des transitions. En effet, les mesures RMN (22) montrent que les transitions sont dues à des déblocages successifs des mouvements. D'autre part, on peut penser également à la présence d'un mode très basse fréquence qui apparaîtrait dans cette zone de température ce qui se traduirait apparemment par une augmentation brusque de la largeur de la composante quasi élastique dans le domaine de température considéré. Nous reviendrons sur ce dernier point dans le paragraphe suivant. Notons que les largeurs reportées sur la figure 5.27 sont des valeurs expérimentales c'est-à-dire non déconvoluées de la fonction d'appareil ($\Gamma_a = 0.8 \text{ cm}^{-1}$).

- Symétrie B_{3g} -

Sur la figure 5.28, nous pouvons constater que la composante quasi élastique dans le TMATC-Zn hydrogéné diminue comme la température décroît pour devenir pratiquement inexistante à basse

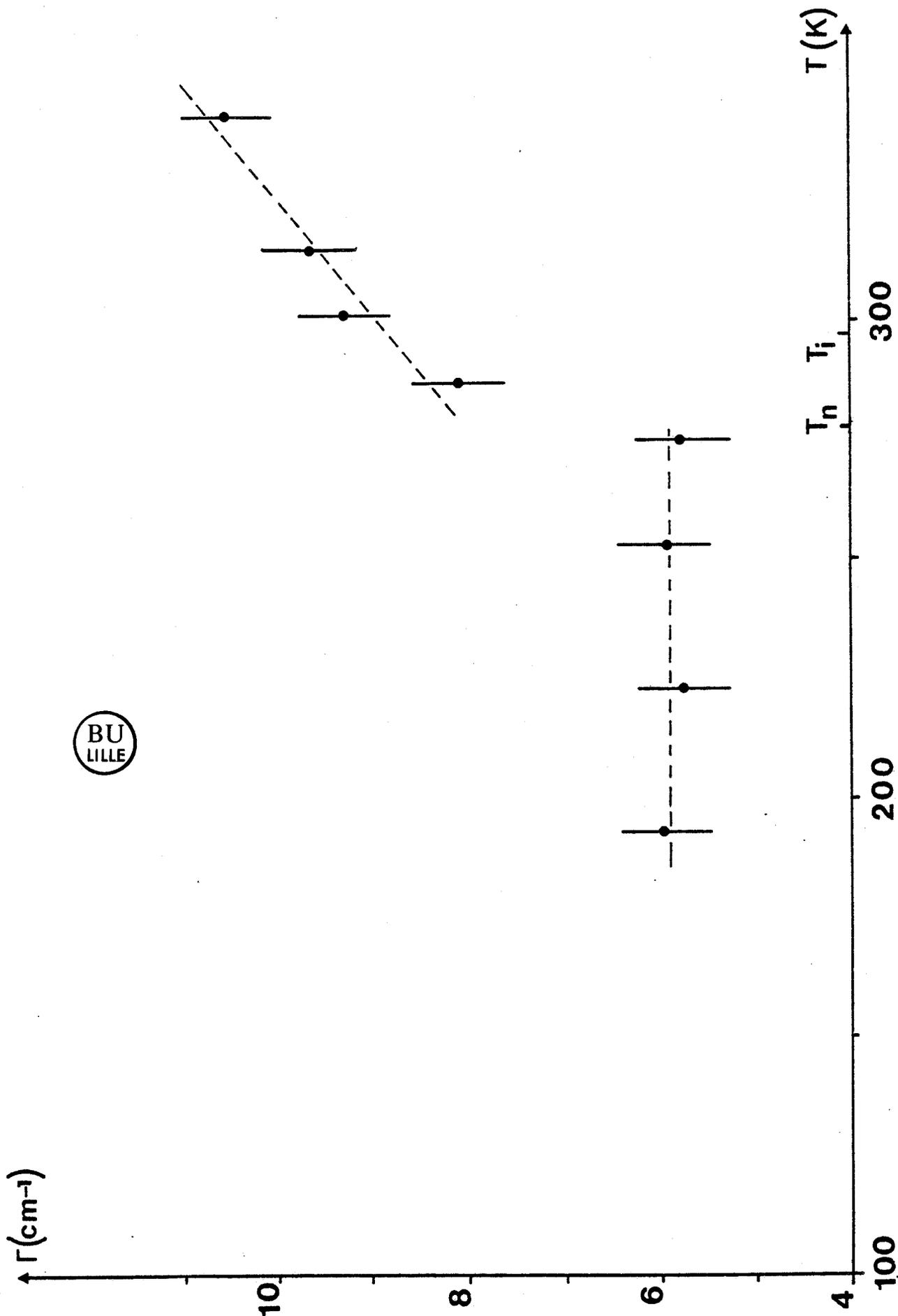


FIGURE 5.27 : Variation de la largeur de la composante quasi élastique $c(aa)b$ en fonction de la température.

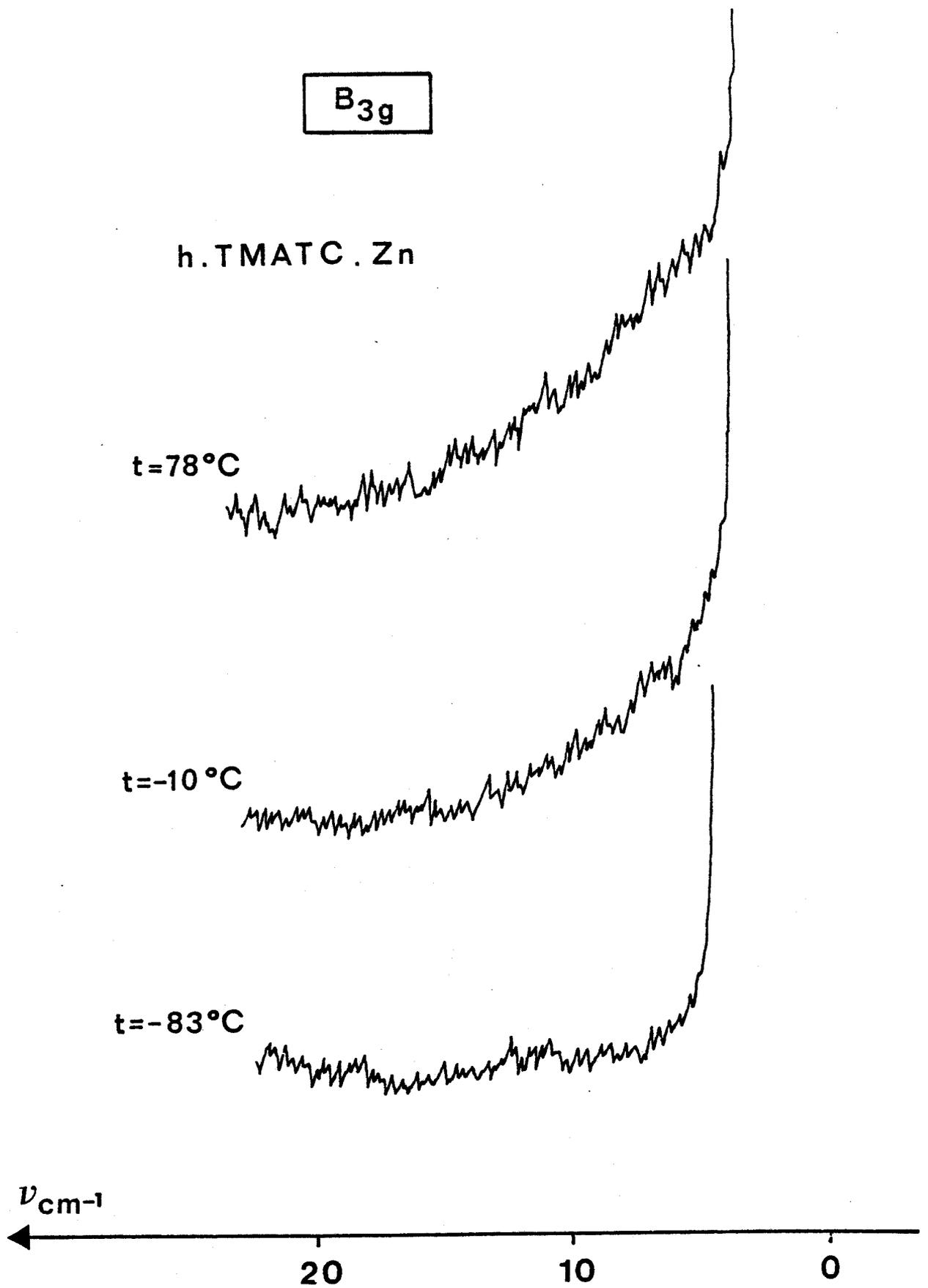


FIGURE 5.28 : Spectres Raman $(x-z)(x+z,y)(x+z)$ du TMATC-Zn hydrogéné à différentes températures.

température ($T \approx -80^\circ\text{C}$; 193 K). Dans le composé deutéré, nous notons une variation identique comme le montre la figure 5.29.

Nous avons alors étudié la variation de cette composante dans le TMATC-Zn deutéré dans la zone de température correspondant à la zone de transition, zone la plus intéressante. Pour cela, nous nous sommes placés à la fréquence $\nu = 14 \text{ cm}^{-1}$, zone spectrale où aucun mode n'est observé, et nous avons enregistré le signal dont la variation d'intensité traduit l'élargissement de la composante quasi élastique, en fonction de la température. La variation de ce signal est représenté sur la figure 5.30. Notons que les intensités reportées sur cette figure sont toutes renormées à la même intensité et ainsi comparables entre elles. La composante quasi élastique décroît de manière linéaire ($\frac{\partial I}{\partial T} = 0.875 \text{ U.d}^\circ\text{-}^1$) comme la température décroît ce qui laisse supposer une mise en ordre progressive des unités formulaires $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ (voir Blinc, 22).

Nous pouvons remarquer que la variation de la composante quasi élastique est sensiblement la même quelque soit la géométrie de diffusion employée.

5.2.6. Etude du mode basse fréquence de la phase incommensurable

Nous avons vu que la variation de la largeur de la composante quasi élastique de symétrie A_g (symétrie par rapport à la phase haute température) présentait un saut. Ceci nous a amené à envisager l'éventuelle présence d'un mode très basse fréquence dans le domaine de la phase incommensurable.

Cette recherche a été rendue possible grâce au système informatisé de comptage de photons qui permet une résolution beaucoup plus grande que l'enregistrement classique avec lequel nous n'avions rien observé.

d.TMATC.Zn

- B 3g -

22°C

-80°C

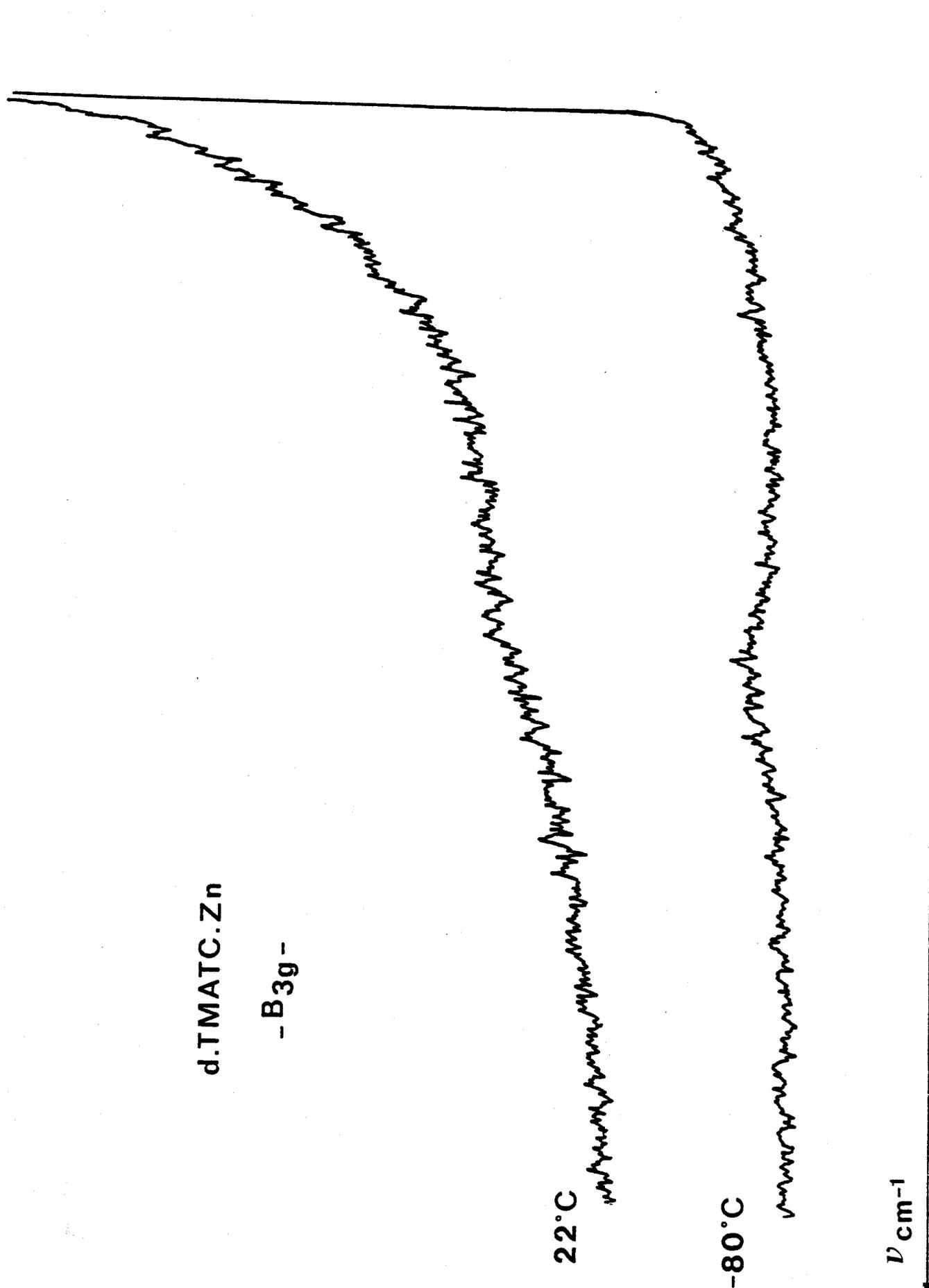
ν cm⁻¹

50

30

10

FIGURE 5.29 : Spectres Raman c(bc)b du TMATC-Zn deutéré à différentes températures.



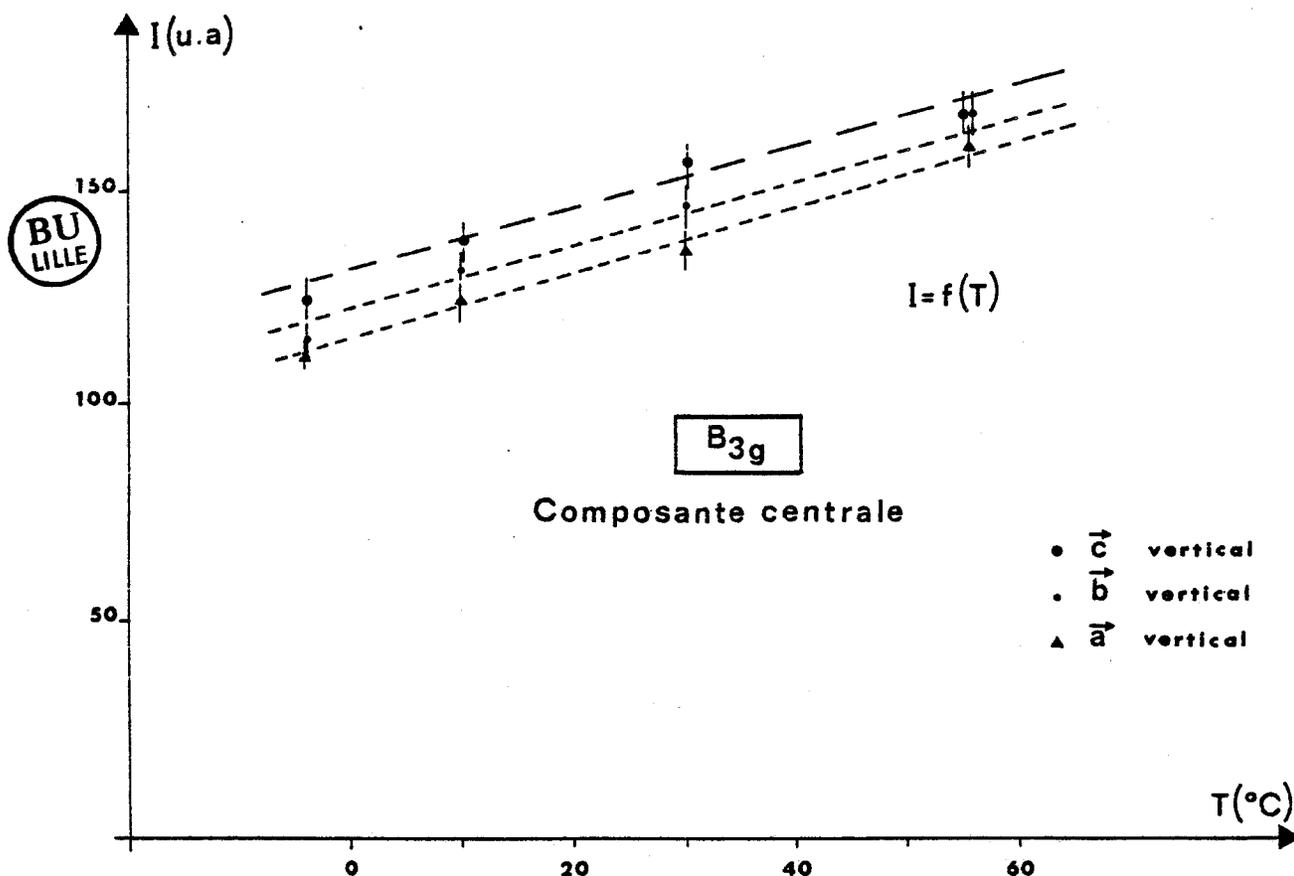
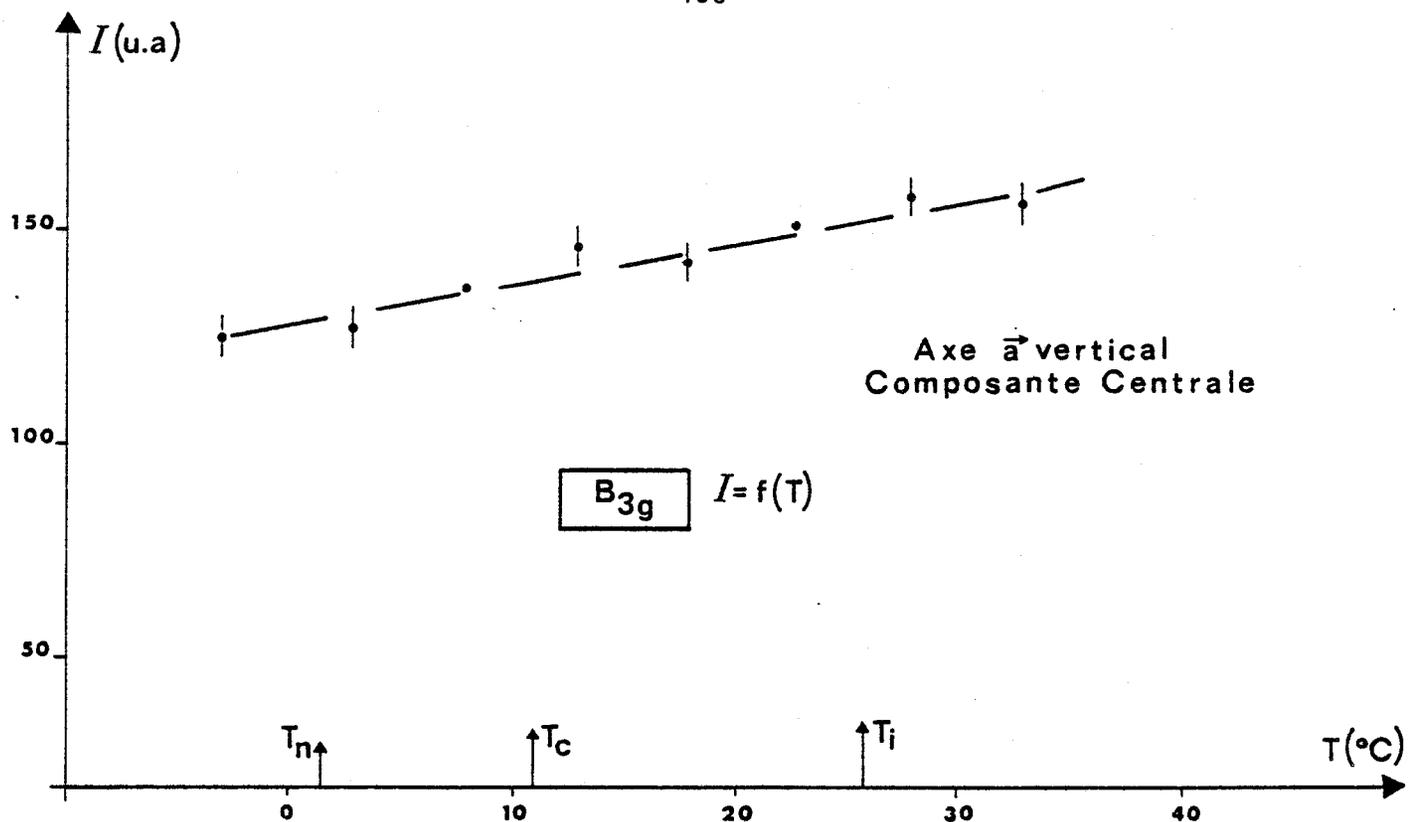


FIGURE 5.30 : Evolution du signal en fonction de la température à une fréquence de 14 cm^{-1} pour TMATC-Zn deutéré.

Avec des temps de comptage de 20 secondes, nous avons alors balayé la zone spectrale $5-17 \text{ cm}^{-1}$ et mis en évidence un mode de fréquence voisine de 10 cm^{-1} . Ce mode n'existe pas dans la phase haute température et semble apparaître à T_i . Pour plus de certitudes sur l'existence de ce mode, l'enregistrement en anti-stokes a également été effectué comme le montre la figure 5.31. Des spectres identiques ont été obtenus dans les divers cristaux deutérés utilisés, aussi bien dans l'échantillon de Lille que dans celui provenant de Montpellier. Le mode, suivi en température ne montre pas de variation notable en fréquence mais par contre, présente une variation en intensité assez importante, variation que nous avons représentée sur la figure 5.32. L'intensité varie de manière linéaire croissante comme T décroît depuis T_i puis, en l'espace de quelques degrés, chute rapidement au voisinage de T_c . Ce mode est totalement absent dans la phase I mais subsiste dans la phase d'ancrage III avec une intensité différente de celle qu'il avait au point d'ancrage.

Pour tenter d'expliquer cette variation, voyons comment une telle excitation relative à la phase incommensurable peut être obtenue théoriquement (Poulet, Pick, 23).

La polarisabilité Raman peut être écrite comme la somme de polarisabilités produites respectivement par un procédé à un, deux ou trois phonons.

$$P_{\alpha\beta}(t) = P_{\alpha\beta}^{(1)}(t) + P_{\alpha\beta}^{(2)}(t) + P_{\alpha\beta}^{(3)}(t) + \dots \quad (10)$$

Les différents processus possibles sont alors :

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}(t) = R_{\alpha\beta}^{(1)} U(\vec{0}, t) \quad (11.a)$$

$$P_{\alpha\beta}^{(2)}(t) = R_{\alpha\beta}^{(2)} n(\vec{q}_0) U(-\vec{q}_0, t) \quad (11.b)$$

$$P_{\alpha\beta}^{(3)}(t) = R_{\alpha\beta}^{(3)} n(\vec{q}_0) n(-\vec{q}_0) U(-2\vec{q}_0, t) \quad (11.c)$$

$$+ R_{\alpha\beta}^{(3)} n(\vec{q}_0) n(-\vec{q}_0) U(\vec{0}, t) \quad (11.d)$$

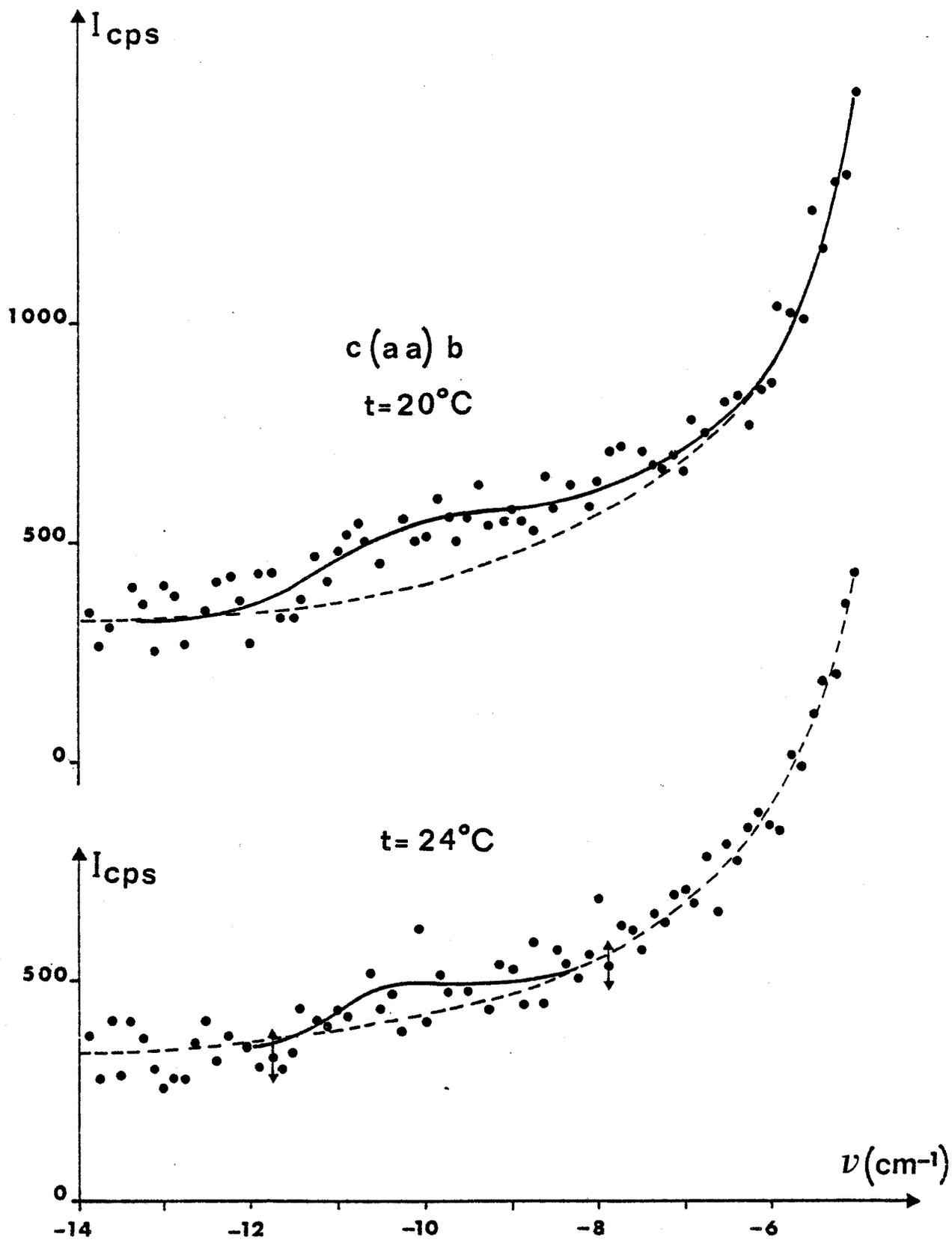


FIGURE 5.31.a : Spectres Raman anti stokes c(aa)b dans la zone spectrale -5 -14 cm^{-1} du TMATC-Zn deutéré à différentes températures.

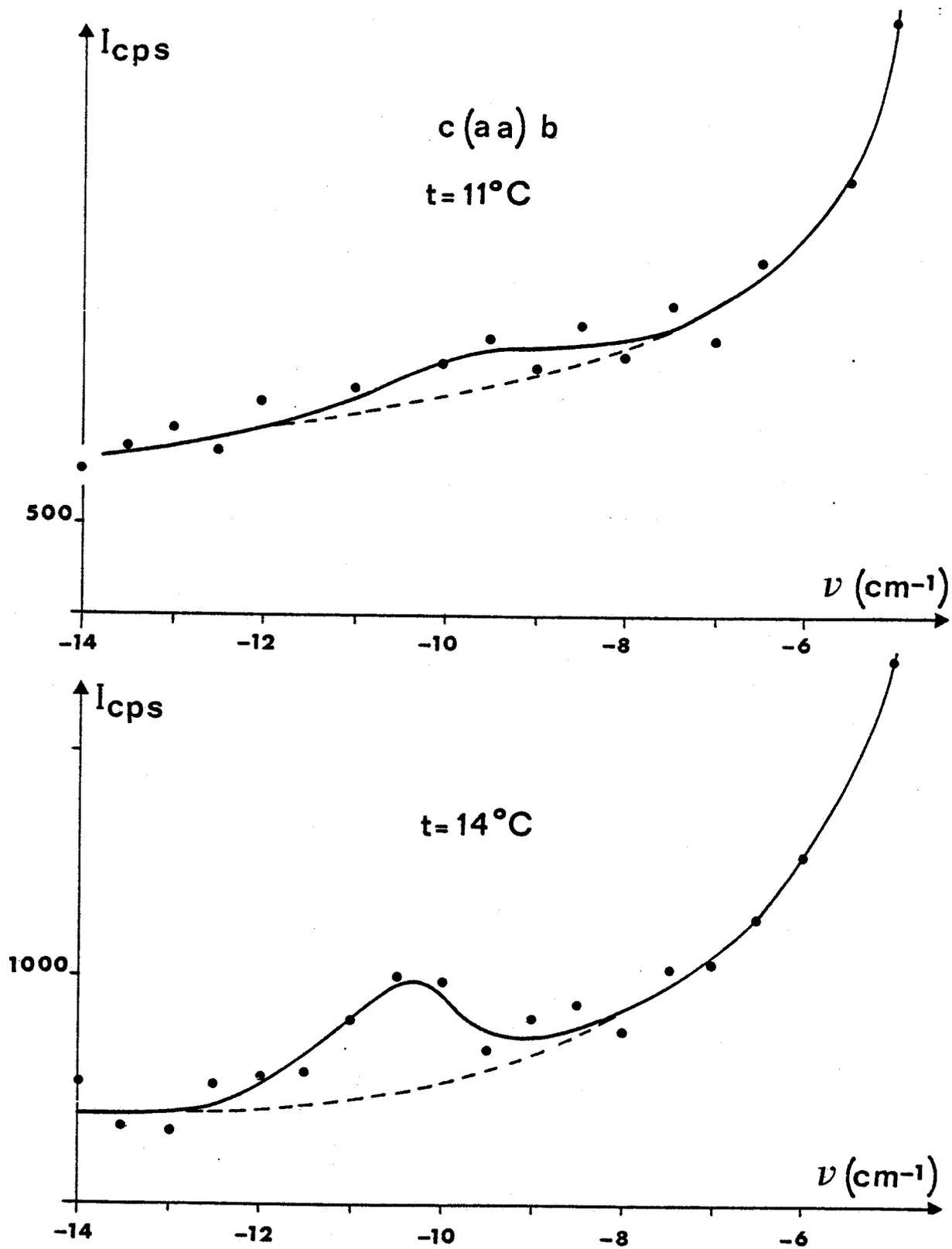


FIGURE 5.31.b : Spectres Raman anti stokes c(aa)b dans la zone spectrale $-5 -14 \text{ cm}^{-1}$ du TMATC-Zn deutéré à différentes températures.

où $U(\vec{q}_0, t)$ est le déplacement produit par le phonon de vecteur d'onde \vec{q}_0 et de fréquence $\omega(\vec{q}_0)$

$n(\vec{q}_0)$ est l'amplitude de la modulation

$R_{\alpha\beta}^{(n)}$ est la composante $\alpha\beta$ (= aa dans notre cas) du tenseur Raman relatif au $n^{\text{ième}}$ ordre du procédé de diffusion entre un photon et n phonons.

Chaque terme de l'équation (11) représente un mécanisme de diffusion indépendant. Utilisons les propriétés Raman de ce mode (observé dans les phases II et III dans la symétrie A_g) pour voir l'applicabilité de ces mécanismes possibles au présent cas.

L'équation (11.a) a la même contribution dans les phases I, II et III et ne peut donc pas être prise en compte pour le phénomène observé.

L'équation (11.d) peut être un processus possible car $n(\vec{q}_0) n(-\vec{q}_0) = ||n(\vec{q}_0)||^2$ appartient à la représentation identité donc visible en VV. La contribution de cette équation n'est pas affectée par la transition d'ancrage et le mode subsiste donc dans la phase III.

Les équations (11.b) et (11.c) peuvent être analysées de manière similaire.

Pour l'équation (11.b), dans la phase II où $q_0 = \frac{3}{7} a^*(1+\delta)$ le groupe de q_0 est isomorphe à C_{2v} et contient quatre représentation unidimensionnelles. Dans la phase III, le groupe de $q_0 = \frac{3}{7} a^*$ est également isomorphe à C_{2v} . Comme $\nu_1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ est vu dans une géométrie diagonale ($\alpha = \beta = a$), l'équation (11.b) conduit à une activité Raman dans la phase II seulement si $n(\vec{q}_0)$ et $U(\vec{q}_0)$ appartiennent à la même représentation de C_{2v} . Les représentations étant les mêmes dans les phases II et III, si le mode apparaît en phase II, il doit également apparaître en phase III. Ce processus est donc compatible avec ce que nous observons.

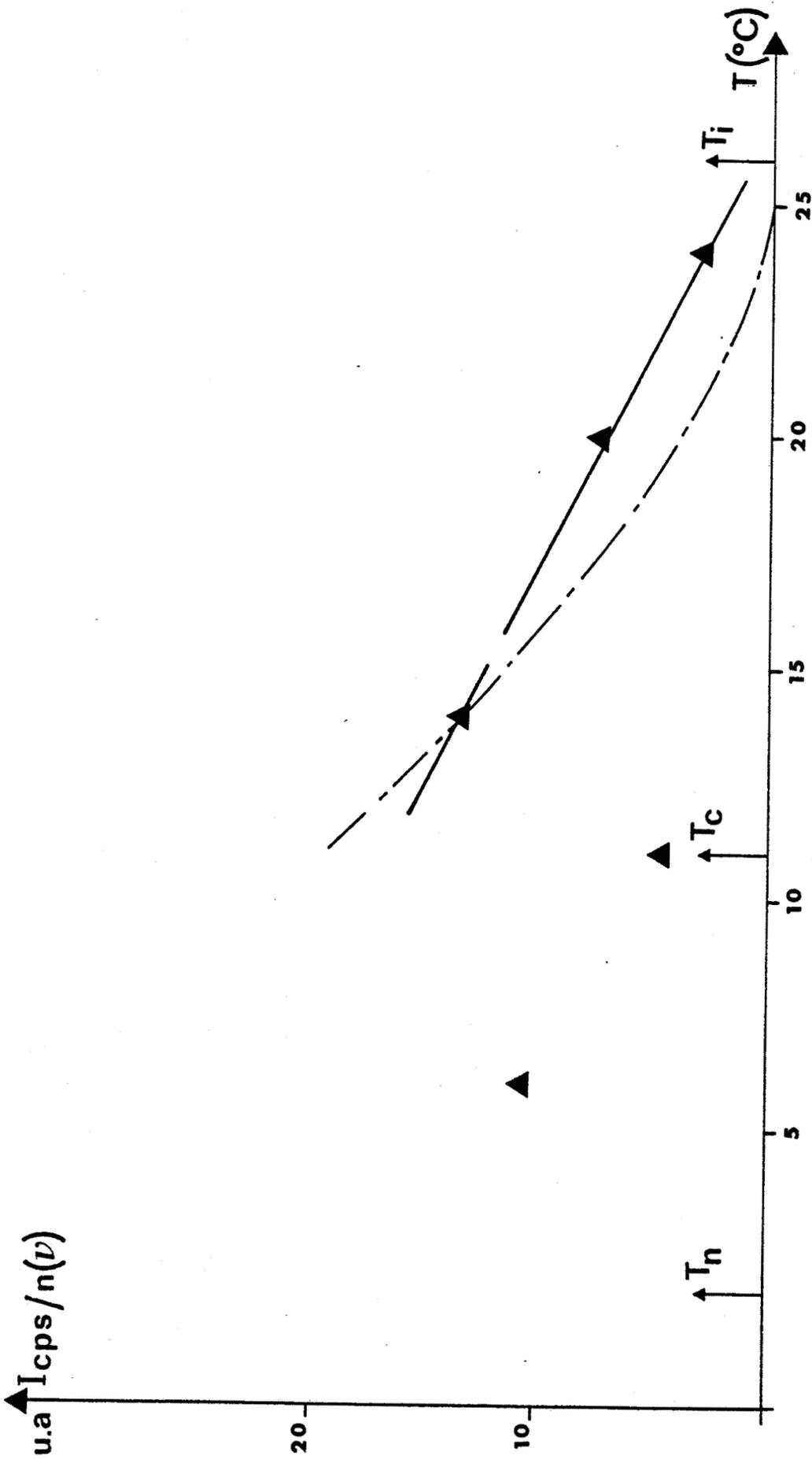


FIGURE 5.32 : Variation en intensité du mode $c(aa)b$ de fréquence $\omega_1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ dans le TMATC-Zn deutéré en fonction de la température.

L'intensité Raman s'exprimant en général sous la forme :

$$I_{\text{Raman}}(\omega) \sim \text{T.F.}_{\omega} \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (12)$$

l'équation (11.b) conduit alors à l'intensité Raman

$$\begin{aligned} I_2(\omega_1) &= (R_{\alpha\beta}^{(2)})^2 \eta^2(\vec{q}_0) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle U(-\vec{q}_0, t) U^*(-\vec{q}_0, 0) \rangle dt \quad (13) \\ &= (R_{\alpha\beta}^{(2)})^2 \eta^2(\vec{q}_0, T) [n(T)] \Delta(\omega + \omega_1) / \omega \end{aligned}$$

où $n(T)$ est le facteur de population de Bose-Einstein.

La variation en température de l'intensité du mode sera donc proportionnelle à $\eta^2(\vec{q}_0, T)$ dans ce processus de diffusion à 2 phonons.

L'équation (11.c) peut être analysée de la même manière puisque le groupe de $2q_0$ est identique à celui de q_0 . L'intensité Raman obtenue dans ce processus sera alors :

$$I_3(\omega_1) = (R_{\alpha\beta}^{(3)})^2 \eta^4(\vec{q}_0, T) [n(T)] \Delta(\omega + \omega_1) / \omega \quad (14)$$

d'où une variation en température de l'intensité de ω_1 proportionnelle à $\eta^4(\vec{q}_0, T)$.

L'amplitude de la modulation a la même variation en température que ω_A (Pick 22) c'est-à-dire

$$\eta^2 \sim \omega_A^2 = (T_i - T)^{2\beta} \quad (15)$$

L'intensité du mode Raman $\nu_1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ divisé par $n(\nu)$ est montré sur la figure 5.32. Sur cette même figure sont tracées les variations $I_2 \sim \eta^2(\vec{q}_0, T)$ (trait plein) et $I_3 \sim \eta^4(\vec{q}_0, T)$ (trait pointillé). Nous voyons donc que la variation linéaire expérimentale est plus en accord avec la variation I_2 .

Le processus de diffusion à deux phonons explique alors :

- La détection du mode de fréquence voisine de 10 cm^{-1} dans les phases II et III.
- La dépendance en température de son intensité. Le changement de symétrie entraînant un changement d'activité Raman, la variation en intensité passe par un minimum ce qui pourrait permettre une détection optique de la transition d'"ancrage".

5.2.7. Conclusion

L'étude de la transition de phase incommensurable du TMATC-Zn Cl_4 en diffusion Raman se caractérise par trois points essentiels :

- l'absence de mode mou
- une forte augmentation des largeurs de mode lorsqu'on approche la transition à partir de la phase basse température
- l'observation d'une composante quasi élastique dans les spectres A_g et B_{3g} .

Ces divers points confirment la nature ordre-désordre de la transition incommensurable.

Le résultat le plus original concerne la mise en évidence d'un mode supplémentaire au voisinage de 10 cm^{-1} dans la phase basse température. Un mode de très faible intensité à une fréquence voisine est également observé dans la phase incommensurable.

La variation de son intensité permet de l'attribuer à un processus d'interaction du 2^e ordre de type

$$\sim U(-\vec{q}_0, t) \eta(\vec{q}_0)$$

Pour compléter ce résultat, une étude par diffusion cohérente neutronique nous paraît nécessaire ; elle permettrait de définir la courbe de dispersion de ce mode et son évolution avec la température.

5.3 ETUDE DU TMATC $ZnCl_4$ EN FONCTION DE LA PRESSION ET A

TEMPERATURE AMBIANTE

5.3.1. Préambule

Sous l'influence de la pression hydrostatique, les températures des transitions de phase changent en général et les points de transition à pression ordinaire se continuent dans le plan (P, T) en lignes de transition du premier ou second ordre. Ces lignes découpent le plan (P, T) en domaines de stabilité des différentes phases ; en particulier, de nouvelles phases peuvent apparaître à haute pression. Par exemple, une phase ferroélectrique apparaît vers 300 bars dans le TMATC-Zn deutéré. Les points de rencontre de ces lignes de transition sont variés et peuvent correspondre à des propriétés physiques du système très différentes.

Compte tenu que notre groupe associé avec une équipe de Montpellier a réalisé le diagramme de phase en température et en pression du TMATC-Zn deutéré par diffusion cohérente neutronique (24), nous avons donc restreint notre étude Raman à ce même composé deutéré en nous attachant surtout à confirmer ou infirmer, d'après nos spectres, les lignes de transition observées aux neutrons.

5.3.2. Résultats expérimentaux

L'étude en fonction de la pression a été réalisée avec l'appareillage décrit au chapitre 3.

Les spectres ont été enregistrés avec le système de diffusion Raman classique pour le TMATC-Zn deutéré, échantillon de Lille et avec le système informatisé avec comptage de photons pour le TMATC-Zn deutéré, échantillon de Montpellier. Pour ces derniers enregistrements les temps de comptage étaient de 10 secondes.

Comme nous l'avons déjà dit, bien que le matériel de mise en pression soit performant, nous nous heurtons cependant au problème de la définition de la température. En effet, la cellule haute pression décrite sur la figure 3.5 est mal adaptée pour ce genre de mesure. Il est impossible de connaître la température à l'intérieur de la cellule. Mais celle-ci, en acier avec des parois d'épaisseur importante, possède une bonne capacité calorifique, une bonne inertie et définit ainsi une bonne isotherme.

En prenant comme principe de renormer les différentes phases observées en pression sur les résultats neutroniques, ce qui permet de définir la température de l'expérience, nous avons constaté que celle-ci n'était que de deux degrés supérieure à la température de la cellule, écart justifié par l'échauffement laser (puissance incidente de 50 mW).

Compte tenu de cette remarque, l'ensemble des résultats que nous avons obtenu nous permet de proposer le diagramme de phase de la figure 5.33. Au cours de cette expérience, des pas de 100 à 200 bars ont été effectués. Les zones P_1 , P_2 , P_3 et P_4 correspondent aux zones de pression où des changements d'allure ou d'intensité des spectres relatifs aux transitions de phase ont été observés, les bords de ces zones représentant les pressions entre lesquelles le changement s'est produit. Pour plus de clarté, nous avons représenté les zones relatives aux deux composés deutérés Lille et Montpellier, les unes au-dessous des autres. Il est bien évident que les mesures n'ont pas été faites à des températures différentes mais voisines de 20°C (293 K), l'incertitude de température ΔT étant de l'ordre de 1°C.

a - Analyse des spectres

Les changements d'allure des spectres, les variations en fréquence ou en intensité de certains modes nous ont permis de situer les différentes transitions.

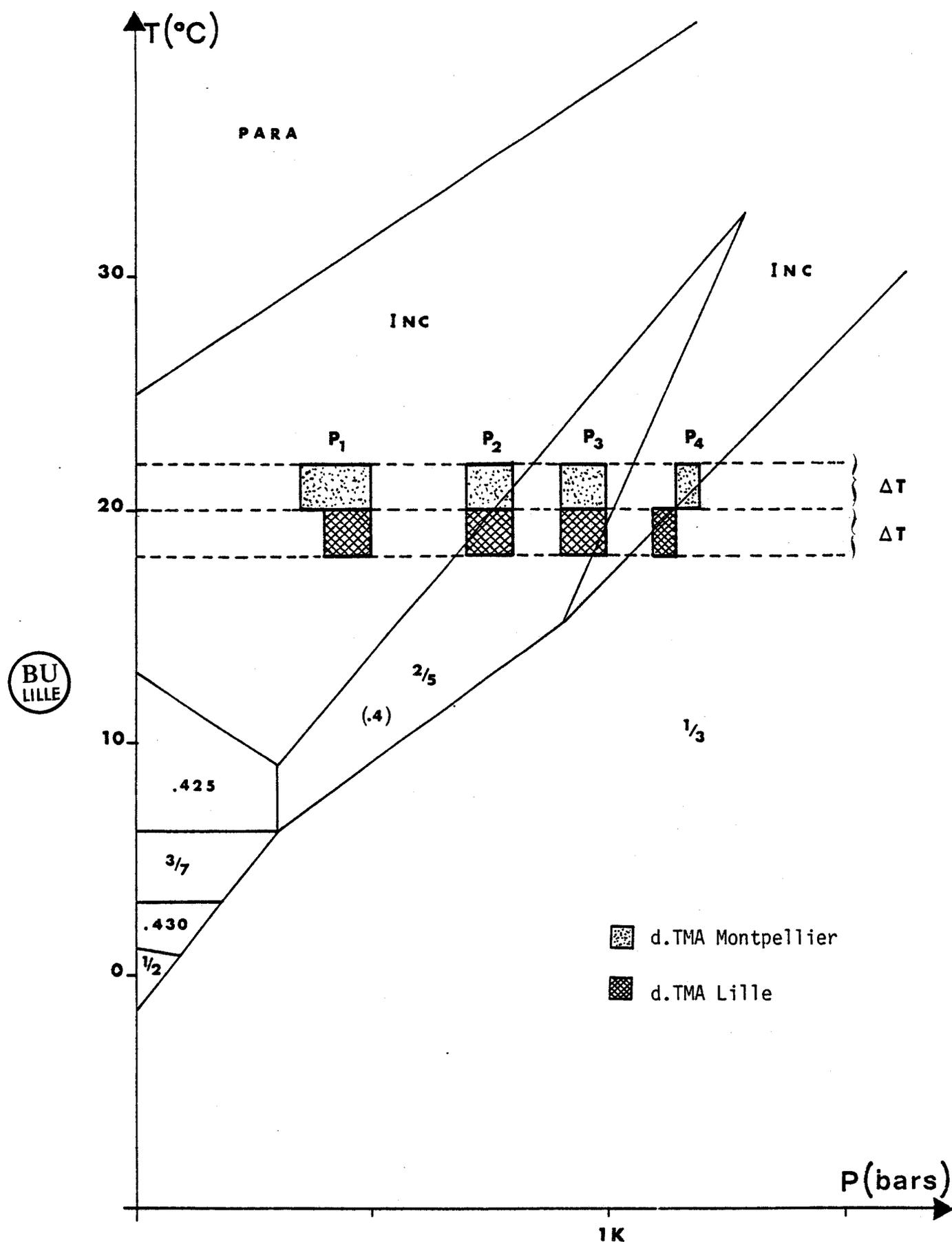


FIGURE 5.33 : Diagramme de phase-pression-température du TMATC-Zn deutéré
Les zones P_1 - P_4 correspondent aux divers changements que nous
avons observés.

L'évolution de ces spectres en fonction de la pression, dans les quatre symétries observables en Raman et pour les deux produits deutérés, est montrée sur les figures 5.34 - 5.37, a et b. Dans cette notation, la lettre a se rapporte toujours au produit de Lille et la lettre b au produit de Montpellier.

Notons que les enregistrements ont été réalisés avec des géométries de diffusion différentes suivant les cristaux employés, l'axe \vec{b} (par rapport à Pnma) étant vertical pour le TMATC-Zn deutéré de Lille et l'axe \vec{a} vertical pour le TMATC-Zn deutéré de Montpellier. D'autre part, les symétries mentionnées dans ce paragraphe sont données par rapport aux symétries observées à pression normale cela n'étant plus vrai à haute pression.

La figure 5.34 b montre les spectres de diffusion Raman de symétrie A_g dans le composé deutéré de Montpellier à différentes pressions. S'affinant au cours de la montée en pression, nous voyons que le mode de fréquence voisine de 55 cm^{-1} disparaît vers $P_2 = 800$ bars. Ce changement brutal dans l'allure du spectre correspond donc à un changement de phase que nous retrouvons bien sur le diagramme. Par contre, dans le composé de Lille, nous ne notons pas de changement dans l'allure des spectres représentés sur la figure 5.34 a pour cette symétrie.

Pour la symétrie B_{1g} , l'étude de l'évolution des spectres des deux composés représentés sur les figures 5.35 a et 5.35 b conduit à plusieurs déductions.

Pour le TMATC-Zn de Lille, nous observons :

- l'apparition d'un mode basse fréquence vers 24 cm^{-1} entre 307 et 500 bars. Appelons ce changement P_1 .
- Le changement de fréquence des modes internes Zn Cl_4 entre 895 et 1020 bars. De 114 cm^{-1} , ce mode saute à 117 cm^{-1} alors que l'autre mode voisin n'évolue pas. Ce changement correspond donc à la zone de pression P_3 .

Pour le TMATC-Zn de Montpellier, une zone de pression $P_1 \approx 450$ bars correspond au changement d'allure du spectre à cette pression.

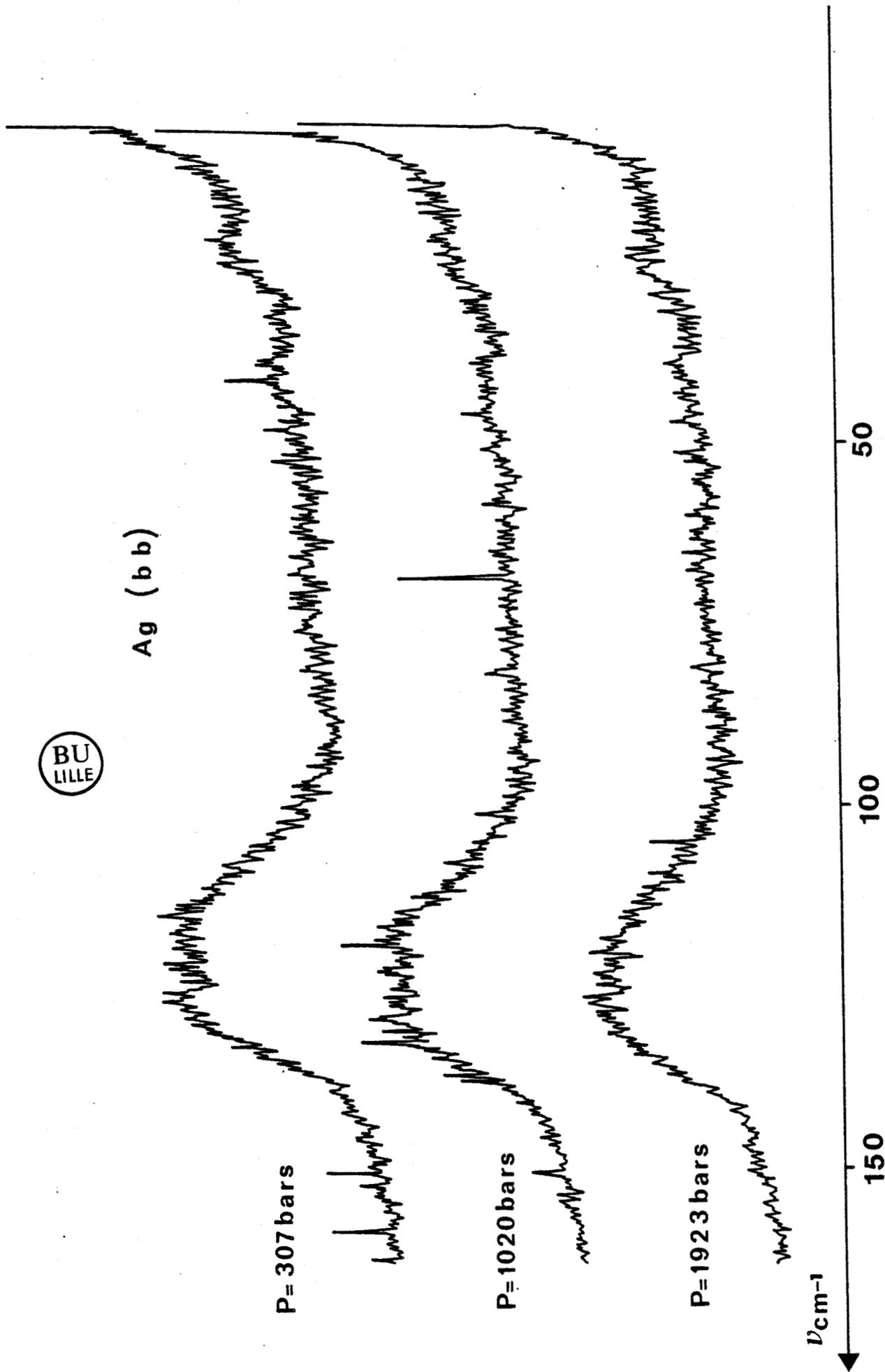


FIGURE 5.34.a : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(bb)a$ du TMATC-Zn deutéré Lille à une température constante de 20°C.

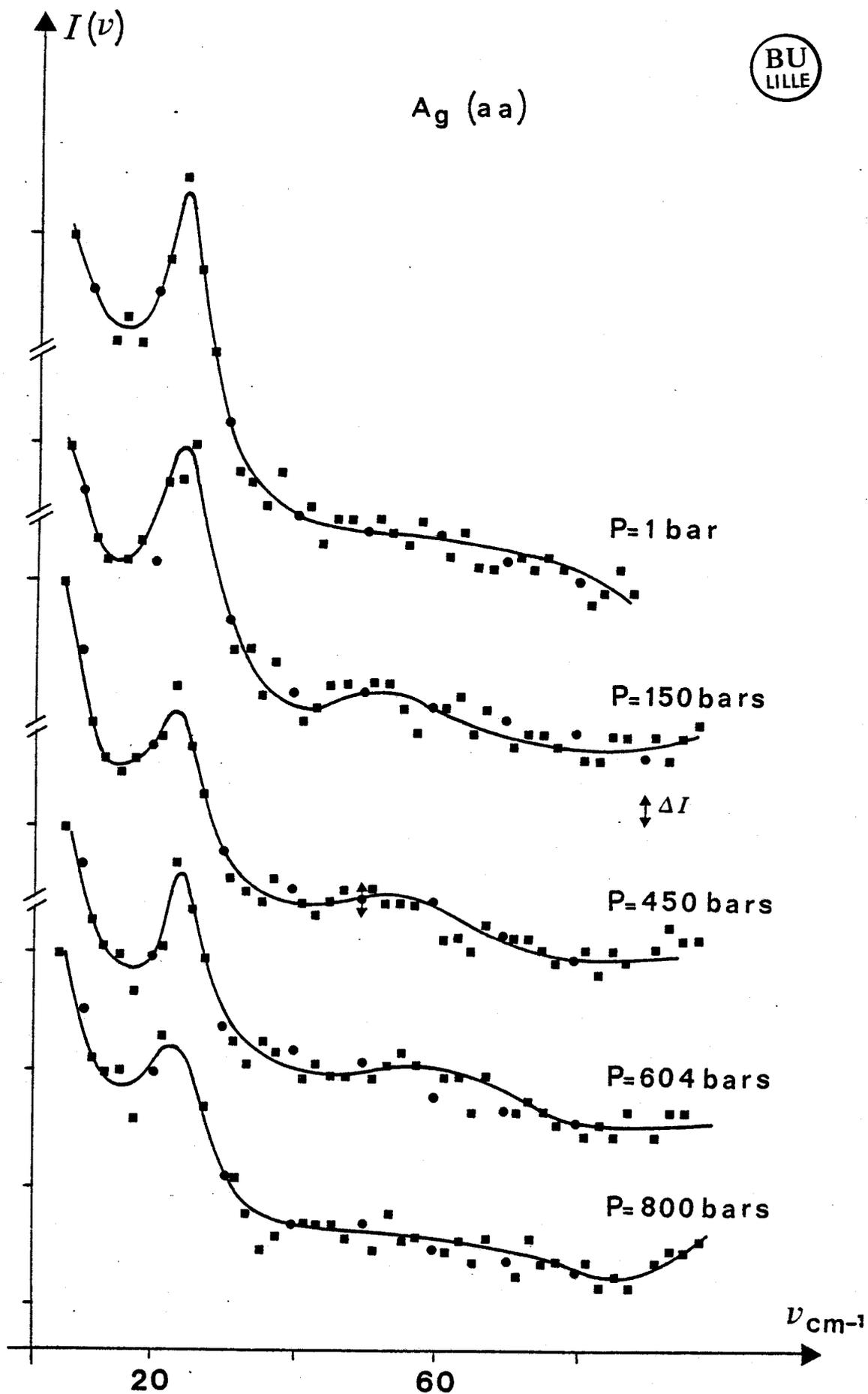


FIGURE 5.34.b : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(aa)b$ du TMATC-Zn deutéré Montpellier à une température constante de 20°C.

B1g (a b)

BU
LILLE

P=307 bars

P=500 bars

P=895 bars

P=1020 bars

P=1923 bars

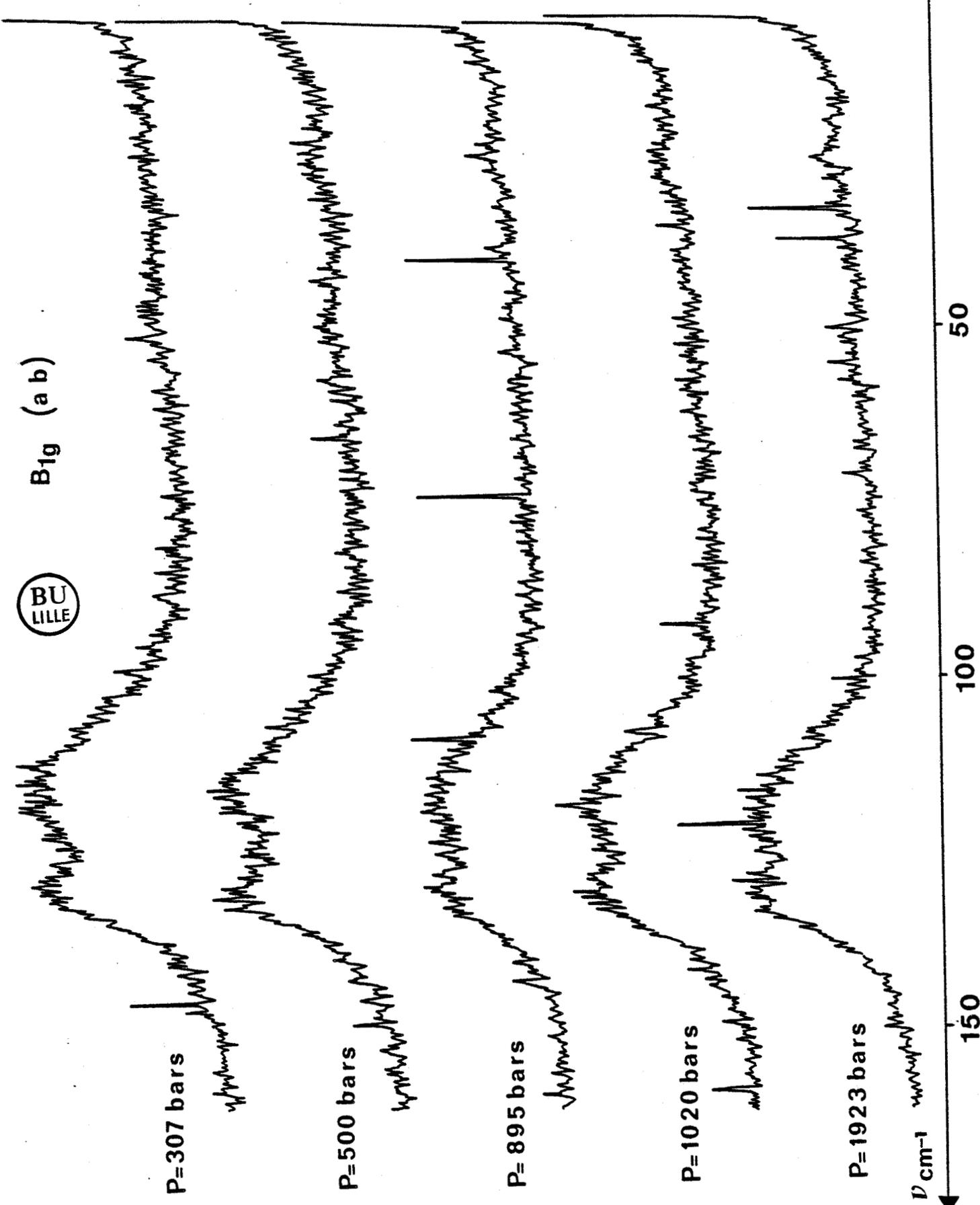
ν cm⁻¹

150

100

50

FIGURE 5.35.a : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence c(ab)a du TMATC-Zn deutéré Lille à une température constante de 20°C.



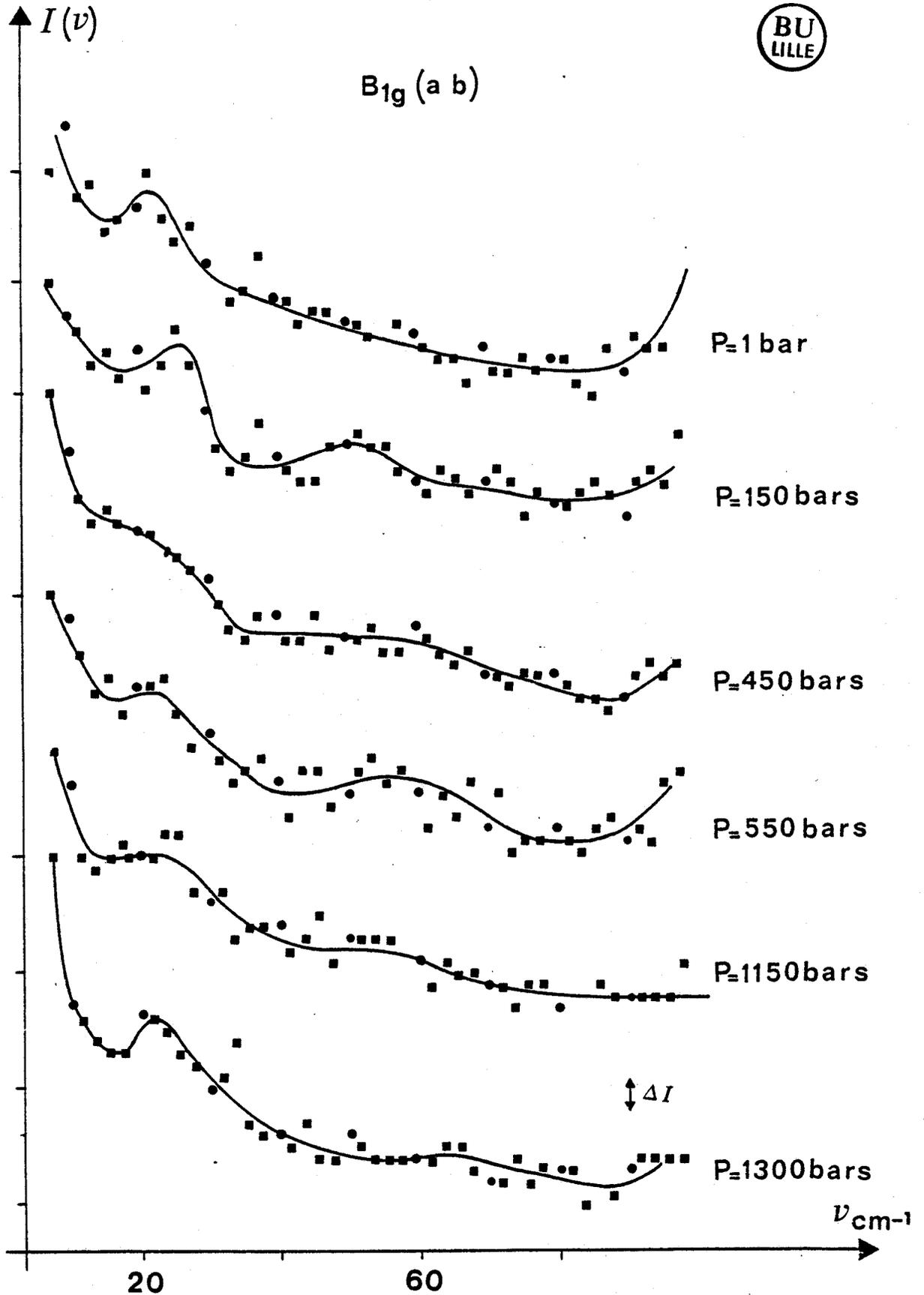


FIGURE 5.35.b : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(ab)b$ du TMATC-Zn deutéré Montpellier à une température constante de 20°C .

BU
LILLE

B₂g (ac)

P=307 bars

P=500 bars

P=1923 bars

ν cm⁻¹

150

100

50

FIGURE 5.36.a : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $\nu(ac)$ du TMAFC-Zn deutéré
Lille à une température constante de 20 °C.

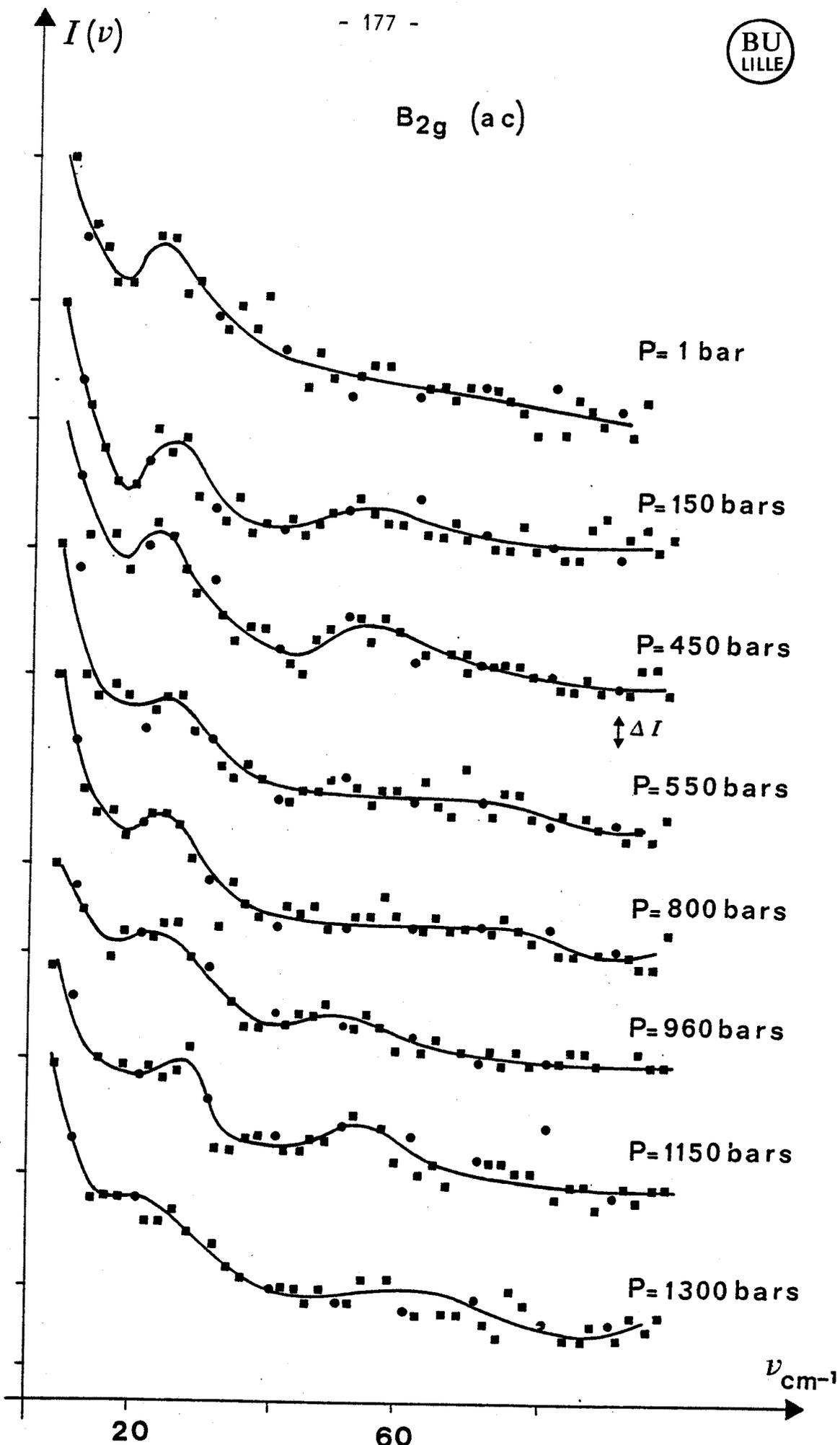


FIGURE 5.36.b : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(ac)b$ du TAMTC-Zn deutéré Montpellier à une température constante de $20^{\circ}C$.

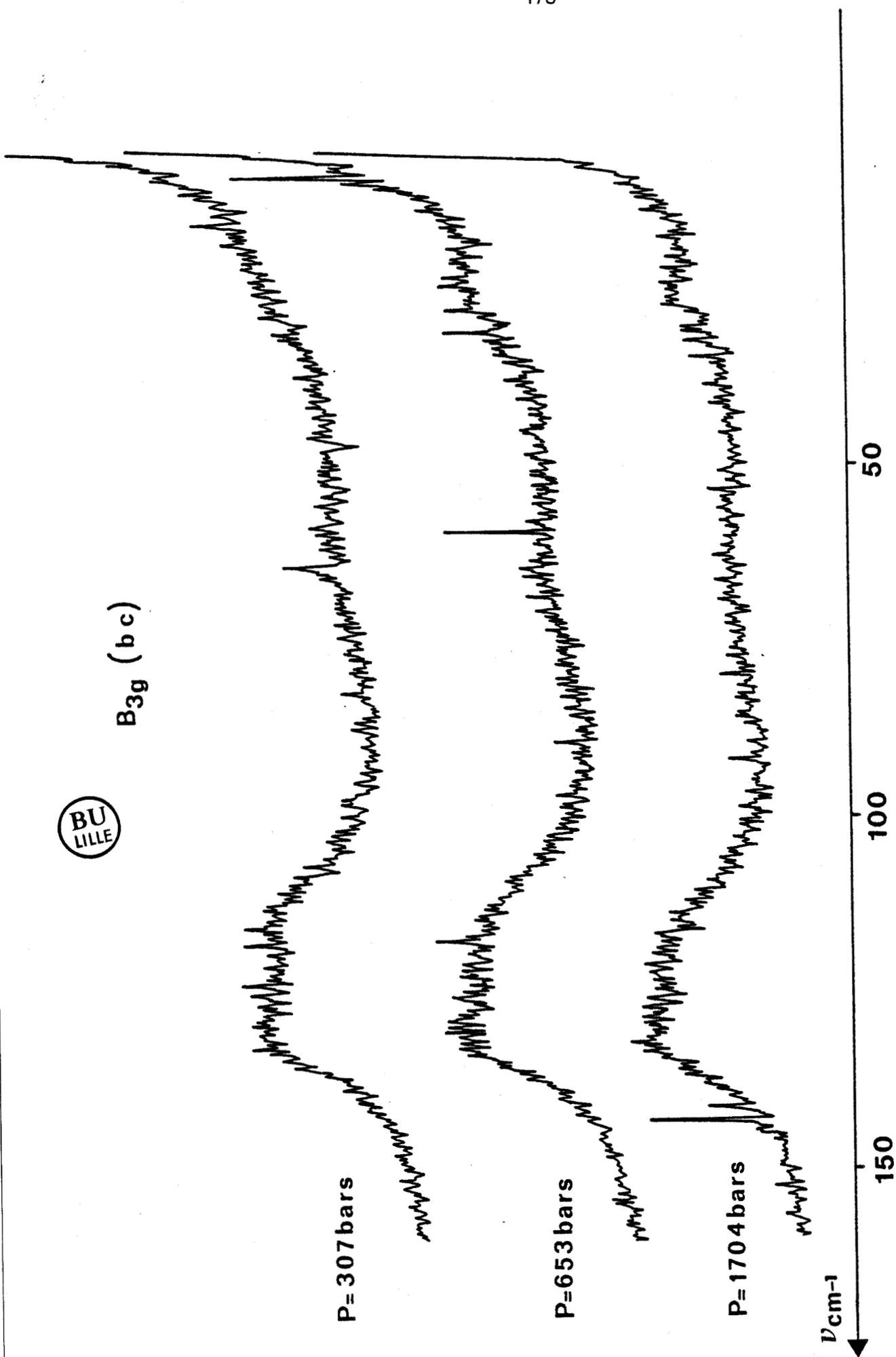


FIGURE 5.37.a : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(bc)a$ du TMATC-Zn deutéré à Lille à une température constante de 20°C .

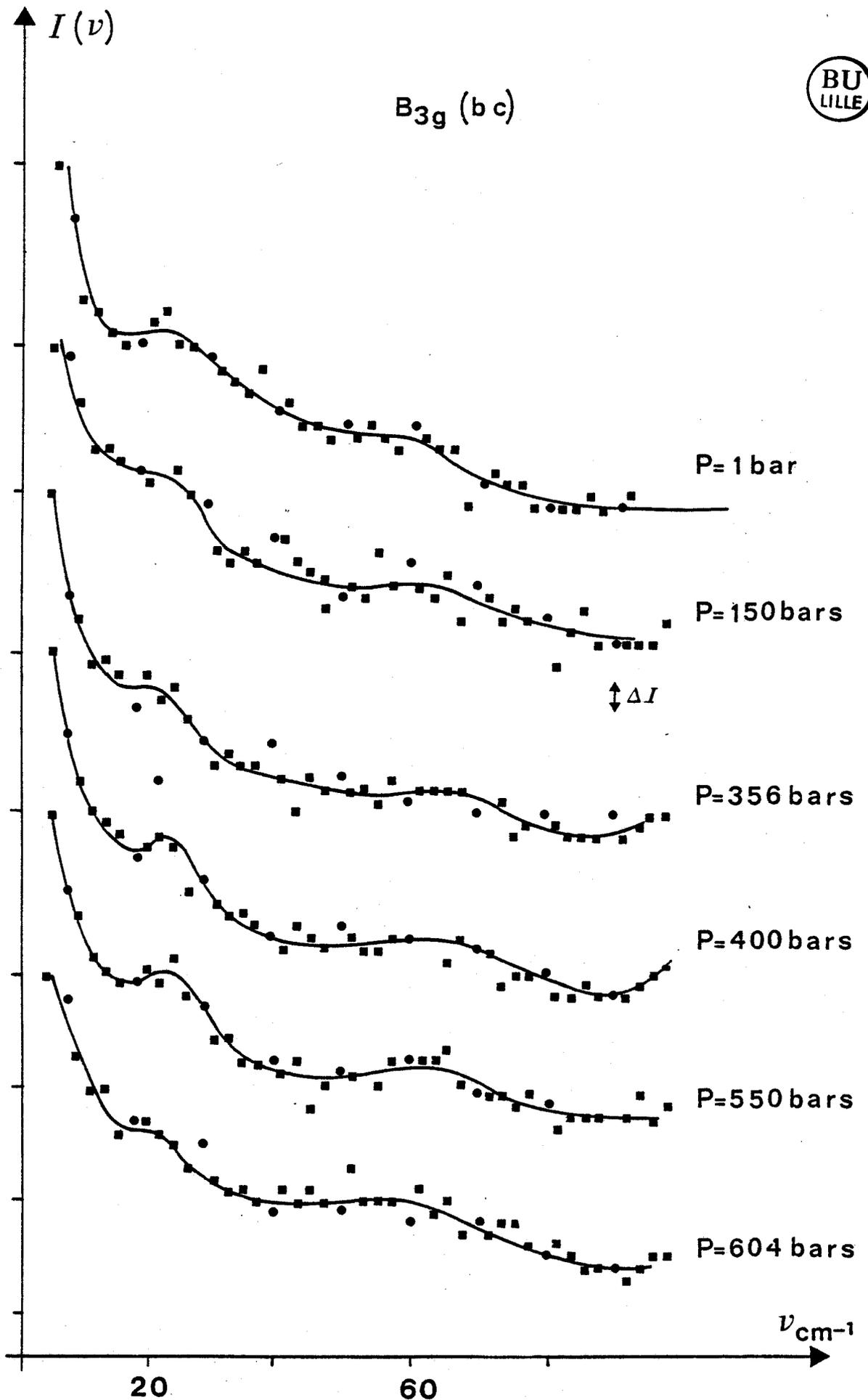


FIGURE 5.37.b : Evolution à différentes pressions du spectre basse fréquence $c(ba)b$ du TMATC-Zn deutéré Montpellier à une température constante de 20°C .

La variation en fréquence et en intensité de certains modes confirme les points de transition observés.

Sur la figure 5.38, nous avons représenté la variation de la fréquence du mode situé à 24 cm^{-1} en fonction de la pression pour la symétrie B_{2g} dans le TMATC-Zn deutéré de Lille. Nous retrouvons bien les points P_1 et P_4 par l'apparition de ce mode à 500 bars et le saut en fréquence vers 1150 bars. Sur la figure 5.39, le point P_4 est retrouvé avec le comportement en fréquence des modes internes $Zn Cl_4$. La variation en fréquence des modes dans la symétrie B_{1g} confirme les points P_1 et P_3 (figure 5.40).

La variation de l'intensité du mode de fréquence $\nu \approx 24 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression apporte également des renseignements. Toutes les intensités reportées sont comparables, ayant toutes été renormées par rapport à l'intensité du mode interne de fréquence $\nu_i \approx 682 \text{ cm}^{-1}$. La figure 5.42 représente la variation de l'intensité du mode à 24 cm^{-1} dans la symétrie B_{2g} . L'apparition de ce mode à 500 bars nous fournit P_1 . Le point d'inflexion de la courbe qui se situe vers 800 bars donne P_2 et le changement d'allure P_4 . Des résultats de même nature sont obtenus dans le TMATC-Zn de Montpellier comme le montre la figure 5.42.

Dans la symétrie B_{3g} , nous avons vu qu'il existait une composante quasi élastique dans les spectres. Pour bien montrer l'évolution de cette composante sous l'influence de la pression, nous avons, d'une manière analogue à ce que nous avons réalisé dans l'étude en fonction de la température, suivi entre 1 bar et 1900 bars la variation du signal mesuré à 7.5 cm^{-1} ou 10 cm^{-1} . Nous avons effectué plusieurs fois ces manipulations. Les résultats reproductibles, données sur les figures 5.43 et 5.44 sont identiques pour les composés deutérés de Lille et de Montpellier. Notons que là aussi, toutes les intensités ont été renormées. Nous voyons donc que certaines transitions sont aisément détectables par cette méthode. On peut noter que les pressions de transition observées sont en bon accord avec celles déterminées par les autres méthodes.

La symétrie B_{2g} , dont l'évolution des spectres à différentes pressions est représentée sur les figures 5.36 a et 5.36 b, est assez riche également en renseignements.

Sur le composé de Lille, deux changements justifient la zone de pression P_1 :

- Apparition d'un mode basse fréquence vers 24 cm^{-1} entre 307 et 500 bars

- Changement d'intensité des modes internes $Zn Cl_4$ entre 307 et 500 bars. Lorsque $P < 500$ bars, l'intensité du mode de fréquence 117 cm^{-1} est supérieure à celle du mode de fréquence 130 cm^{-1} . Lorsque $P > 500$ bars, cette différence d'intensité se trouve inversée.

Pour le composé de Montpellier, la zone de pression appelée P_1 correspond à la disparition du mode de fréquence voisine de 65 cm^{-1} entre 450 et 550 bars. La zone P_4 est également observée par le changement d'allure des modes à 24 cm^{-1} et 60 cm^{-1} entre 1150 et 1300 bars.

Enfin, la symétrie B_{3g} (figure 5.37 a et 5.37 b) n'apporte pas de renseignements particuliers. Signalons simplement la présence d'une composante quasi élastique, visible surtout sur l'enregistrement classique, composante qui s'affaiblit au fur et à mesure que l'on monte en pression en permettant ainsi une meilleure extraction du mode à 24 cm^{-1} .

Une remarque concernant ces spectres doit cependant être apportée. Nous avons vu que la phase de surstructure 3 correspond à une phase monoclinique. Dans le diagramme P-T, à la température de 20°C , cette phase apparaît à 1150 bars. En Raman, compte tenu de la symétrie des tenseurs de polarisabilité se rapportant à la phase considérée, deux catégories de spectres seront seulement observables. Les spectres doivent donc être identiques deux à deux. Au delà de 1150 bars, de telles similitudes n'ont jamais été observées.

BU
LILLE

d.TMATC-Zn LIIIe

B₂g

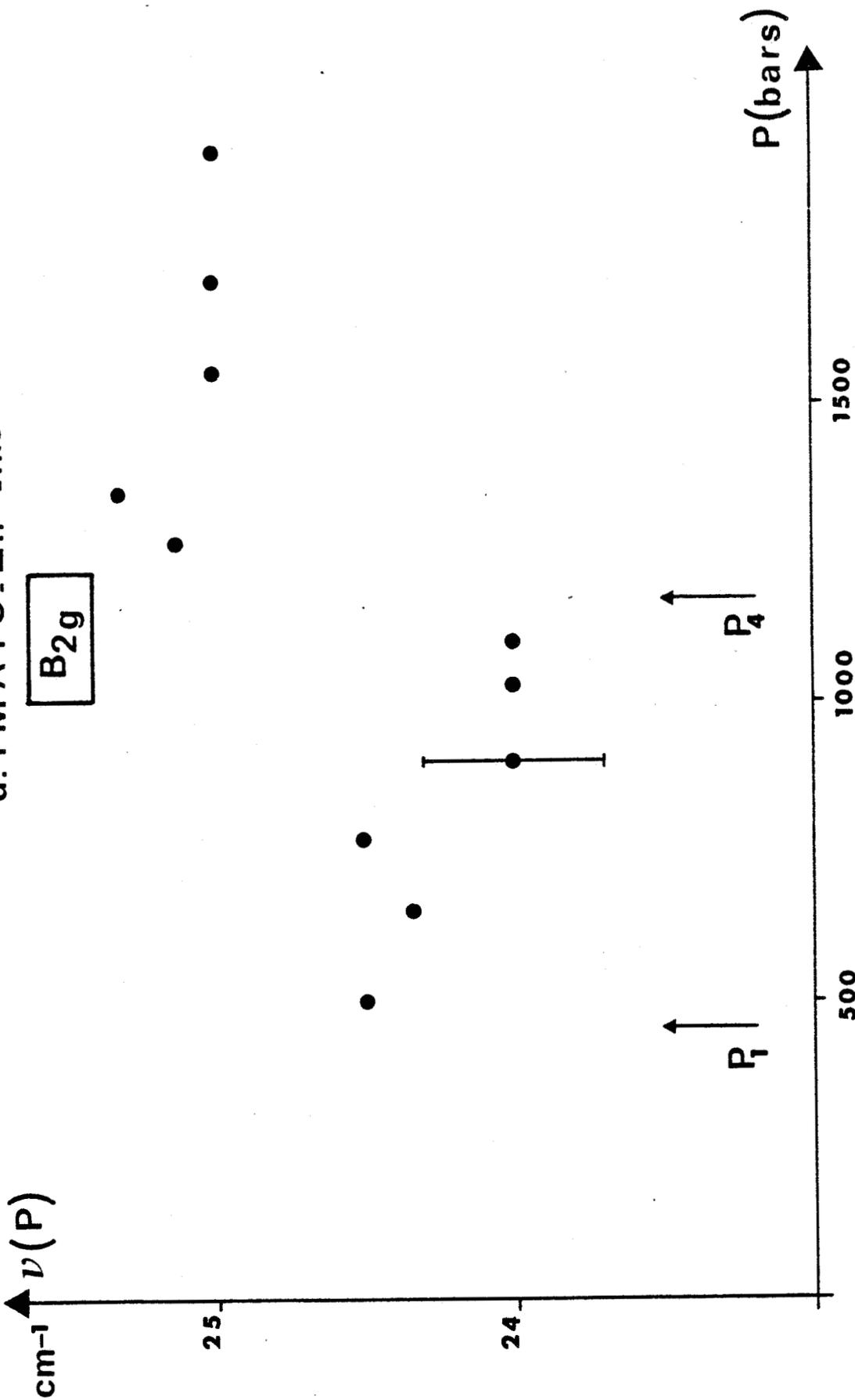


FIGURE 5.38 : Variation de la fréquence du mode situé à 24 cm⁻¹ en fonction de la pression dans le TMATC-Zn deutéré de Lille dans la symétrie B_{2g}.

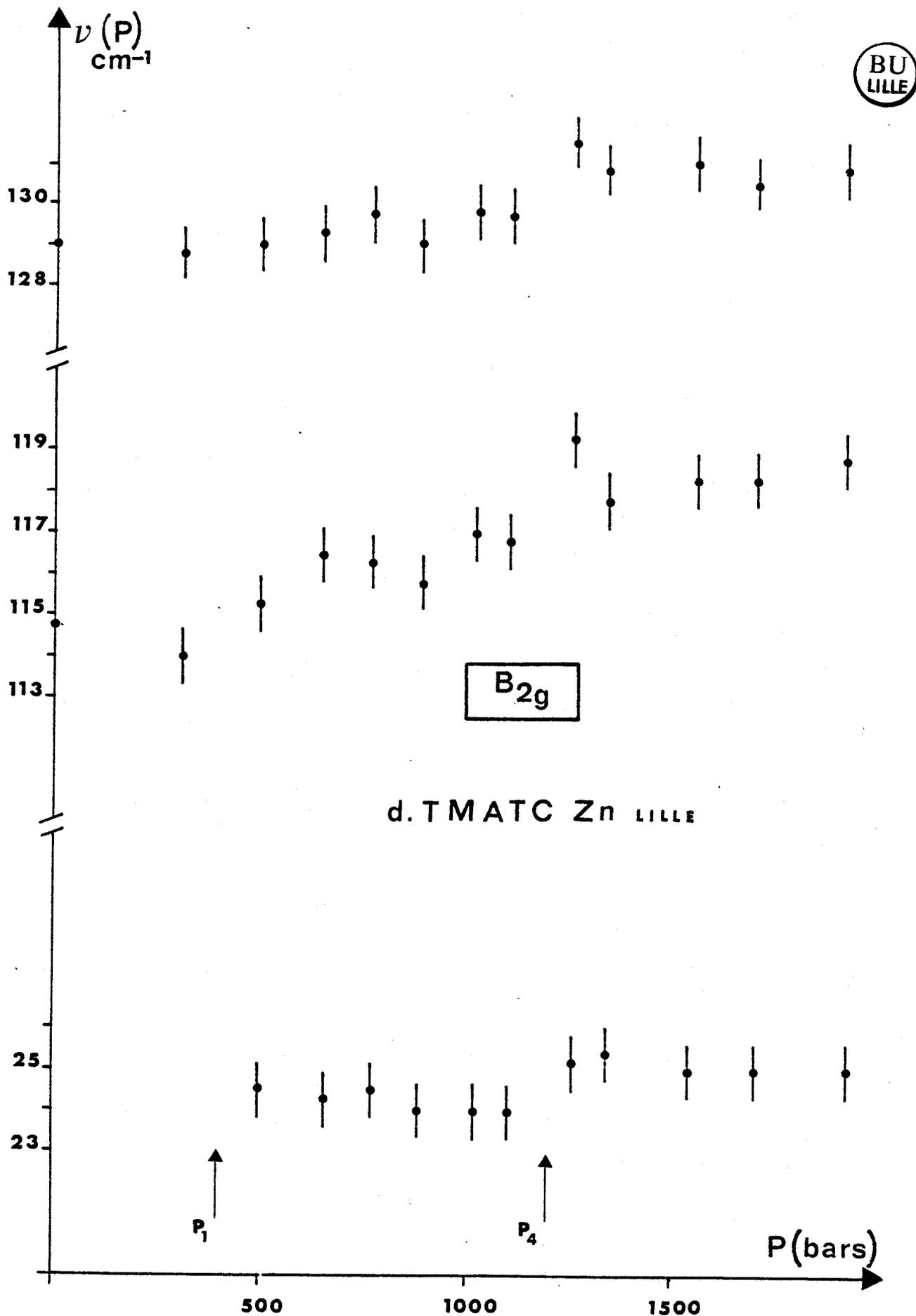


FIGURE 5.39 : Evolution en fonction de la pression de quelques modes dans la symétrie B_{2g} dans le TMATC-Zn deutéré de Lille.

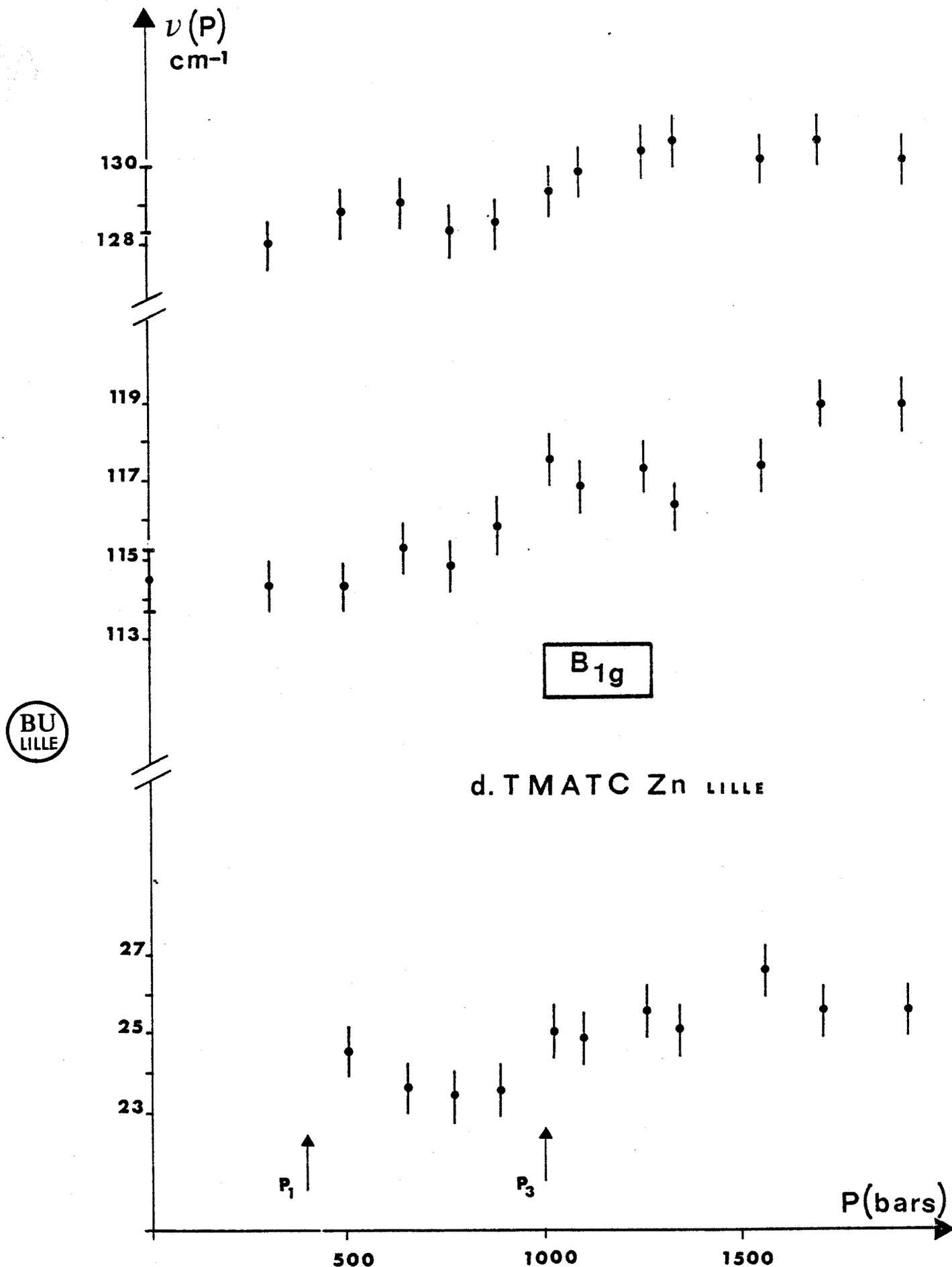


FIGURE 5.40 : Evolution en fonction de la pression de quelques modes dans la symétrie B_{1g} dans le TMATC-Zn deutéré de Lille.

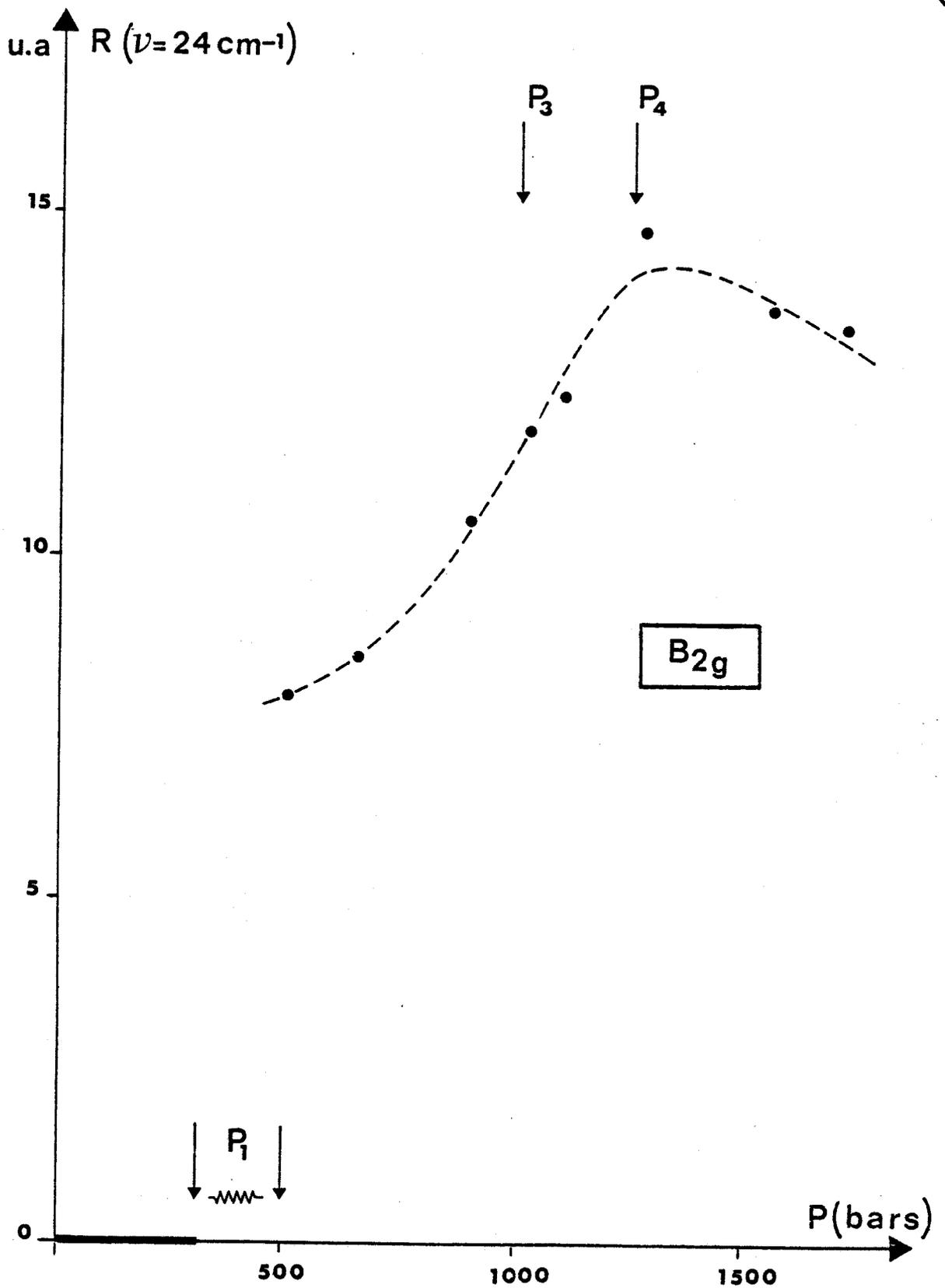


FIGURE 5.41 : Evolution en fonction de la pression de l'intensité renormée du mode à 24 cm^{-1} dans la symétrie B_{2g} dans le TMATC-Zn deutéré de Lille.

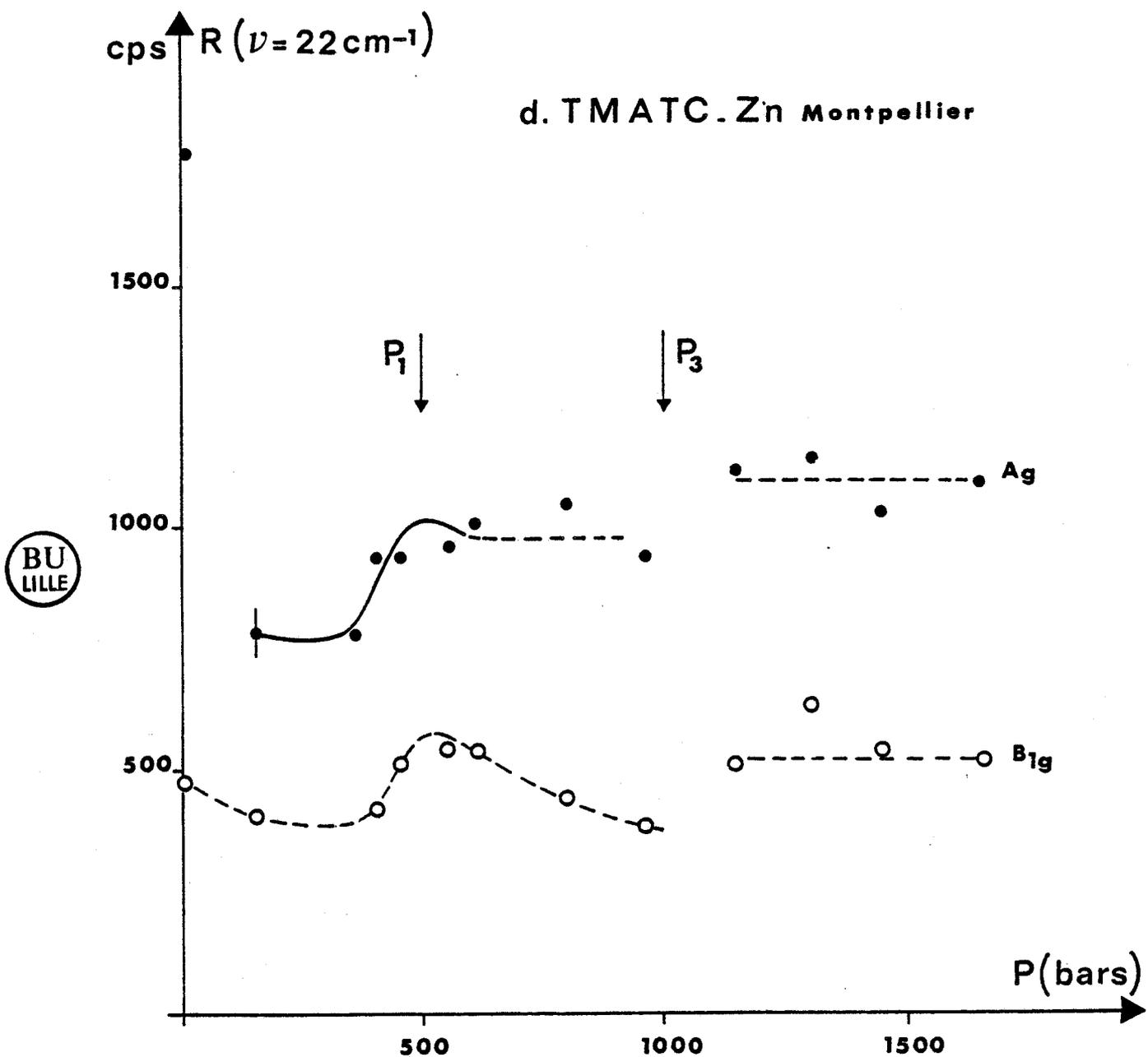


FIGURE 5.42 : Evolution en fonction de la pression de l'intensité renormée du mode à 22 cm^{-1} dans les symétries A_g et B_{1g} dans le TMATC-Zn deutéré de Montpellier

Toutes ces modifications, à la fois dans l'intensité, la fréquence ou l'allure des modes, nous ont permis de situer les différentes transitions et de présenter le diagramme de la figure 5.33. Les zones de transitions que nous avons déduites sont en accord avec les lignes de transitions obtenues par diffusion neutronique, hormis le changement vers 500 bars. Il est difficile de savoir si cette anomalie correspond à une transition dont la ligne n'aurait pas été observée par mesures neutroniques ou à des modes qui apparaissent et disparaissent mais qu'on ne peut pas résoudre, phénomène envisageable puisque nous sommes dans la phase incommensurable.

Signalons enfin que nous avons enregistré le spectre des raies internes à plusieurs pressions. Hormis la présence à haute pression dans certaines symétries de modes qui n'apparaissent pas à pression normale, nous n'observons pas vraiment de modes supplémentaires. De manière générale, les modes voient leurs fréquences augmenter légèrement sous l'effet de la pression. Nous avons reporté dans le tableau 5.15 les fréquences des modes internes à $p = 1$ bar et $p = 1710$ bars.

b - Mise en évidence d'un mode basse fréquence dans la symétrie B_{3g}

Nous avons vu que l'évolution en fonction de la pression du signal enregistré à la fréquence de 7.5 cm^{-1} représenté sur la figure 5.44 présente un saut entre 500 et 800 bars. Nous avons alors exploré plus précisément la partie très basse fréquence dans cette zone de pression et cela en utilisant le système informatisé avec comptage de photons. Un mode supplémentaire de fréquence voisine de 13 cm^{-1} a été détecté à 574 bars. Nous avons pu suivre ce mode jusqu'à environ 800 bars, pression à laquelle il disparaît. La figure 5.45 montre l'évolution de ce mode à la fois en fréquence et en intensité dans l'intervalle de pression considéré. Sur la figure 5.46, sa variation en fréquence en fonction de la pression a été reportée.

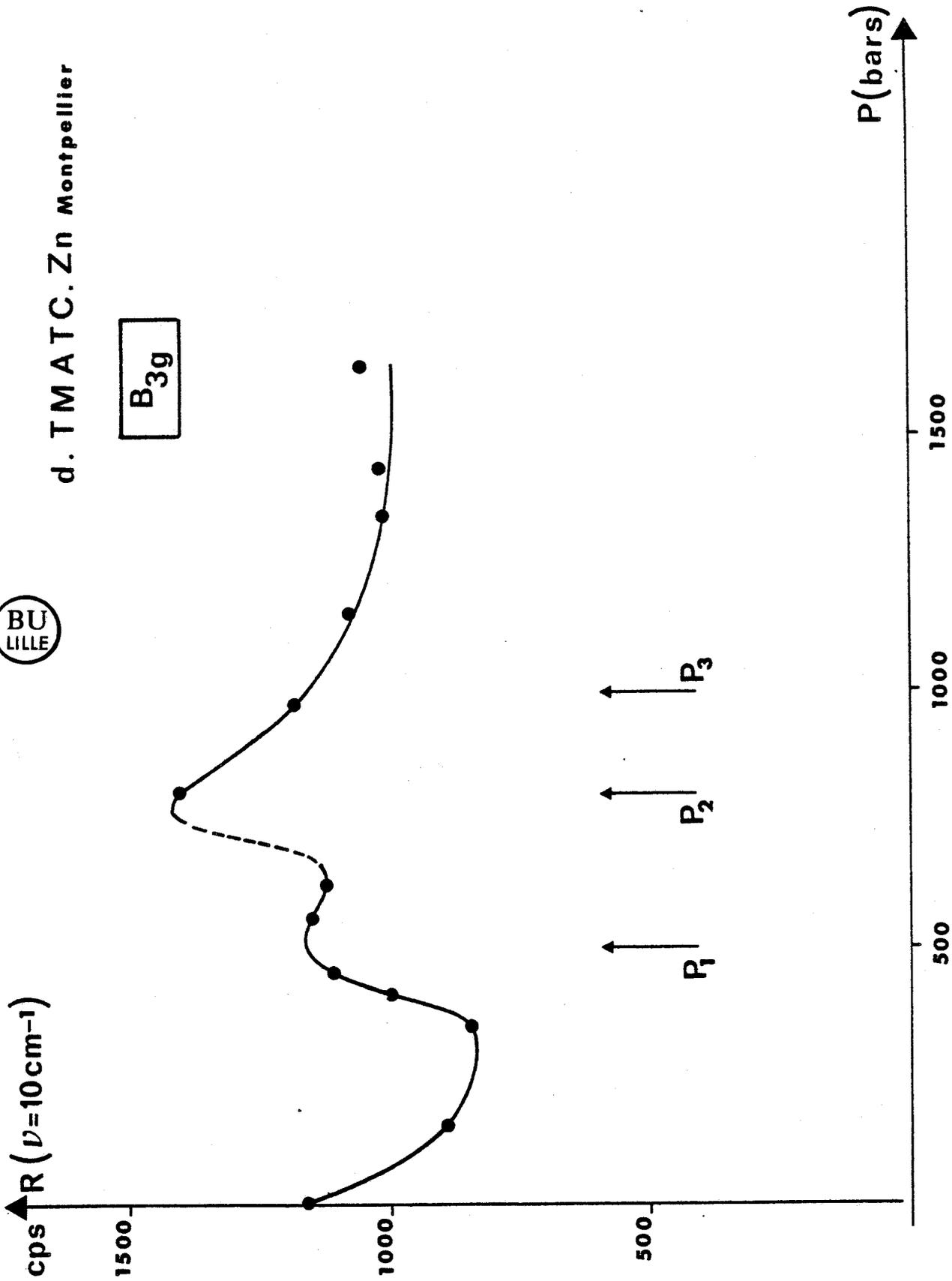


FIGURE 5.43 : Evolution en fonction de la pression de la pression du signal enregistré à la fréquence de 10 cm^{-1} dans le TMATC-Zn deutéré de Montpellier dans la symétrie B_{3g} .

B_{3g}

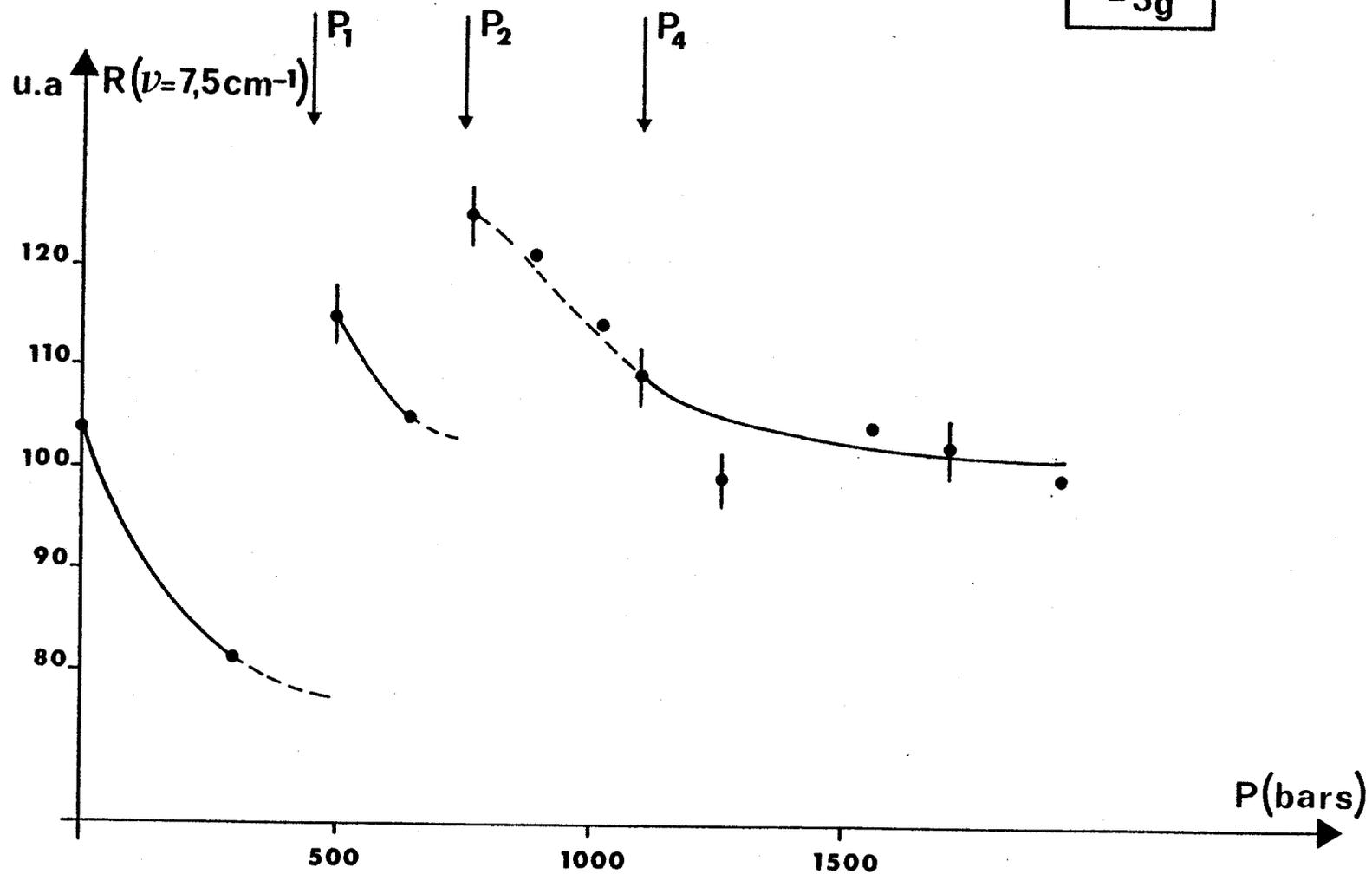


FIGURE 5.44 : Evolution en fonction de la pression du signal enregistré à la fréquence de 7.5 cm^{-1} dans le TMATC-Zn deutéré de Lille dans la symétrie B_{3g} .

1 bar				1710 Bars			
A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
bb	ab	ac	bc	bb	ab	ac	bc
115	113.4	114.2	115.8	~118	118.8	118.3	120.3
125.4	127.8	128	129	~127	130	130	131
276.5	271.5	275	270.5	279.8	278.8	279.8	278.8
311.5	313	313.5	313.5	313.8	314.8	313.8	313.8
386	386.5	369.5	385	386.3	385.4	387.3	385.8
629							
680	680.5	681	681	683.3	683.8	683.3	682.8
816	815.5	818	816	816.8	817.8	816.8	816.8
919	919	919	920	921.8	921.3	921.3	921
955							
1056	1053	1055.5	1055	1057.5	1057.3	1056.8	1056.8
	1058		1058.5				
1144		1143.5		1146.3	1146.3	1145	1145.3
1189	1189	1190	1187.5	1192.8	1192.3	1192.8	1192.3
2077.5	2077	2078	2076.5	2081.3	2080.8	2080.3	2081
2102.5		2100.5		2105.8	2104.8	2105.3	2102.8
2115	~2120	2114.5	~2120	2117.3	2117.8	2117.3	2117.5
2132	~2140	2131.5	~2140	2135.3	2135.3	2135.3	2135.3
				~2176	~2176	~2177	~2175
2182.5	2181	2182	2180.5	2184.8	2185.3	2184.8	2184.8
2276.5	2276	2277	2274.5	2280.5	2280.3	2279.8	2279.8

TABLEAU 5.15 : Comparaison entre les fréquences internes observées (cm^{-1}) à $P = 1$ bar et $P = 1710$ bars dans le TMAPC-Zn deutéré.

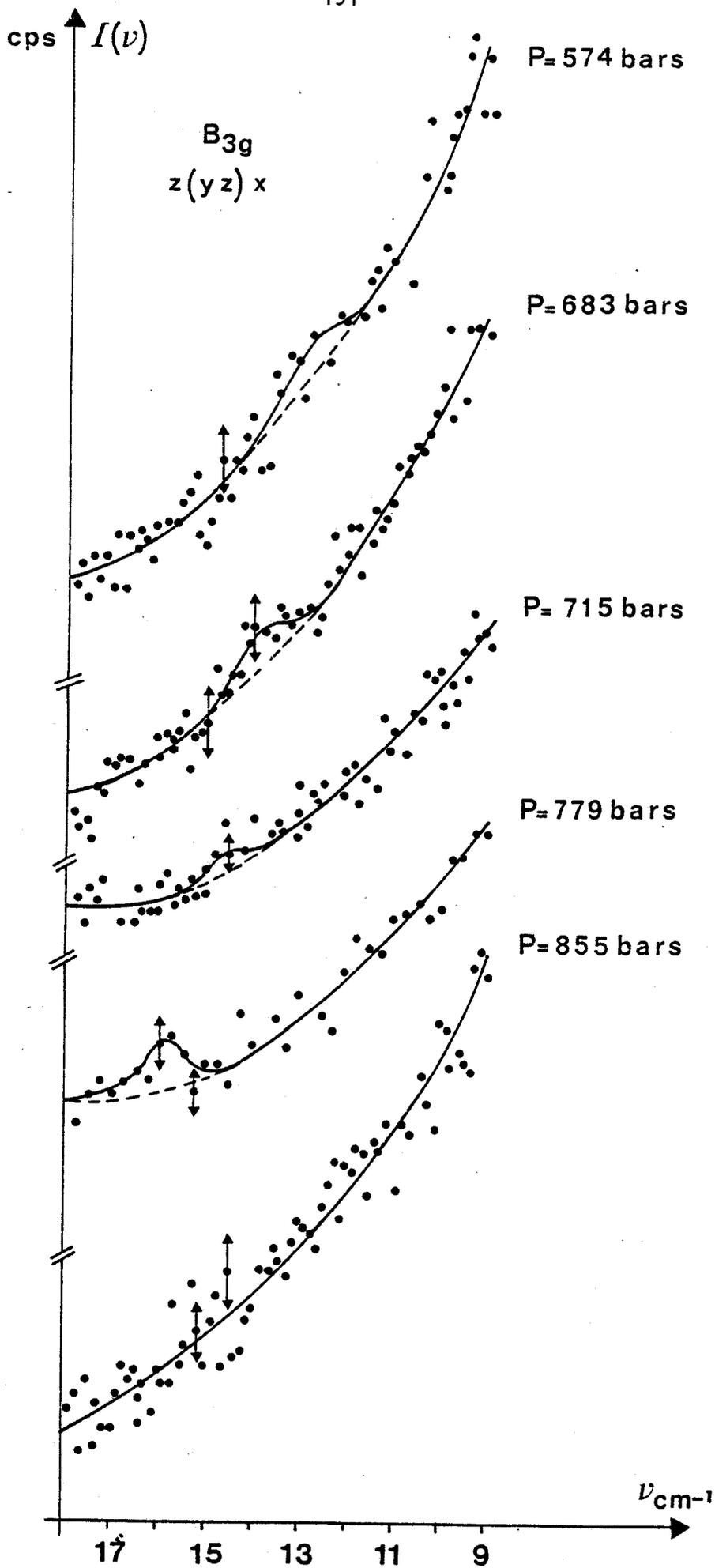


FIGURE 5.45 : Spectres Raman du mode supplémentaire du TMATC-Zn deutéré à température constante (20°C) pour différentes pressions hydrostatiques.

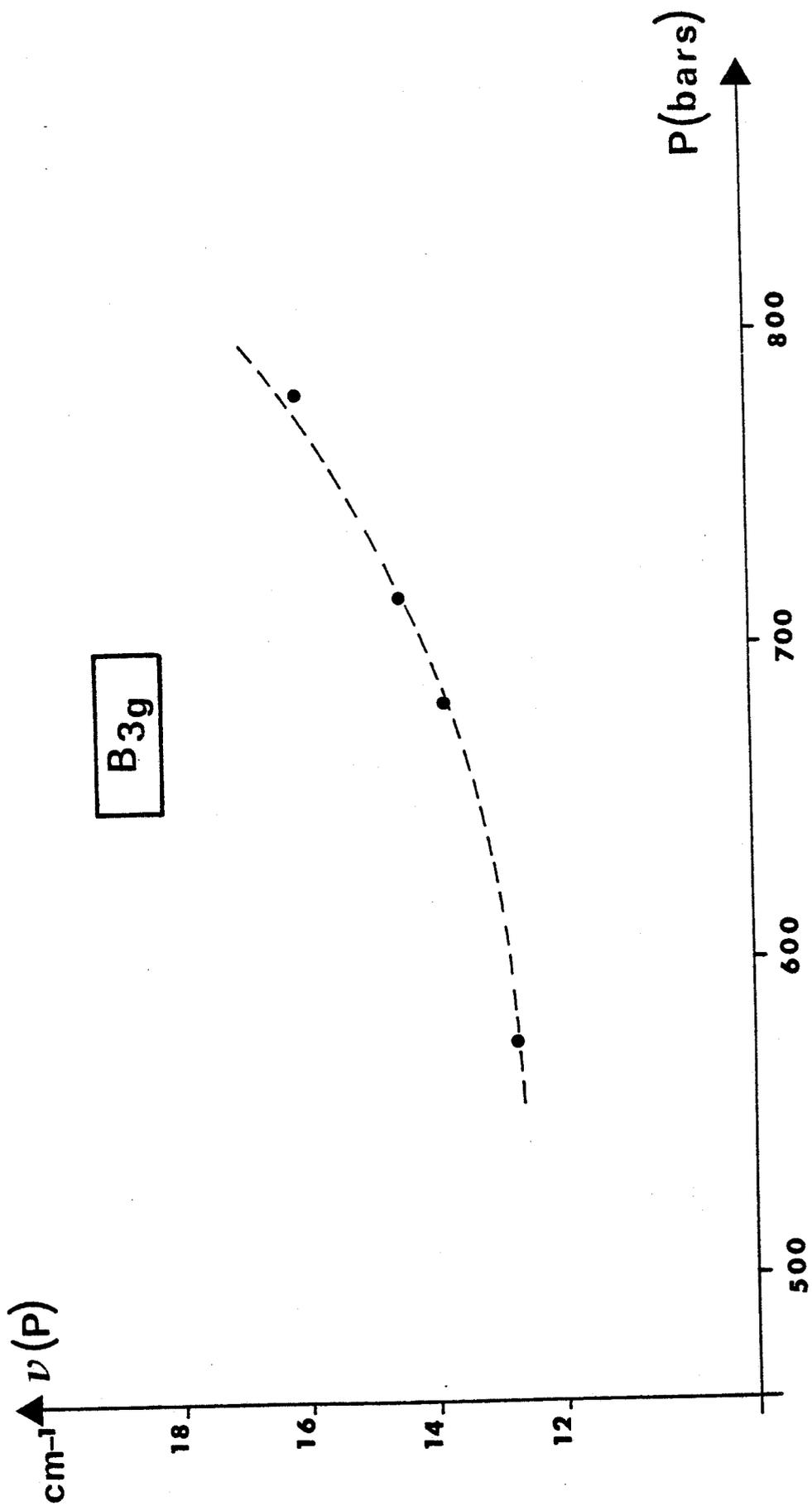
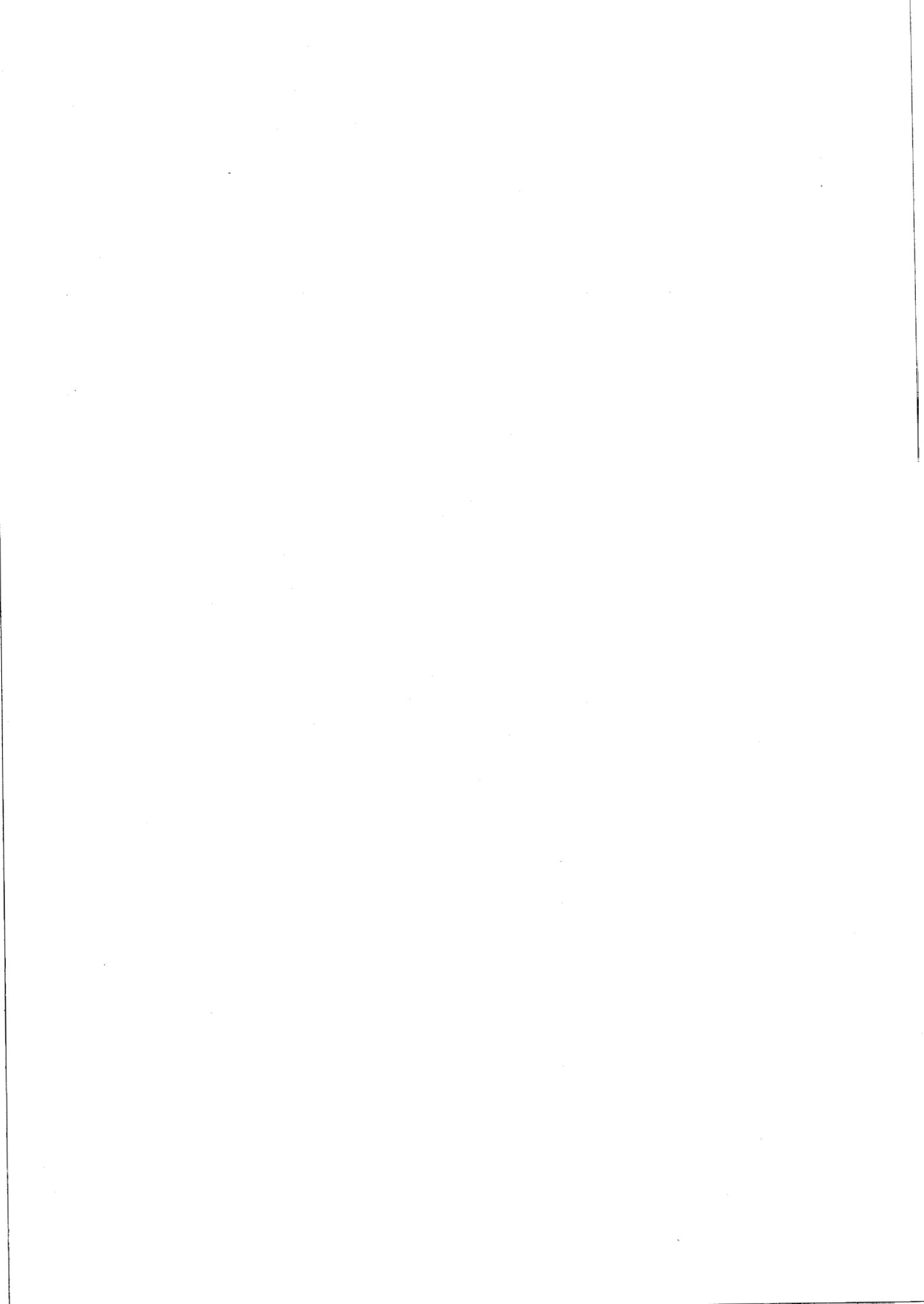


FIGURE 5.46 : Déplacement de la fréquence du mode supplémentaire en fonction de la pression à 20°C dans le TMATC-Zn deutéré.

La variation en fréquence et en intensité de ce mode fait penser à la variation du mode $\omega_1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ vu en température dans la symétrie A_g . On pourrait alors expliquer son comportement par le même type d'interaction phonon-phonon. La variation de la modulation δ est connue et n'évolue pratiquement pas dans ce domaine de pression. Par contre, on ne connaît pas la variation de l'amplitude η de la modulation en fonction de la pression.

Ce mode présente une variation croissante en intensité et en fréquence entre 500 et 800 bars mais ne semble pas exister en deçà de 500 bars et au delà de 800 bars. Il serait donc caractéristique d'une phase supplémentaire entre 500 et 800 bars mise en évidence uniquement par diffusion Raman.

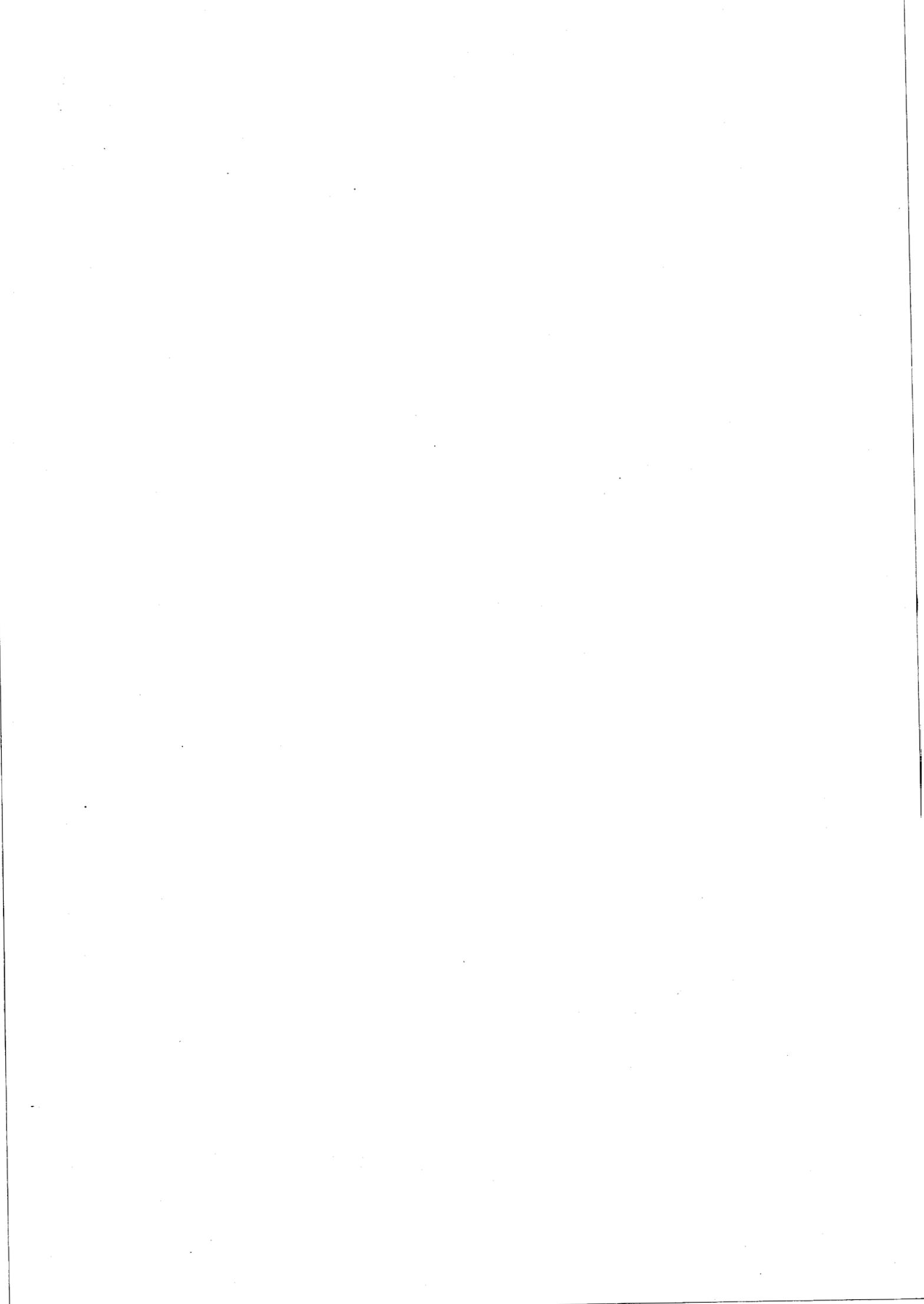


Bibliographie

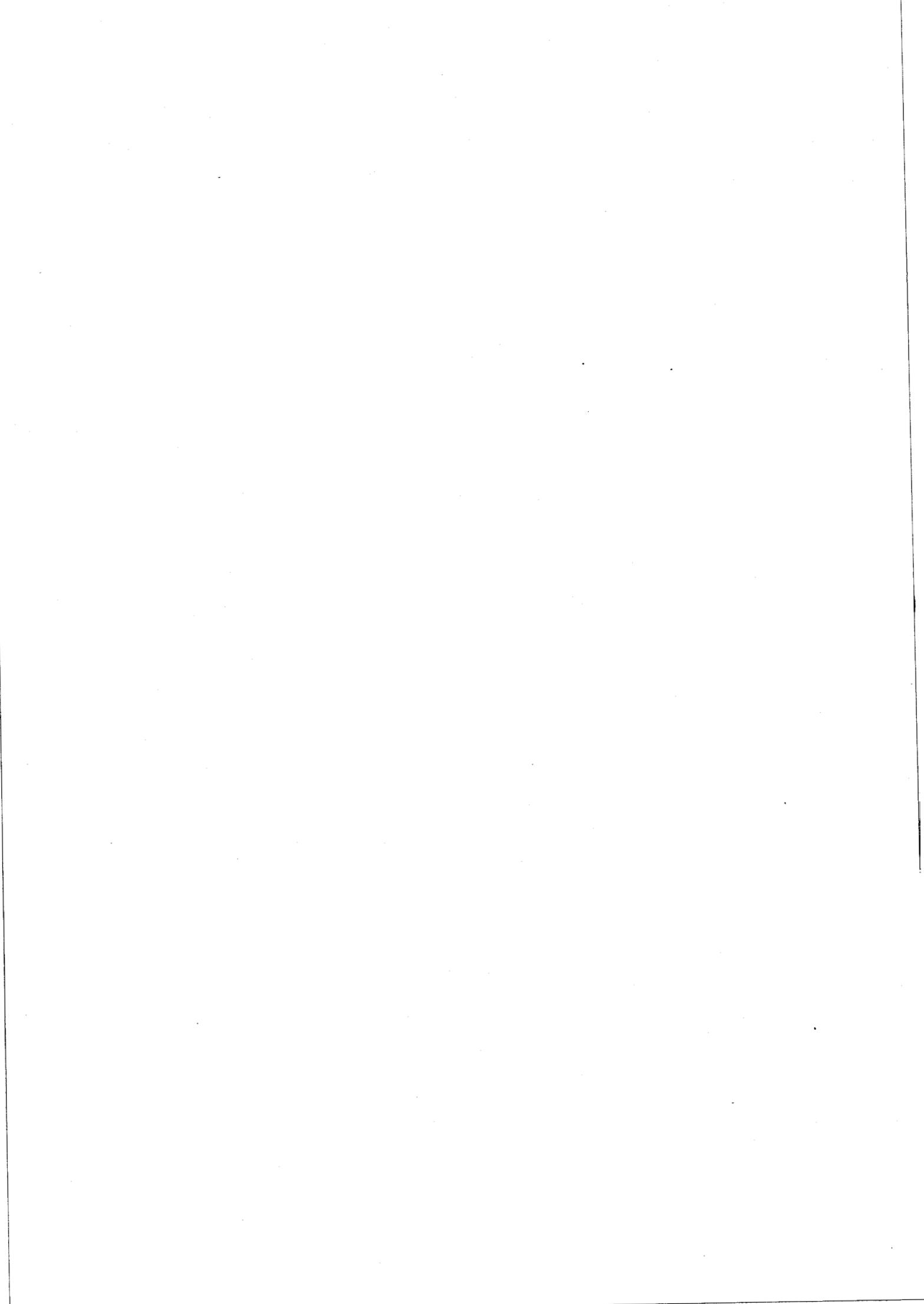
1. Th.RASING, P. WYDER, A. JANNER and T. JANSSEN
Phys.Rev. B25, 7504 (1982).
2. A. JANNER and T. JANSSEN
Acta Cryst. A36, 399 (1980).
3. T. JANSSEN
J.Phys. C12, 5381 (1979).
4. H. POULET et J.P. MATHIEU
"Spectres de vibrations et de symétrie des cristaux"
Gordon and Breach, Paris 1970
5. H. BRON et K. HUANG
Dynamical theory of crystal lattices
Oxford Clarendon Press, 1962.
6. M. LIZUMI and K. GESI
Physica 120 B, 291 (1983).
7. M. WADA, A. SAWADA and Y. ISHIBASHI
J.Phys.Soc. Japan 50, 531 (1981).
8. V.F. KATKOV, V.N. MOISEENKO, V.I. PASTUKHOV and S.A. FLEROVA
Sov.Phys.Solid State 24, 1599 (1982).
9. G. KABISCH
J.Raman Spectr. 9, 279 (1980).
10. ROLF WILLESTOFTE BERG
J.Chem.Phys. 69, 1325 (1978).

11. ROLF WILLESTOFTE BERG
Spectrochim. Acta 34A, 655 (1977).
12. A. MULLER and B. KREBS
J.Molécui.Spectr. 24, 180 (1967).
13. G. MARION
J.Physique 42, 469 (1981).
14. K. GESI
J.Phys.Soc. Japan 51, 2532 (1982).
15. P.R. ANDRADE, S.P.S. PORTO
Solid State Comm. 14, 547 (1974).
16. A. GIRARD
Thèse d'Etat, Rennes, 1983.
17. J.L. SAUVAJOL
J.Raman Spectr. 13, 270 (1982).
18. C.H. WANG, P.A. FLEURY
"Light scattering spectra in solids"
Ed. G.B. Wright, Springer-Verlag - New York - p.651 (1969).
19. G. MARION
Communication privée.
20. G. MARION, R. ALMAIRAC, J. LEFEBVRE and M. RIBET
J.Phys. C14, 3177 (1981).
21. R.M. PICK
Compte rendu de la 8è Conférence Internationale de Spectroscopie
Raman - Bordeaux - Ed. J. Lascombe et P.V. Huong - p.387 (1982).

22. R. BLINC, M. BUGAR, J. SLAK, V. RUTAR and F. MILIA
Phys.Stat.Sol. (a) 56, K65 (1979)
23. H. POULET et R.M. PICK
J.Phys. C14, 2675 (1981).
24. G. MARION, R. ALMAIRAC, M. RIBET, U. STEIGENBERGER and C. VETTIER
J.physique 45, 929 (1984).



CONCLUSION



Dans ce mémoire, nous avons présenté l'étude par diffusion Raman en température et en pression du tétraméthylammonium tétrachlorozincate.

Ce travail nous a d'abord permis de nous familiariser avec les techniques de diffusion Raman et les techniques de variation de température et de pression que nous avons utilisées.

Cette étude s'est révélée délicate et a nécessité un travail systématique d'exploration des spectres (différentes orientations des cristaux, cristaux fabriqués dans différentes conditions) pour obtenir les résultats que nous avons présentés. D'autre part, par rapport à l'idée que nous nous étions faites des résultats qu'il était possible d'obtenir et cela compte tenu des études préalables faites sur les composés isomorphes ($K_2 Se O_4$, $Rb_2 Zn Cl_4$...), il apparut très rapidement que l'interprétation des spectres obtenus semblait plus complexe que dans ces cas précédents. De plus, nous ne possédions au niveau de la dynamique des mouvements des molécules, aucun renseignement hormis les mesures RMN de Blinc et les courbes de dispersion des modes acoustiques dans la phase paraélectrique de Gési. Aussi, sommes nous conscients que les résultats présentés devront être interprétés par la suite d'une manière plus quantitative que celle donnée dans ce mémoire. Nous nous sommes, pour notre part, attachés à fournir les résultats les plus précis et les plus complets concernant les spectres Raman de ce composé et à en donner une explication essentiellement qualitative. Parmi ces résultats, les plus importants peuvent être résumés ainsi :

- Aucun mode de type mou n'est observé au passage des différentes phases.
- Seul, le blocage du vecteur d'onde sur le point $1/3$ est clairement observé par le changement de symétrie des spectres Raman en accord avec les arguments de symétrie.

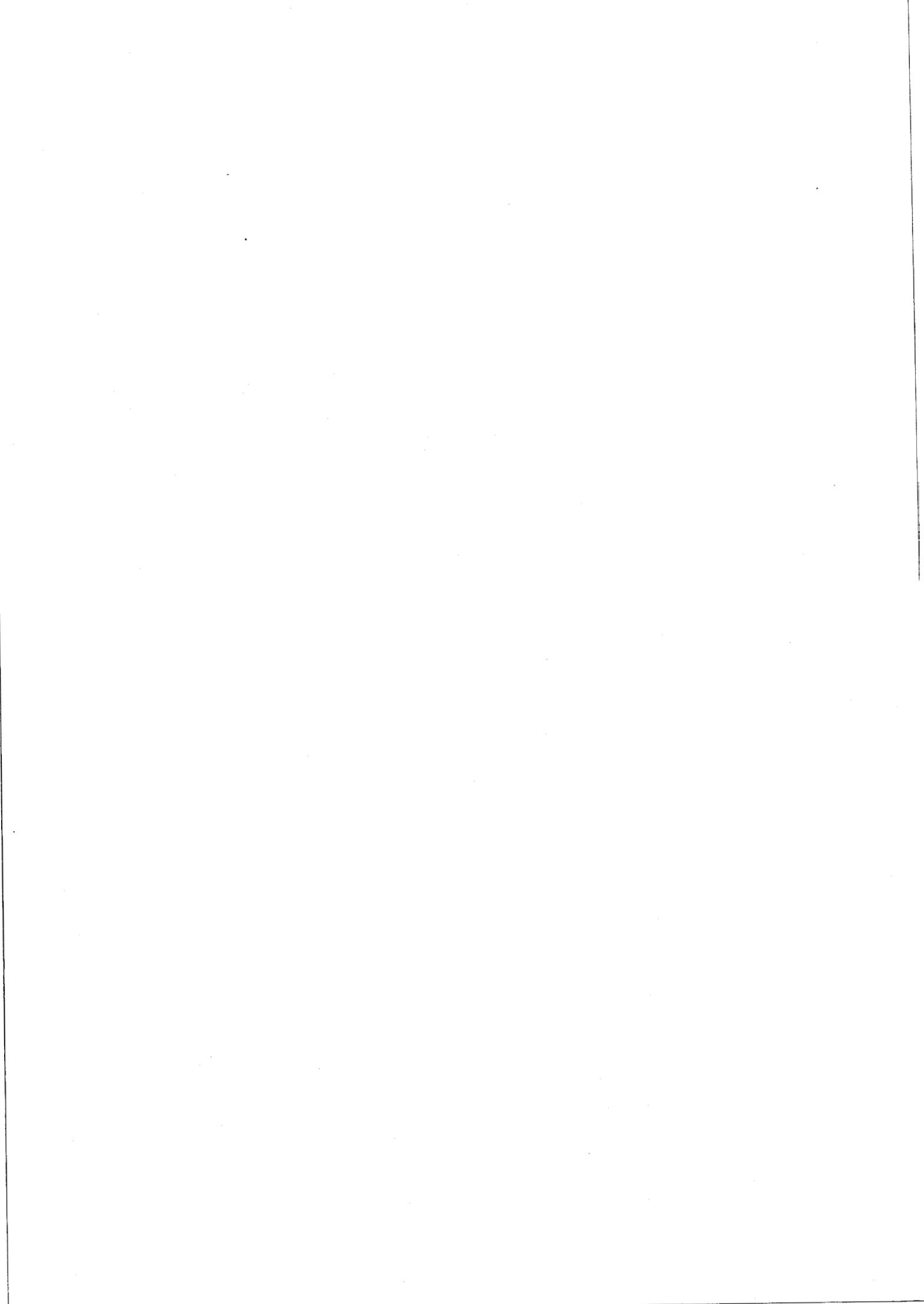
- Le nombre de modes observés dans les différentes phases est inférieur au dénombrement prévu par la théorie des groupes, ceci pour deux raisons : la dégénérescence accidentelle de certains modes et le recouvrement de plusieurs d'entre eux qui explique la structure relativement large et "molle" présente autour de 50 cm^{-1} dans les spectres des différentes phases.

- L'étude en fonction de la température n'a montré qu'un seul mode nouveau de symétrie A_g apparaissant dans la phase basse température autour de 10 cm^{-1} dont la variation ne présente pas de caractéristique intéressante. Une étude détaillée a montré que dans la phase incommensurable, un mode de faible intensité existe également autour de la même fréquence. Sa détection dans cette phase a été expliquée par une interaction entre ce phonon pour un vecteur d'onde q_0 et l'amplitude de la modulation $n(q_0)$ au travers d'un processus du second ordre. Enfin, l'étude en température a montré une décroissance de la composante quasi-élastique active en B_{3g} qui peut être reliée au blocage successif des mouvements de rotation des groupements au passage des différentes transitions. De plus, dans le produit deutéré, il semble qu'une nouvelle phase apparaisse au dessous de -12°C (261 K) et cela dans les composés de Lille et de Montpellier.

- L'étude en fonction de la pression à une température voisine de 20°C a permis de confirmer les lignes de transitions observées en diffusion neutronique, le passage de ces lignes étant caractérisé en spectroscopie Raman par un changement de symétrie des spectres. Toutefois, un nouveau point de transition a été observé autour de 500 bars et cela par rapport à deux modifications. Tout d'abord, un mode à 24 cm^{-1} apparaît en B_{1g} et B_{2g} de même qu'on note une inversion des intensités du doublet relatif aux modes internes $ZnCl_4$. Deuxièmement une étude précise dans la zone basse fréquence ($0 - 20 \text{ cm}^{-1}$) montre entre 500 et 800 bars l'apparition d'un mode nouveau ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}$) dépendant en fréquence de la pression et dont la définition augmente à mesure qu'on se déplace dans cette phase vers les hautes pressions mais qui disparaît au passage de la transition dans la phase 2/5 à 800 bars.

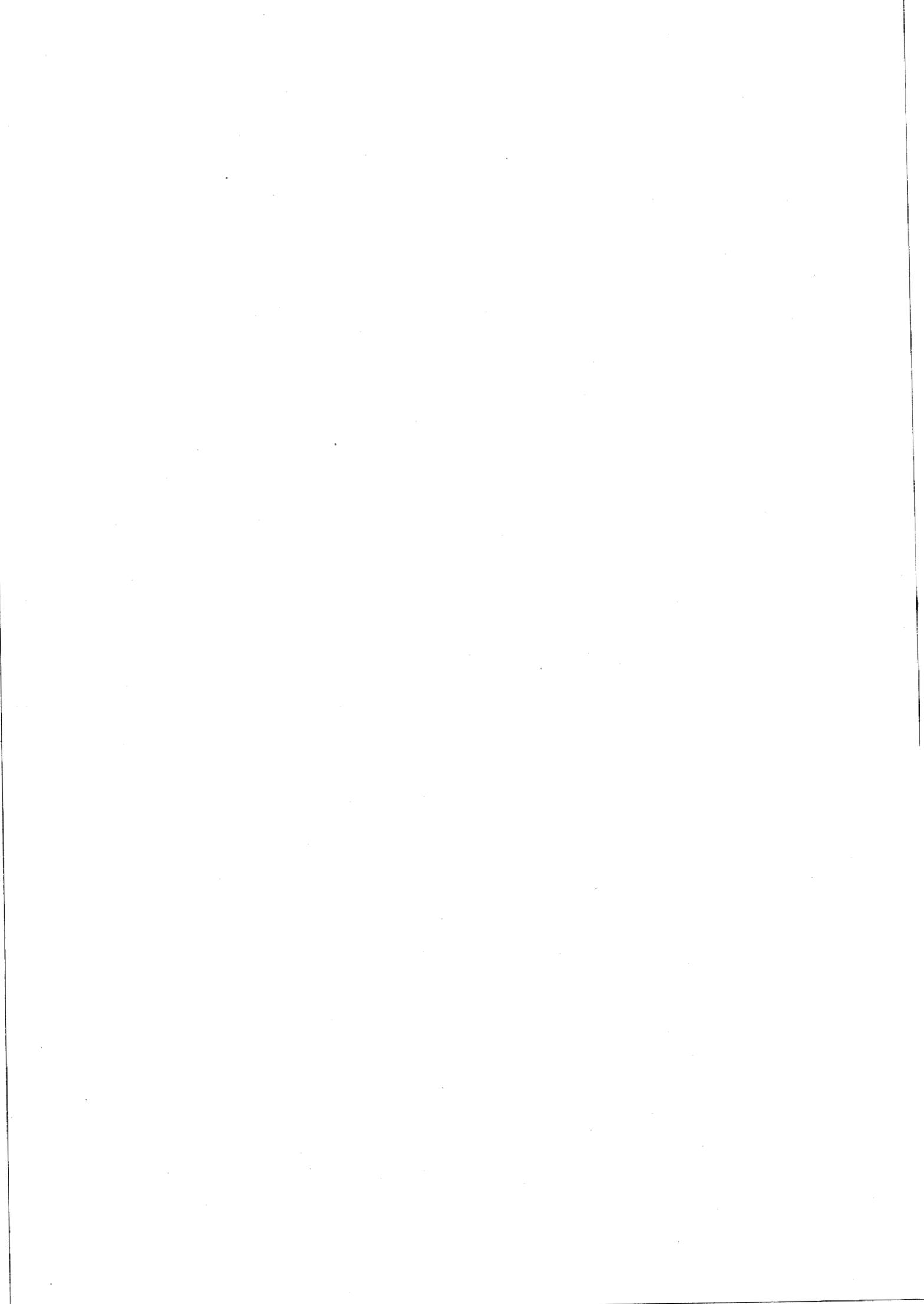
Tous ces résultats (pression - température) sont cohérents avec une interprétation de type ordre-désordre des différentes transitions traversées, en particulier de la transition paraélectrique incommensurable.

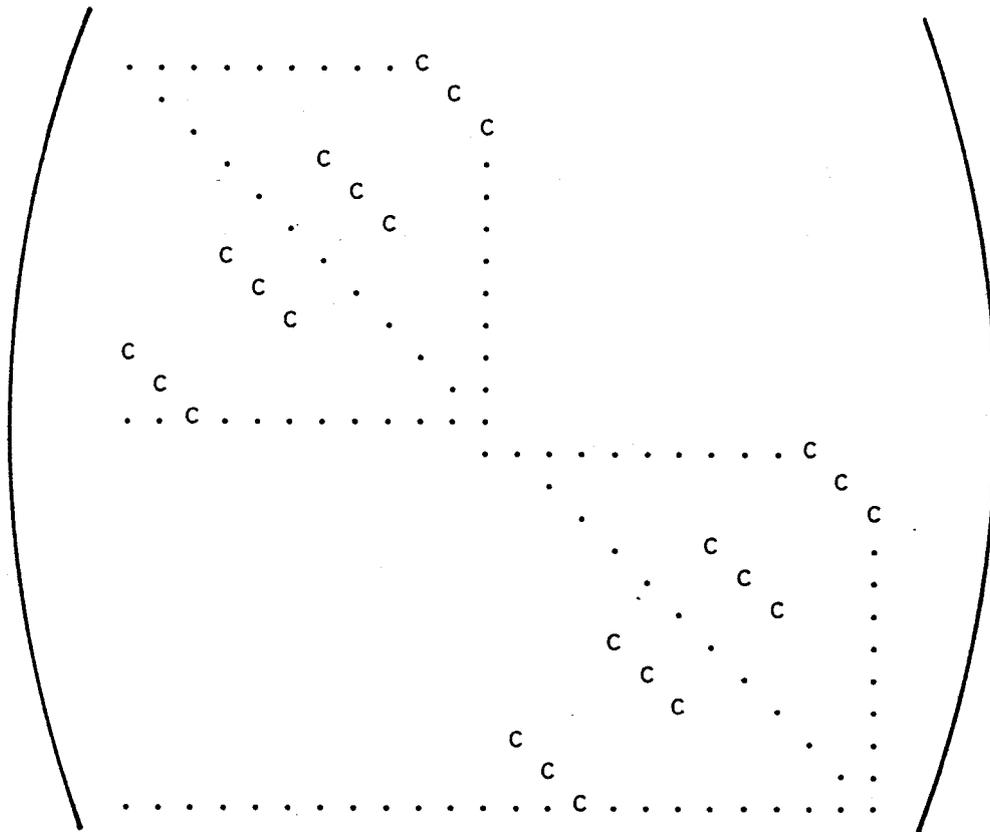
Il nous paraît évident que ces résultats devront être confrontés à ceux obtenus par d'autres techniques de mesures (mesures de diffusions inélastiques cohérentes neutroniques). celles-ci apporteront en retour, les éléments indispensables pour une interprétation de nos résultats.



ANNEXE

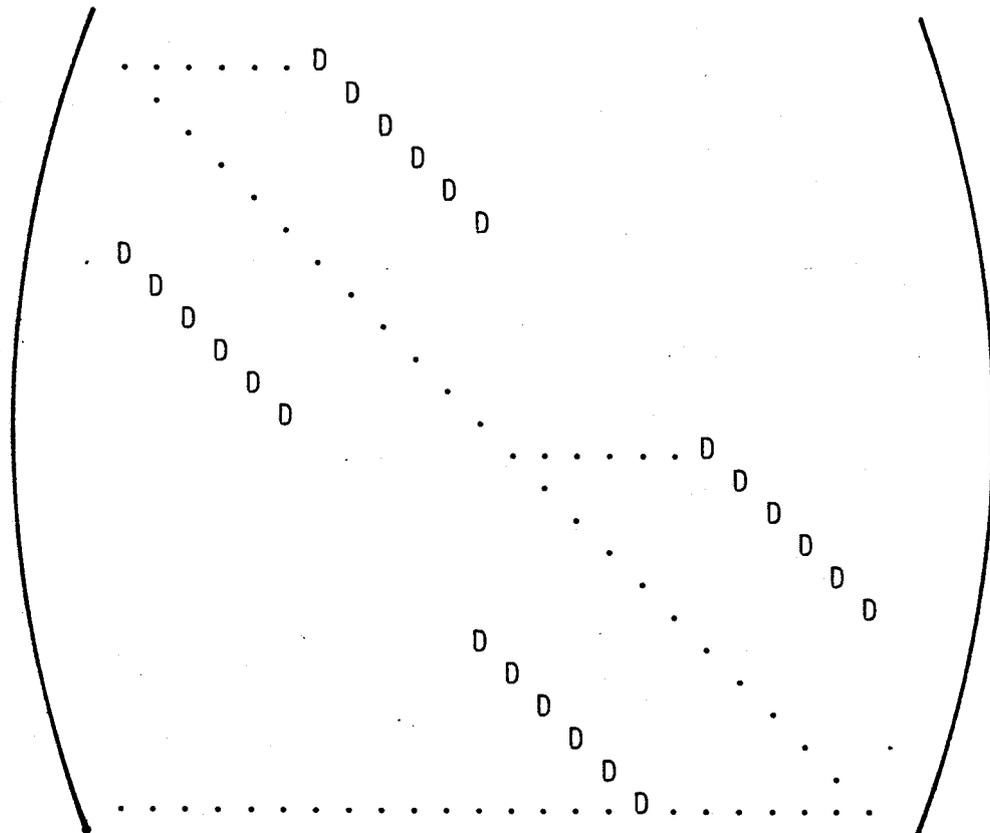
construction des projecteurs $P(\Gamma)$





$$= T(\Gamma ; U_y)$$

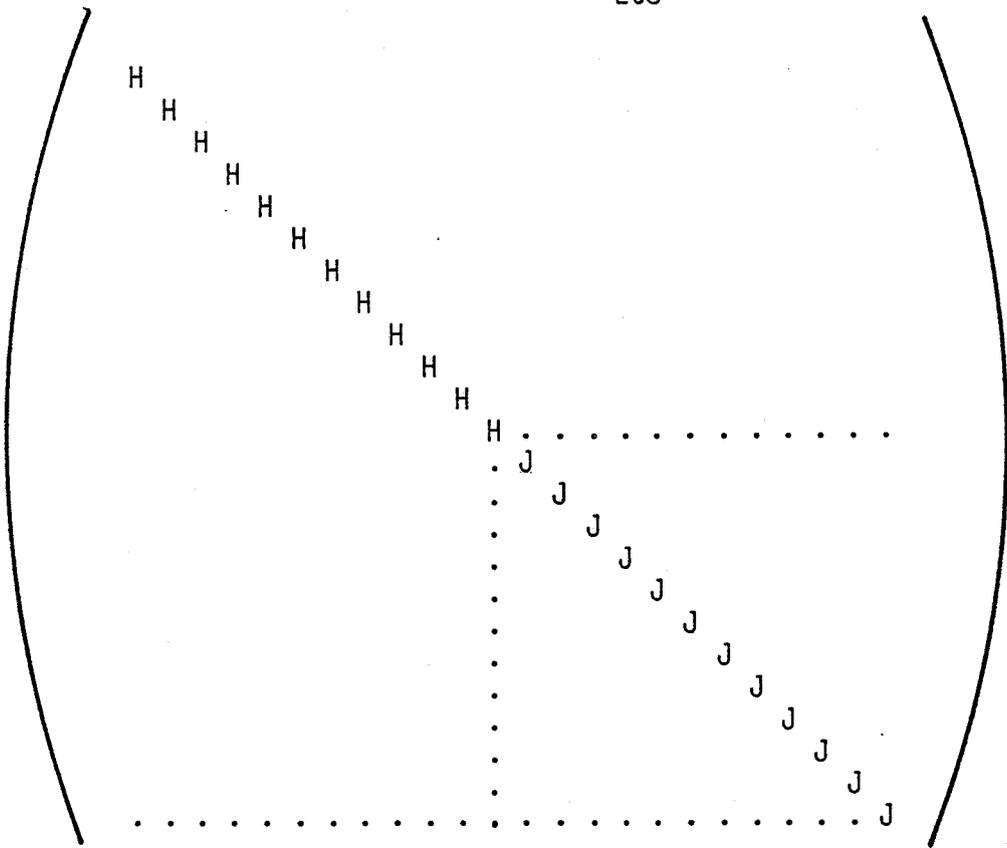
$$c = U_y = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



$$= T(\Gamma ; U_z)$$

$$D = U_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

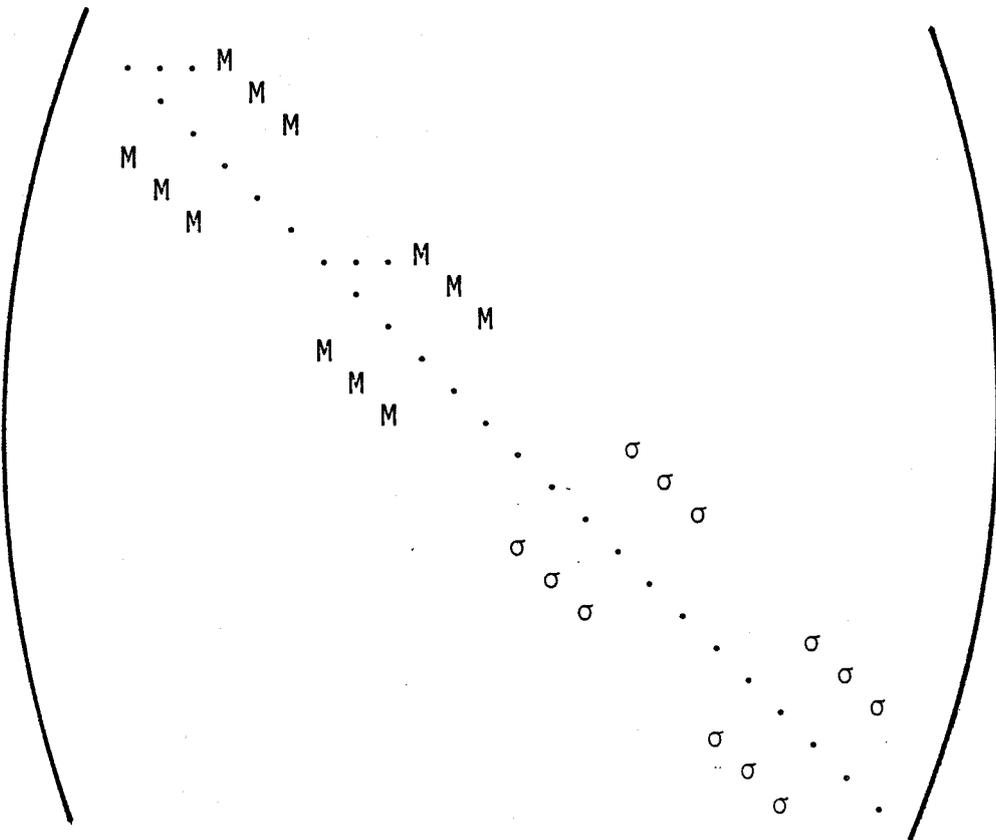
TABLEAU 1.A



$$= T(\Gamma; \sigma_y)$$

$$H = \sigma_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$J = -1 \times \sigma_y = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

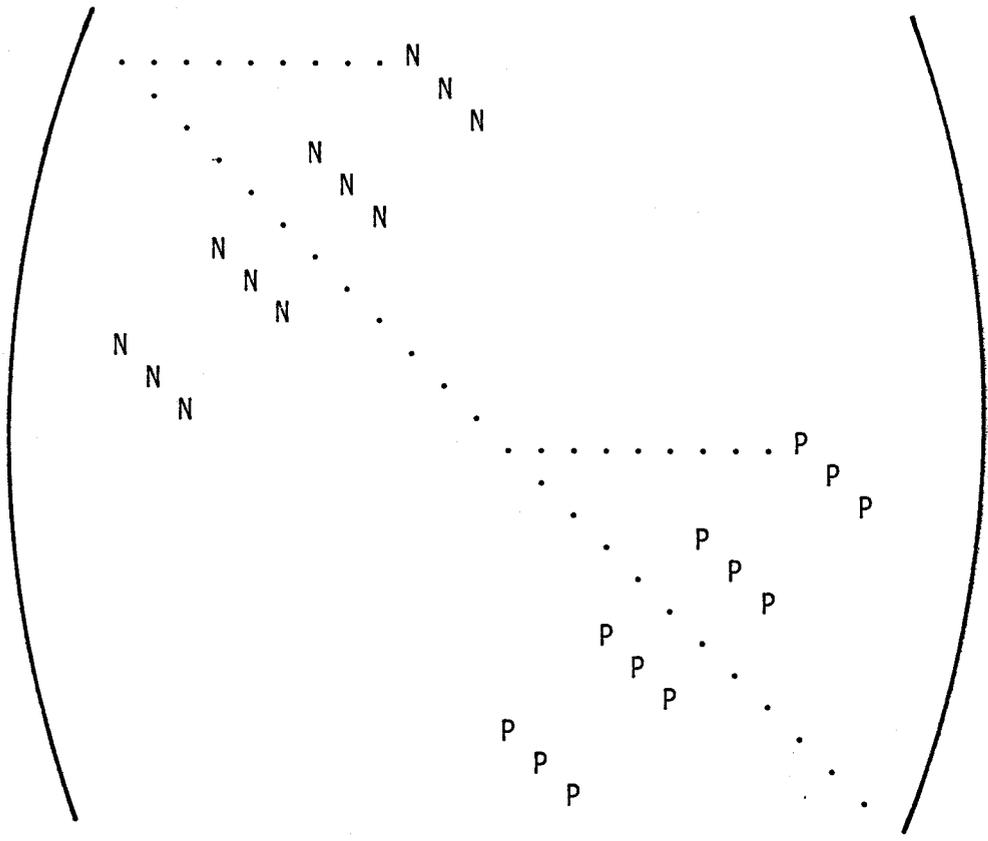


$$= T(\Gamma; \sigma_z)$$

$$M = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = -1 \times \sigma_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

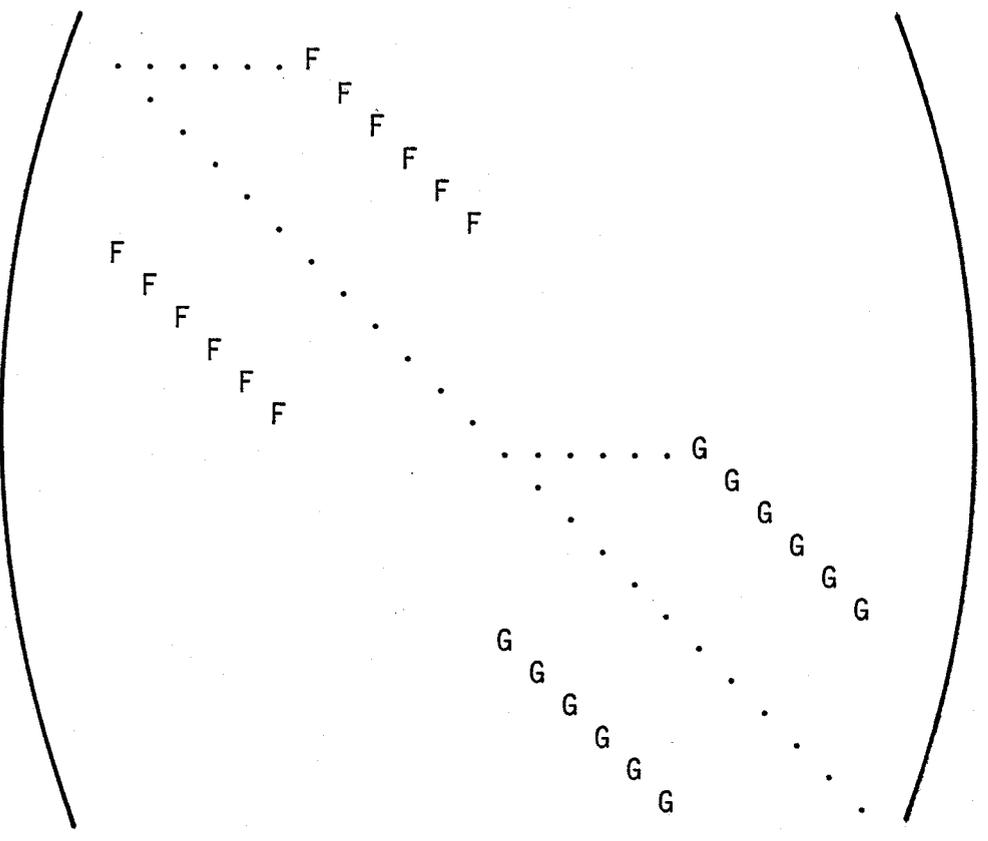
TABLEAU 1.B



= T(Γ ; I)

$$N = I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$P = -1 \times I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

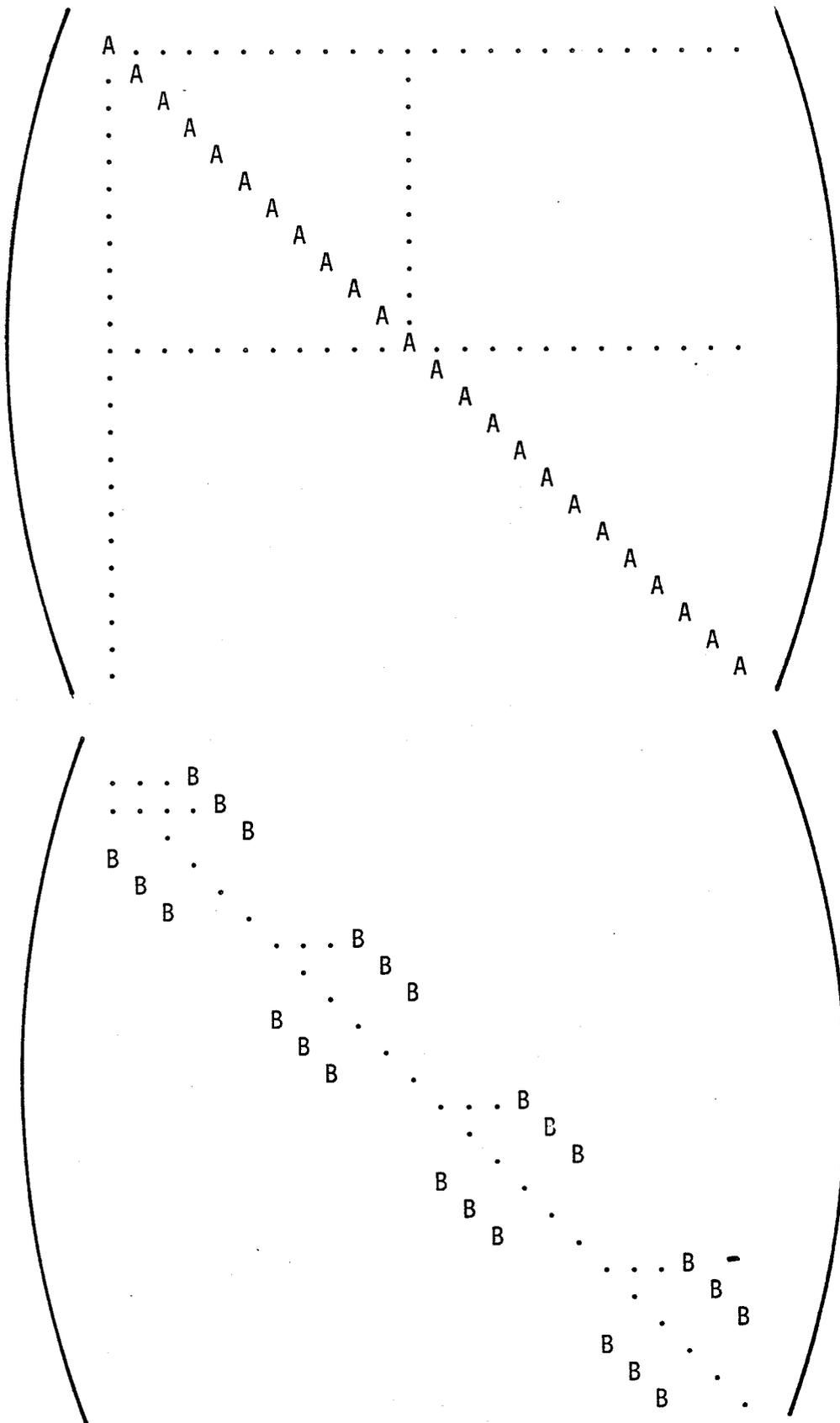


= T(Γ ; σ_x)

$$F = \sigma_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$G = -1 \times \sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

TABLEAU 1.C



= T(Γ ; E)

$$A = E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

= T(Γ ; U_x)

$$B = U_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

BU
LILLE

TABLEAU 1.D

Ces différents projecteurs sont calculés à partir de la formule V.5

$P(A_g)$ est représenté tableau 2. Dans cette matrice les A_i ont les valeurs suivantes :

$$A_1 = A + H = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$A_2 = B + M = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

$$A_4 = D + F = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = -A_2$$

$$A_3 = N + C = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = -A_1$$

$$A_5 = J + A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_6 = B + \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_8 = D + G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_7 = P + C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$



De manière analogue, on construit $P(\Gamma_2) = P(B_{1g})$. On remarque que seul le caractère $\chi(\Gamma_2, R)$ change. Les matrices $A_1 - A_8$ vont donc conserver la même place. Seul, le contenu de ces petites matrices va changer.



A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 . A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 . . . A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 . A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 . . . A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . . A₄ . . . A₃ . . .
 A₄ . . . A₃ . . . A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . .
 . A₄ . . . A₃ . . . A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . .
 . . . A₄ . . . A₃ . . . A₁ . . . A₂ . . . A₃ . . .
 A₃ . . . A₄ . . . A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . .
 . A₃ . . . A₄ . . . A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . .
 . . . A₃ . . . A₄ . . . A₂ . . . A₁ . . . A₃ . . .

= P(A_g)

A₅ . . . A₆ . . . A₈ . . . A₇ . . .
 . A₅ . . . A₆ . . . A₈ . . . A₇ . . .
 . . . A₅ . . . A₆ . . . A₈ . . . A₇ . . .
 A₆ . . . A₅ . . . A₇ . . . A₈ . . .
 . A₆ . . . A₅ . . . A₇ . . . A₈ . . .
 . . . A₆ . . . A₅ . . . A₇ . . . A₈ . . .
 A₈ . . . A₇ . . . A₅ . . . A₆ . . .
 . A₈ . . . A₇ . . . A₅ . . . A₆ . . .
 . . . A₈ . . . A₇ . . . A₅ . . . A₆ . . .
 A₇ . . . A₈ . . . A₆ . . . A₅ . . .
 . A₇ . . . A₈ . . . A₆ . . . A₅ . . .
 . . . A₇ . . . A₈ . . . A₆ . . . A₅ . . .

TABLEAU 2

$$A_1 \text{ va se transformer en } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_2 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_4 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_5 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_1$$

$$-A_6 \longrightarrow \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_4$$

$$A_7 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_1$$

$$A_8 \longrightarrow \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_4$$



La matrice $P(\Gamma_2) = P(B_{1g})$ est représenté tableau 3.

En raisonnant de la même manière, toujours par rapport à $P(A_g)$, on obtient les nouvelles matrices A_i qui constituent $P(B_{2g})$.

$$A_1 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_1$$

$$A_2 \longrightarrow \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_4$$

$$A_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = A_3$$

$$A_4 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = A_2$$

$$A_5 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_6 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_7 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_8 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$



La matrice $P(B_{2g})$ est donnée tableau 4.



$A_1 \dots A_4 \dots A_2 \dots A_3 \dots$
 $\dots A_1 \dots A_4 \dots A_2 \dots A_3 \dots$
 $\dots A_1 \dots A_4 \dots A_2 \dots A_3 \dots$
 $A_4 \dots A_1 \dots A_3 \dots A_2 \dots$
 $\dots A_4 \dots A_1 \dots A_3 \dots A_2 \dots$
 $\dots A_4 \dots A_1 \dots A_3 \dots A_2 \dots$
 $A_2 \dots A_3 \dots A_1 \dots A_4 \dots$
 $\dots A_2 \dots A_3 \dots A_1 \dots A_4 \dots$
 $\dots A_2 \dots A_3 \dots A_1 \dots A_4 \dots$
 $A_3 \dots A_2 \dots A_4 \dots A_1 \dots$
 $\dots A_3 \dots A_2 \dots A_4 \dots A_1 \dots$
 $\dots A_3 \dots A_2 \dots A_4 \dots A_1 \dots$

= P(B_{2g})

$A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$
 $\dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots A_5 \dots$

TABLEAU 4

Pour $P(B_{3g})$ les matrices A_i seront les suivantes

$$A_1 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_2 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -A_5$$

$$A_4 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_5$$

$$A_5 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_1$$

$$A_6 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = A_2$$

$$A_7 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = A_1$$

$$A_8 \longrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = A_2$$

La matrice $P(B_{3g})$ est représentée tableau 5.

MOTS CLES

Spectrométrie Raman - Tétraméthylammonium zinc chlorure mixte - Cristal moléculaire - Transition phase - Ordre désordre - Phase incommensurable - Diffusion Raman - Groupe espace.

RESUME

Ce mémoire présente l'étude par diffusion Raman en température et en pression du tétraméthylammonium tétrachlorozincate, isolant de la famille A_2BX_4 possédant au moins une phase incommensurable.

L'étude de la transition de phase incommensurable en fonction de la température se caractérise par divers points essentiels :

- l'absence de mode mou
- une forte augmentation des largeurs des modes lorsqu'on approche la transition à partir de la phase basse température
- l'observation d'une composante quasi élastique dans certains spectres.

D'autre part, un mode supplémentaire vers 10 cm^{-1} a été mis en évidence dans les phases basse température incommensurables. La variation de son intensité a permis de l'attribuer à un processus d'interaction du 2^e ordre.

L'étude en fonction de la pression a permis de confirmer les lignes de transitions observées en diffusion neutronique. Toutefois, un nouveau point de transition a été observé autour de 500 bars caractérisé par l'apparition de 2 modes nouveaux, l'un à 24 cm^{-1} en B_{1g} et B_{2g} et l'autre vers 13 cm^{-1} en B_{3g} , ce dernier disparaissant au passage de la transition dans la phase 2/5 à 800 bars.

Tous ces résultats (pression - température) sont cohérents avec une interprétation du type ordre-désordre des différentes transitions traversées, en particulier de la transition paraélectrique - incommensurable.