

N° d'ordre : 1217

50376
1984
137

50376.
4984.
437.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Patrick TROUELAN



ASPECTS STRUCTURAUX DE DEUX COMPOSES DE LA FAMILLE DES CRISTAUX MOLECULAIRES A_2BX_4 : LE TETRAMETHYLAMMONIUM TETRABROMOZINCATE ET -CUPRATE

Soutenu le 20 Novembre 1984 devant la Commission d'Examen

M. FOURET R.
M. LEFEBVRE J.
M. BERTAUT E.F.
M. COQUET E.
M. THOMAS D.

Professeur U.S.T.L. Lille 1
Maître Assistant U.S.T.L. Lille 1
Directeur de Recherche C.N.R.S. Grenoble
Professeur Dijon
Professeur Valenciennes

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

A mes parents,

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université de LILLE I, dans le laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (U.A.801) que dirige Monsieur le Professeur FOURET.

Monsieur R. FOURET, en m'accueillant dans son laboratoire m'a permis d'accéder aux moyens matériels indispensables à la réalisation de cette étude. Pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les conseils avisés qu'il m'a prodigués pour valoriser celui-ci, je lui exprime ma sincère gratitude.

Monsieur J. LEFEBVRE en me transmettant une partie de ses connaissances, a grandement contribué à l'aboutissement de la présente étude. il m'a fait bénéficier de sa grande compétence, de son importante expérience scientifique et j'ai particulièrement apprécié sa constante disponibilité. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Membre de l'Institut, Monsieur E. COQUET, Professeur à l'Université de DIJON et Monsieur D. THOMAS, Professeur à l'Université de LILLE I ont accepté de faire partie de mon jury et de juger ce travail. J'en suis sincèrement honoré et je tiens à les assurer de toute ma gratitude.

M. MULLER et C. CARPENTIER ont été les "créateurs" de monocristaux de grande qualité. G. ODOU de par sa parfaite connaissance du matériel expérimental a participé au bon déroulement des collections de données. Pour leurs qualités et leur constante bonne humeur, je les remercie vivement.

J'adresse également mes félicitations à Mme E. BOERERZ et Mlle M.T. WALASIAK pour la qualité de leur travail de dactylographie et je remercie l'ensemble du secrétariat pour la gentillesse et la disponibilité dont il a toujours fait preuve.

Je ne saurais oublier le travail efficace effectué par Messieurs RAFFAUD pour les dessins, FAUQUEMBERGUE et CAREY pour la polycopie et la confection de ce mémoire. Je leur adresse de sincères remerciements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
1 - RAPPELS DES RESULTATS ANTERIEURS	
A - TMAT ZnBr	7
B - TMAT CuBr	9
2 - CARACTERISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES	
A - Evolution des paramètres de maille en fonction de la température	19
1. TMAT ZnBr	19
2. TMAT CuBr	20
B - Caractérisation des satellites	
1. Introduction	28
2. Résultats expérimentaux	31
C - Diagramme de WEISSENBURG	
1. TMAT ZnBr	40
2. TMAT CuBr	41
3 - STRUCTURES DES PHASES H.T. DE TMAT ZnBr et TMAT CuBr	
A - Collection des intensités diffractées	47
B - Corrections apportées aux intensités	
1. Facteur de Lorentz - polarisation	49
2. Absorption	50
C - Facteur de structure	
1. Définition	51
2. Facteur d'agitation thermique	54
3. Analyse par groupes rigides. Tenseur T.L.S.	55
D - Affinement des différents paramètres de la structure	
E - Résolution des structures des phases hautes températures de TMAT ZnBr et TMAT CuBr	
1. Groupe spatial	60
2. Affinement des structures	62
3. Résultats et discussion	64

4 - STRUCTURE DE LA PHASE B.T. DE TMAT ZnBr	
DESORDRE DE LA PHASE H.T.	
A - Caractérisation de la phase basse température -	
Enregistrement des intensités	
1. Rappel des résultats obtenus	79
2. Collection des intensités dans la phase B.T.	80
3. Groupe spatial	81
B - Détermination de la structure	82
C - Résultats et discussion	86
D - Nouvelle détermination de la structure haute température	
dans le cadre d'une structure désordonnée	92
E - Caractérisation du passage de la phase H.T. à la phase B.T.	96
5 - STRUCTURE DE LA PHASE MODULEE DE TMAT CuBr	
A - Formalisme de DE WOLFF-JANNER-JANSSEN	
1. Définition du réseau de base à 4 dimensions	101
2. Supergroupe d'espace - Opérations de symétrie	104
3. Réseau de Bravais étendu - Représentation des	
supergroupes d'espace	105
B - Enregistrement de la structure modulée	107
C - Détermination du groupe spatial - Application de ses	
éléments de symétrie	109
D - Résolution de la structure	
1. Facteur de structure	112
2. Affinement	114
3. Résultats et discussion	116
CONCLUSION	125
ANNEXE	
1. Les 24 classes de Bravais dans un espace à (3+1) dimensions	133
2. Supergroupes d'espace à (3+1) dimensions	135
3. Conditions spéciales obtenues pour les éléments de symétrie	
des supergroupes d'espace	138
4. Facteurs de structure observés et calculés des raies principales	
et satellites de TMAT CuBr dans sa phase incommensurable	140
BIBLIOGRAPHIE	151

Introduction

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été menées sur la famille de cristaux A_2BX_4 ($A = K, Rb, NH_4, N(CH_3)_4$; $B = Zn, Cu, Co, Fe, Ni$; $X = Cl, Br$).

Ceux-ci se caractérisent par la présence de transitions de phases structurales pouvant être ferroélectriques ou ferroélastiques, de séquences de phases plus ou moins compliquées.

En outre, la plupart des membres de cette famille présentent une phase modulée incommensurable ($(NH_4)_2 Zn Br_4$, SATO et al., 1983 ; $(N(CH_3)_4)_2 Zn Cl_4$, SAWADA et al., 1978a ; $(N(CH_3)_4)_2 Co Cl_4$, SAWADA et al., 1978b ; $(N(CH_3)_4)_2 Cu Br_4$, GESI, 1982a).

Pour l'aspect structural, ils possèdent une phase haute température orthorhombique de groupe spatial $Pnma$ avec des facteurs de température généralement très importants (WIESNER et al., 1967 ; CLAY et al., 1975 ; KAMENAR et NAGL, 1976 ; KALLEL et al., 1981).

Peu d'études ont été menées sur les autres phases de ces composés. En effet, jusqu'à présent seules les structures des quatre phases du composé $(NH_4)_2 Zn Cl_4$ ont été déterminées (MATSUNAGA, 1982 ; MATSUNAGA et al., 1982).

Dans le cadre de ce mémoire, une étude comparative dans leurs différentes phases des composés $(N(CH_3)_4)_2 Zn Br_4$ et $(N(CH_3)_4)_2 Cu Br_4$ (notés respectivement par la suite TMAT ZnBr et TMAT CuBr) a été entreprise par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X.

Ceux-ci présentent des séquences de phases très différentes. TMAT ZnBr possédant une seule transition de phases du second ordre, les structures des phases haute et basse température ont été résolues afin de préciser le mécanisme induit par cette transition. La structure haute température de TMAT CuBr a été ensuite déterminée, permettant une comparaison des paramètres cristallographiques et des mailles élémentaires des deux composés.

Enfin, la résolution de la structure de la phase incommensurable de TMAT CuBr a été mise en oeuvre. Pour cela, l'introduction d'un

espace à quatre dimensions a été nécessaire afin d'associer à cette phase un supergroupe d'espace, suivant en cela le formalisme proposé par DE WOLFF (1974), nous permettant d'écrire un facteur de structure adapté à cette particularité.

Par ailleurs, les évolutions du vecteur d'onde de la modulation et de l'intensité intégrée d'une réflexion satellite ont été enregistrées en fonction de la température.

1. Rappel des résultats

antérieurs



A - TMAT ZnBr

Les différentes phases de TMAT ZnBr ont été mises en évidence par GESI (1982a) par l'intermédiaire de mesures des constantes diélectriques en fonction de la température. La variation avec la température de la constante diélectrique le long de l'axe b est reportée ci-dessous (Figure I.1)

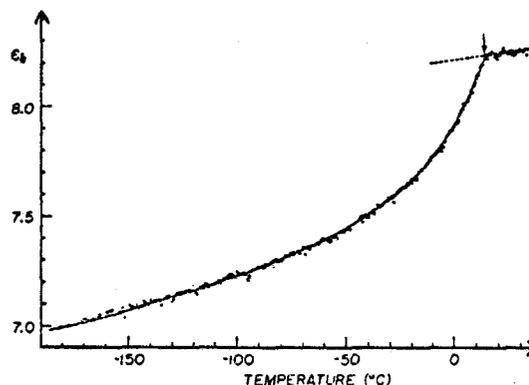


FIGURE I.1 : Variation avec la température de la constante diélectrique le long de l'axe b de TMAT ZnBr.

On constate qu'une cassure très nette intervient à $T_c = 13.5^\circ\text{C}$ (286.5K). Cette transition de phases est probablement du second ordre puisqu'aucune discontinuité dans la constante diélectrique ainsi qu'aucune hystérésis en température n'ont été observées. Par ailleurs, et contrairement au composé chloré TMAT ZnCl, TMAT ZnBr ne présente pas de ferroélectricité. En outre, les études en pression de GESI et OZAWA (1983) ont montré qu'il n'existait pas de phases intermédiaires. Il ressort de plus de ces études que l'isomorphe TMAT CoBr présente une structure analogue à celle de TMAT ZnBr : celui-ci possède une transition du même ordre à $T = 13.8^\circ\text{C}$, ne présente pas de ferroélectricité (contrairement à TMAT CoCl) et l'influence de la pression hydrostatique est semblable. Le diagramme (P,T) de TMAT ZnBr et TMAT CoBr est reproduit Figure I.2.

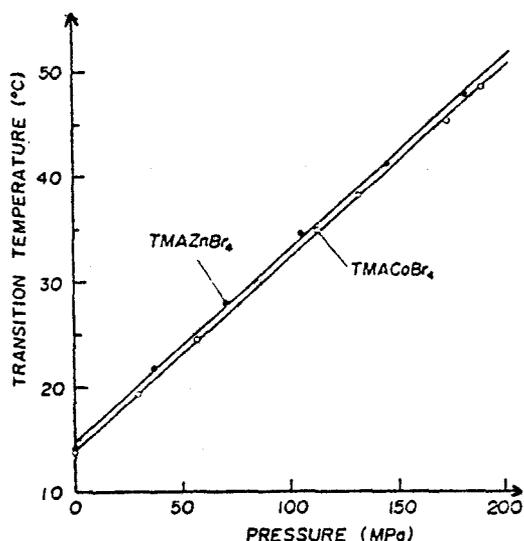


FIGURE I.2 : Influence de la pression hydrostatique sur les transitions de phases de TMAT ZnBr et TMAT CoBr.

Ces résultats indiquent que les mécanismes induits par les transitions de phases de ces deux composés sont de mêmes natures et étroitement liés.

D'autre part, des études calorimétriques de DSC ont été menées par PERRET et al. (1983). Celles-ci avaient pour but de comparer les différences d'enthalpie totales consécutives au passage de la transition de phase de TMAT ZnBr et de $C_{s_2}CdBr_4$. Il a été constaté que ΔH_{tot} de TMAT ZnBr était dix fois plus importante et intervenait sur une zone de température plus large (Figure I.3). Ce comportement différent a été attribué aux mouvements de rotation des groupes organiques $N(CH_3)_4$.

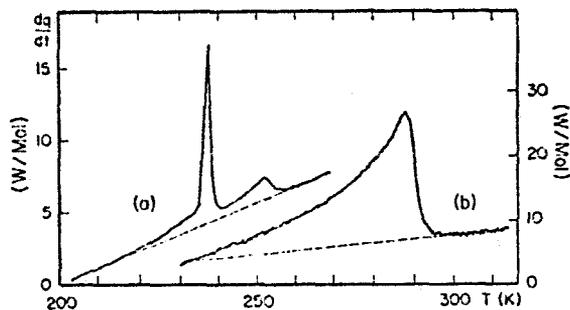


FIGURE I.3 : Courbes de DSC de $C_{s_2}CdBr_4$ (a) ($\Delta H_{tot} = 0.15$ kJ/mol, échelle de gauche) et de TMAT ZnBr (b) ($\Delta H_{tot} = 2.35$ kJ/mol, échelle de droite)

Les mêmes auteurs ont effectué des expériences de résonance quadripolaire nucléaire (NQR) afin de mettre en évidence les changements de symétrie qui interviennent lors du passage de la transition de phases. Les résultats obtenus par cette technique seront discutés ultérieurement parallèlement à la caractérisation de la phase basse température. On peut noter néanmoins que le groupe spatial de la phase basse température de TMAT ZnBr n'est pas précisément déterminé.

B - TMAT CuBr

La première étude sur le composé TMAT CuBr a été menée par WADA et al. (1981).

Dans le cas des membres de la famille $(N(CH_3)_4)_2B Cl_4$, ceux correspondant à $B = Zn, Co, Fe, Mn$ présentent une transition de phases de type incommensurable-ferroélectrique (SHIMIZU et al., 1979) tandis que le composé TMAT CuCl se démarque des précédents par le fait qu'il possède une transition incommensurable-ferroélastique (SAWADA et al., 1980).

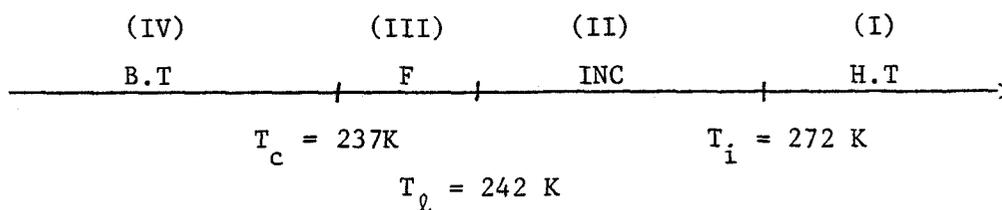
L'étude de WADA sur TMAT CuBr avait donc pour but de cerner le rôle joué par l'ion cuivrique dans la nature de la transition de phase. La phase ferroélectrique déterminée entre 237 et 241 K, implique que l'ion de cuivre n'était pas un facteur déterminant de la ferroélasticité de TMAT CuCl.

Par ailleurs, WADA a mis en évidence une caractéristique propre à TMAT CuBr : c'est le premier composé de la famille A_2BX_4 qui présente de la ferroélectricité le long de l'axe \vec{a} , qui est l'axe pseudo-hexagonal du cristal (on vérifie bien que pour les deux autres axes \vec{b} et \vec{c} on a : $c = \sqrt{3}b$). Jusqu'à présent, la ferroélectricité s'était toujours manifestée dans ce type de composés le long des axes \vec{b} et \vec{c} , c'est à dire dans le plan pseudo-hexagonal (Iizumi et al., 1977 ; SAWADA et al., 1977).

La séquence complète des phases a ensuite été déterminée par GESI (1982a) par l'intermédiaire de mesures diélectriques (effectuées en descendant en température). Trois transitions de phases interviennent :

- A $T_i = 272$ K commensurable (I) - incommensurable (II)
- A $T_\ell = 242$ K incommensurable (II) - ferroélectrique (III)
- A $T_c = 237$ K ferroélectrique (III) - commensurable (IV)

La séquence des phases peut donc être représentée sous la forme suivante :



Lors de cette étude, la polarisation spontanée parallèle à l'axe \vec{a} a été mesurée en fonction de la température sur toute la phase ferroélectrique (Figure I.4).

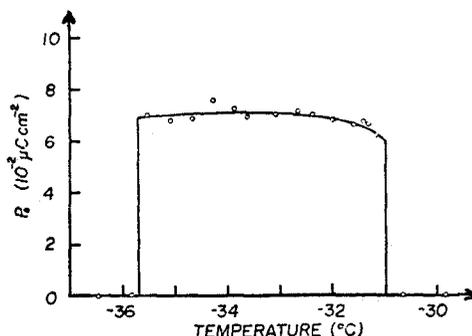


FIGURE I.4 : Evolution avec la température de la polarisation spontanée de TMAT CuBr.

On constate que cette quantité varie peu autour de $7.10^{-8} \text{ Ccm}^{-2}$, valeur qui est de l'ordre de grandeur des polarisations spontanées mesurées sur les composés TMAT ZnCl₂ et TMAT CoCl₂ (SAWADA et al., 1978a ; SAWADA et al., 1978b).

La caractérisation des différentes phases de TMAT CuBr a été développée par HASEBE et al. (1982). La phase haute température (I) a comme groupe spatial Pnma, le même que celui des phases hautes températures des composés de la famille A_2BX_4 . La phase (III) ferroélectrique est

caractérisée par des raies de surstructure de la forme $(h, k, l \pm \frac{1}{2})$, ce qui implique un doublement de maille dans la direction \vec{c} . Par ailleurs, le groupe spatial $P2_1ca$ a été associé à cette phase (III) à partir des conditions d'extinction observées par les raies de diffraction.

Dans la phase (II) incommensurable, des réflexions satellites ont été enregistrées en $(h, k, l \pm \gamma)$ avec $\gamma = 0,38$ à $T = 253$ K. La figure I.5 donne la variation avec la température de $1 - \gamma$ enregistrée par HASEBE et al. (1982).

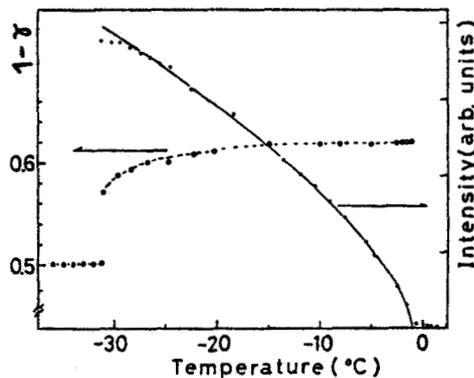


FIGURE I.5 : Evolution avec la température de $1 - \gamma$ (échelle gauche) et de l'intensité intégrée du satellite $(0, 2, 1 - \gamma)$ de TMAT CuBr (échelle droite).

γ décroît continûment de 0,38 (0,62) à T_i à 0,33 (0,57) à T_0 puis saute à la valeur 0,5 dans la phase (III). Sur cette même figure est reportée l'évolution de l'intensité intégrée du satellite $(0, 2, 1 - \gamma)$ avec la température. Celle-ci suit la loi :

$$I(0, 2, 1 - \gamma) \propto (T_i - T)^{2\beta} \quad \text{avec } 2\beta = 0,67(2)$$

Cette valeur de β est proche de celle déterminée pour le composé Rb_2ZnCl_4 (0,62 : MASHIYAMA, 1981) mais sensiblement différente des valeurs observées pour TMAT $ZnCl$ (0,75 : MASHIYAMA et TANISAKI, 1980) et TMAT $CoCl$ (0,76 : HASEBE et al., 1980).

On doit noter que la direction du vecteur d'onde de la modulation suivant \vec{c}^* est tout à fait inhabituelle puisque celui-ci est dirigé suivant \vec{a}^* dans les composés du type A_2ZnX_4 ($X = Cl$ pour

A = NH₄, Rb, K ; X = Br, A = Rb) et TMAT BCℓ (B = Zn, Co, Cu, Mn, Ni ; YAMADA et HAMAYA, 1983).

La phase basse température (IV) est monoclinique avec l'axe d'ordre 2 suivant \vec{c} et la déviation $\Delta\gamma'$ de l'angle monoclinique γ' par rapport à 90° est presque constante et égale à environ 4,15° sur un domaine de température compris entre 201 K et 237 K. Le groupe d'espace P112₁/a a été assigné à cette phase à partir des règles d'extinction observées par les réflexions (le groupe spatial est noté par rapport au groupe orthorhombique afin de montrer que l'axe 2 est suivant \vec{c}). D'autre part, une hystérésis en température (caractéristique des transitions de phases du 1er ordre) existe puisque la transition III-IV est observée vers 245 K lors de la remontée en température (HASEBE et al., 1982).

Des études avec la pression comme paramètre ont été effectuées sur TMAT CuBr par GESI et OZAWA (1982) afin d'observer l'influence de la pression hydrostatique sur les transitions de phases. Le diagramme de phases pression-température est reproduit Figure I.6. Nous observons que la phase ferroélectrique (III) devient de plus en plus étroite lorsque la pression augmente pour disparaître totalement vers 0.016(5) GPa (160 atm). La température de transition I-II augmente avec la pression mais moins rapidement que la température de transition II-IV. La conséquence de cet état de fait est la disparition de la phase (II) incommensurable vers 0.191(5) GPa (1910 atm).

Nous pouvons constater d'autre part que le diagramme de phases (P,T) de TMAT CuBr est tout à fait différent de ceux observés pour les composés isomorphes chlorés TMAT BCℓ (SHIMIZU et al., 1979 ; SHIMIZU et al., 1980a ; SHIMIZU et al., 1980b). En effet dans ces composés la phase ferroélectrique apparaît dans le diagramme (P,T) sous une forme triangulaire plus allongée et dans une certaine zone de haute pression une seconde phase incommensurable existe, sous la phase ferroélectrique. Ces différences indiquent que les mécanismes de la ferroélectricité qui interviennent dans TMAT CuBr et TMAT BCℓ sont de natures différentes. Les résultats obtenus lors de ces études en pression n'ont pas permis de relier les séquences de phases très différentes de TMAT CuBr et TMAT ZnBr

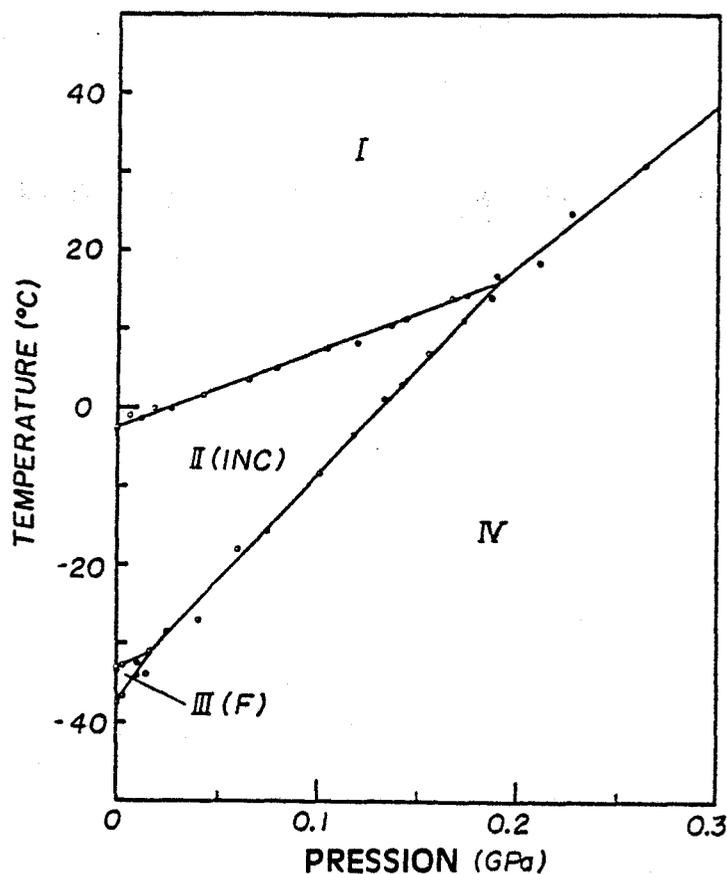


FIGURE I.6 : Diagramme de phases pression-température de TMAT CuBr.
Les mesures ont été faites en descendant en température.

(ou TMAT CoBr). On peut établir un parallèle entre la transition de phases de TMAT ZnBr à pression normale et le passage direct de la transition I-IV de TMAT CuBr à très haute pression, mais pour le premier composé la transition est du second ordre tandis que pour le second elle est du premier ordre.

Par ailleurs, des études ont été entreprises par GESI (1983) sur le composé deutérié $(N(CD_3)_4)_2 CuBr_4$ (noté d-TMAT CuBr). Celles-ci présentaient de l'intérêt dans la mesure où la deutériation avait provoqué des effets importants sur TMAT ZnCl et TMAT CoCl (GESI, 1982d) : la phase ferroélectrique de TMAT ZnCl et la phase incommensurable de plus basse température de TMAT CoCl disparaissent avec la deutériation.

L'étude de l'influence de la pression sur les transitions de phases de d-TMAT ZnCl (GESI, 1982b) et d-TMAT CoCl (GESI, 1982c) montre que la séquence de transitions de phases des produits hydrogénés correspond à celle des produits deutériés à environ 0.05 GPa. Ce résultat permet de conclure que l'effet de deutériation sur les transitions de phases de TMAT ZnCl et TMAT CoCl est équivalent à l'application d'une hypothétique pression hydrostatatique négative de l'ordre de - 0.05 GPa. Le diagramme de phases (P,T) de d-TMAT ZnCl est reporté Figure I.7.

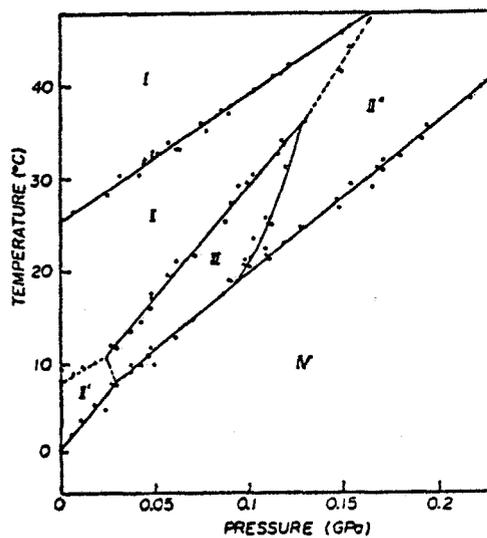


FIGURE I.7 : Diagramme de phases pression-température de d-TMAT ZnCl. La phase III est ferroélectrique.

GESI a obtenu des résultats très différents pour d-TMAT CuBr puisque l'effet de deutériation est presque négligeable. Les températures de transitions sont en effet au plus différentes de 5 degrés et aucune phase en plus ou en moins n'est observée. Les diagrammes de phases (P,T) des produits hydrogénés (en pointillés) et deutériés (traits pleins) sont reproduits Figure I.8.

L'effet de deutériation presque aussi négligeable que pour le composé TMAT CuCl suggère que les liaisons hydrogènes dans ces composés cuivriques n'ont pratiquement pas d'influence sur les transitions de phases.

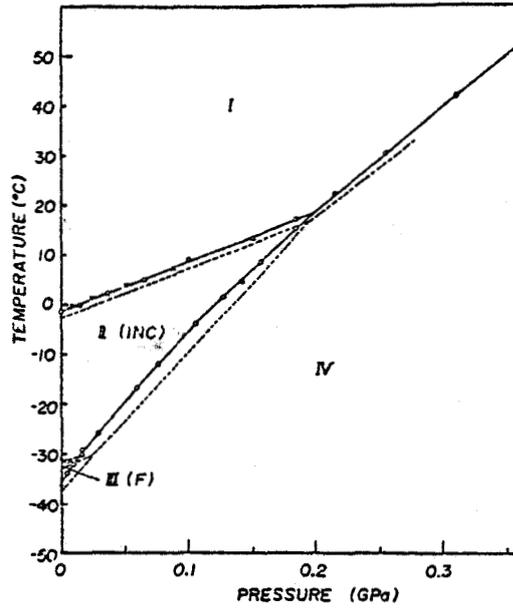


FIGURE I.8 : Diagramme de phases pression-température de d-TMAT CuBr (traits pleins) et TMAT CuBr (traits pointillés).

Enfin, la dépendance en température de la polarisation spontanée de d-TMAT CuBr est reportée Figure I.9. Celle-ci augmente lorsque la température diminue et est maximum vers T_c pour une valeur comparable à celle obtenue dans le cas du produit hydrogéné ($5 \cdot 10^{-8} \text{ C cm}^{-2}$).

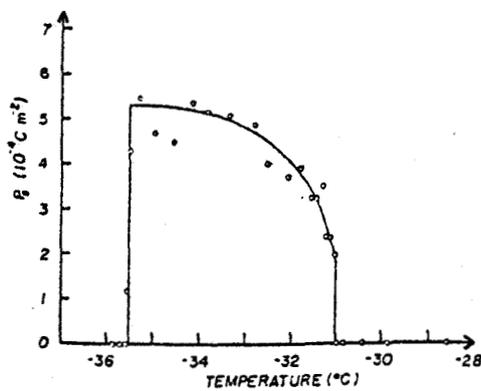
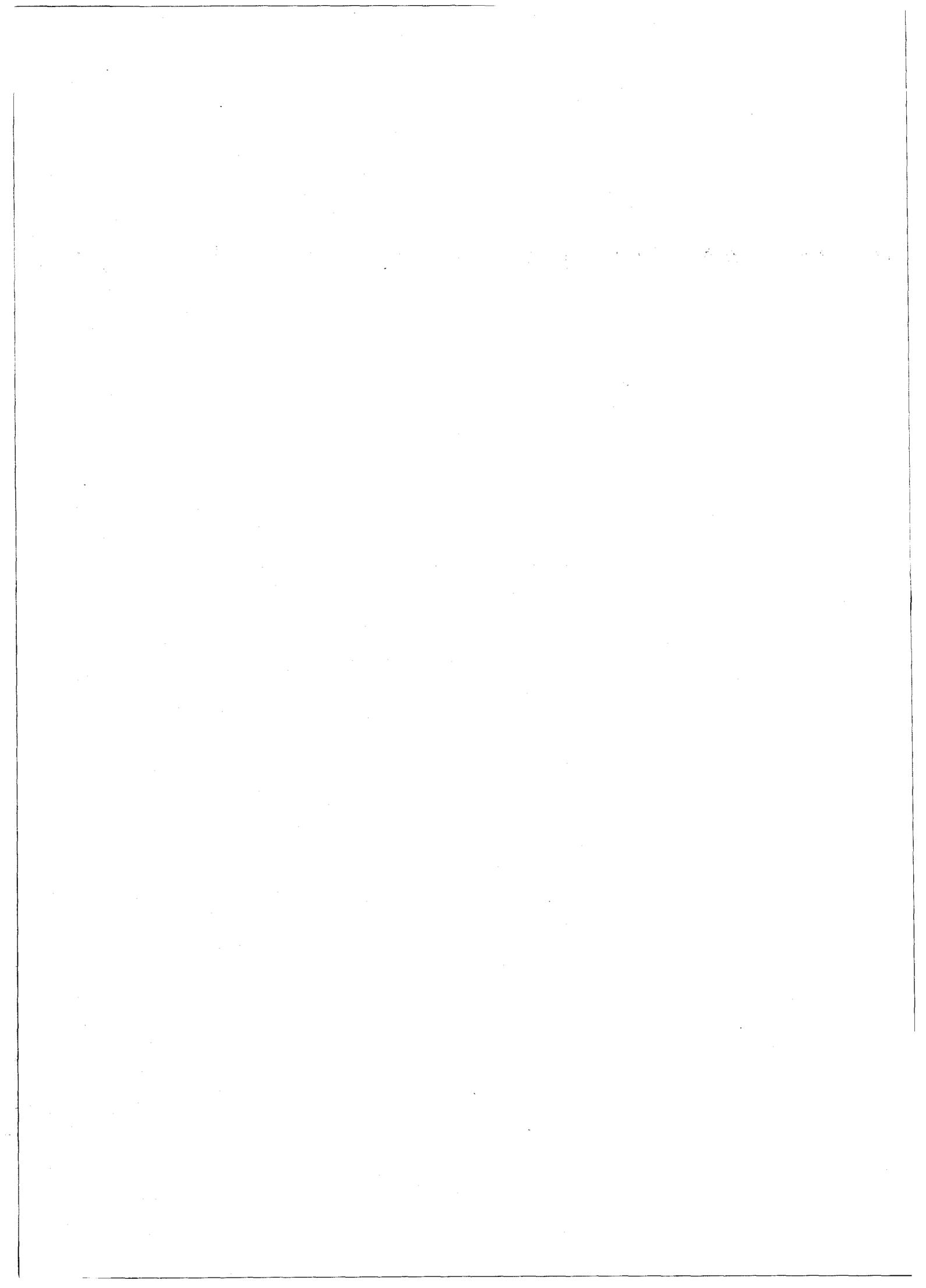
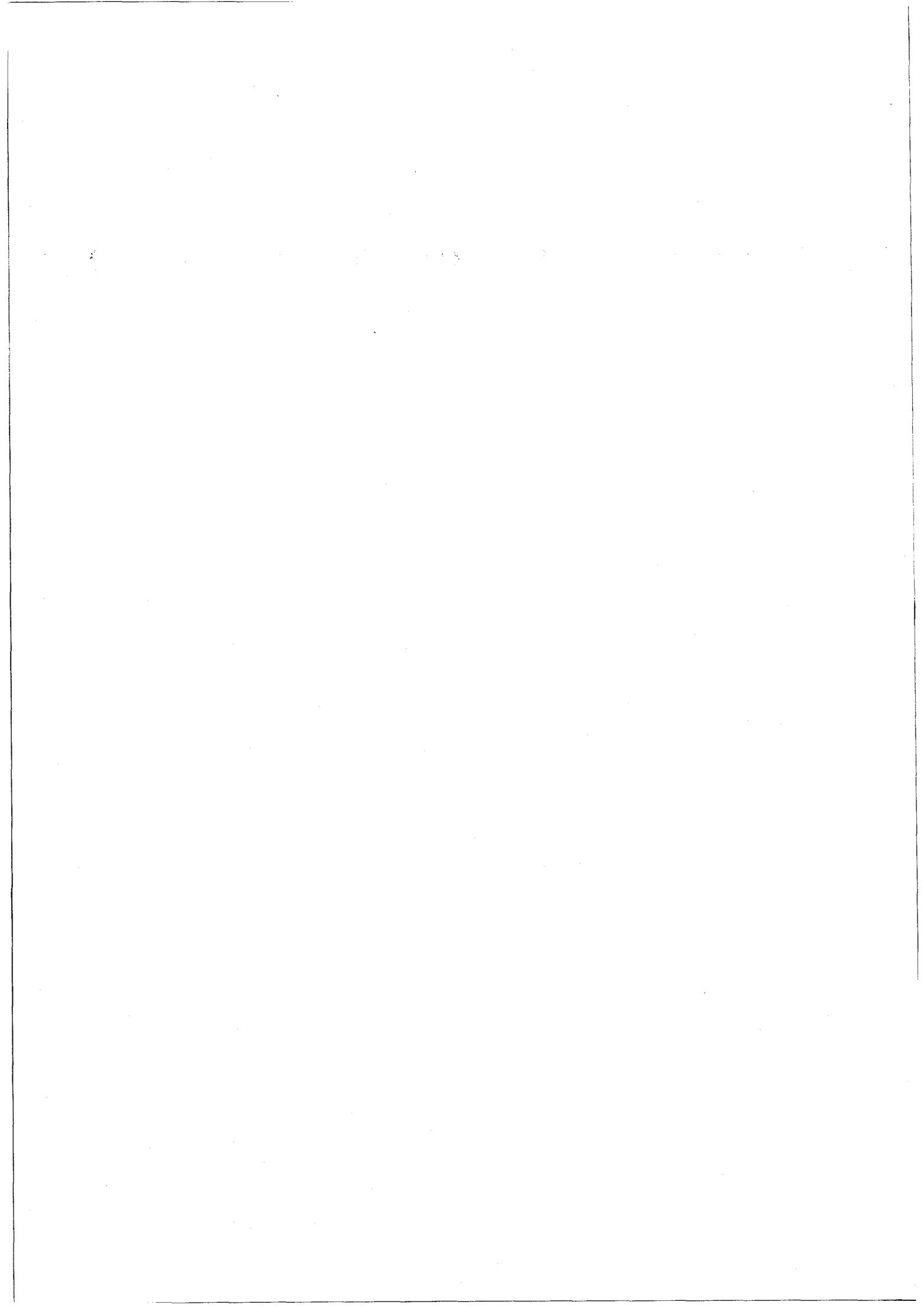


FIGURE I.9 : Dépendance en température de la polarisation spontanée de d-TMAT CuBr.



2. Caractérisation des diagrammes de phases



A - EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

1. TMAT ZnBr

1-1 : Conditions expérimentales

Les échantillons monocristallins de TMAT ZnBr ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée contenant les proportions stoechiométriques de bromure de tétraméthylammonium $N(CH_3)_4Br$ et de bromure de zinc Br_2Zn . Ces cristaux sont transparents et présentent des faces naturelles parallèles à des directions cristallographiques simples.

L'évolution des paramètres en fonction de la température a été enregistrée sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 à quatre cercles (les mesures des paramètres sont effectuées au cours de la procédure de détermination des intensités diffractées). La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du molybdène (0 7107 Å). La mise en température de l'échantillon assurée par un flux d'azote à débit constant garantit une précision de l'ordre du demi degré. La mesure de celle-ci est effectuée par un thermocouple placé à proximité du cristal. L'absorption des rayons X étant importante, essentiellement à cause des atomes de brome et de zinc, les dimensions des cristaux utilisés n'excédaient pas 0,3 mm dans les trois directions.

1-2 : Résultats enregistrés

Pour chaque température, les paramètres de la maille sont calculés à partir de 25 réflexions de Bragg de forte intensité et relativement bien réparties dans la sphère de diffraction. A température ambiante, une série de mesures a permis d'obtenir les paramètres figurant dans le tableau ci-après. On peut constater que ces valeurs sont relativement en accord avec celles obtenues par GESI (1982a).

Les paramètres de maille a, b, et c ont été mesurés entre 226 et 304 K en remontant en température (Figure 1 et Tableau I).

TMAT ZnBr	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Présent travail	12,681 (4)	9,239 (3)	16,025 (6)	1877 (2)
GESI	12,63	9,22	15,98	1861

Nous constatons que si le paramètre b ne présente pas de changement de pente significatif, une cassure importante apparaît pour les paramètres a et c vers $T_c = 286$ K. Cette température est en accord avec la température de transition déterminée par GESI (1982a). On peut considérer que l'évolution du paramètre c est caractéristique d'un cristal présentant une transition de phases de type ordre-désordre (TERAUCHI et YAMADA, 1972) : dans la phase basse température, le paramètre augmente fortement à l'approche de la transition de phases puis un changement de pente très significatif apparaît lors du franchissement de cette transition. Nous pouvons par ailleurs calculer les coefficients de dilatation linéaire dans les trois directions et ce, pour les phases haute et basse température (Tableau III). Nous constatons alors que pour la phase basse température à environ 30 degrés en-dessous de la température de transition, les trois coefficients ont des valeurs qui sont pratiquement le double de celles calculées en phase haute température. Ceci pourrait être la conséquence d'un désordre orientationnel de la phase haute température. Les phases haute et basse température seront ultérieurement désignées par (I) et (II) respectivement.

2. TMAT CuBr

2-1 : Conditions expérimentales

Les échantillons de TMAT CuBr sont réalisés à partir d'un mélange contenant les proportions molaires adéquates de bromure de tétraméthylammonium et de bromure de cuivre dans les mêmes conditions que pour TMAT ZnBr. Les cristaux obtenus sont opaques, violets foncés, très cassants et donc de manipulation malaisée. Ils présentent aussi une forme géométrique plus compliquée que le composé précédent avec un plus grand nombre de faces. Ceux-ci sont également hygroscopiques. Les conditions d'enregistrement en fonction de la température sont identiques à celles de TMAT ZnBr.

T(K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
226,5	12,562	9,194	15,830	1828
233,5	12,568	9,194	15,837	1830
239	12,577	9,202	15,849	1834
241	12,575	9,198	15,862	1835
246	12,582	9,199	15,869	1837
252	12,588	9,204	15,877	1840
254,5	12,592	9,206	15,884	1841
261	12,606	9,209	15,899	1846
265	12,611	9,212	15,916	1849
268	12,619	9,211	15,928	1851
271,5	12,622	9,208	15,940	1853
274,5	12,629	9,208	15,940	1854
276,5	12,630	9,217	15,949	1857
280	12,639	9,216	15,966	1860
283	12,642	9,224	15,982	1864
286	12,645	9,225	15,994	1866
288	12,649	9,222	15,998	1866
291	12,648	9,222	16,001	1866
294	12,655	9,228	16,004	1869
298,5	12,653	9,228	16,009	1869
304	12,658	9,228	16,016	1871

TABLEAU I : Paramètres de maille et volume de TMAT ZnBr entre 226 et 304 K.

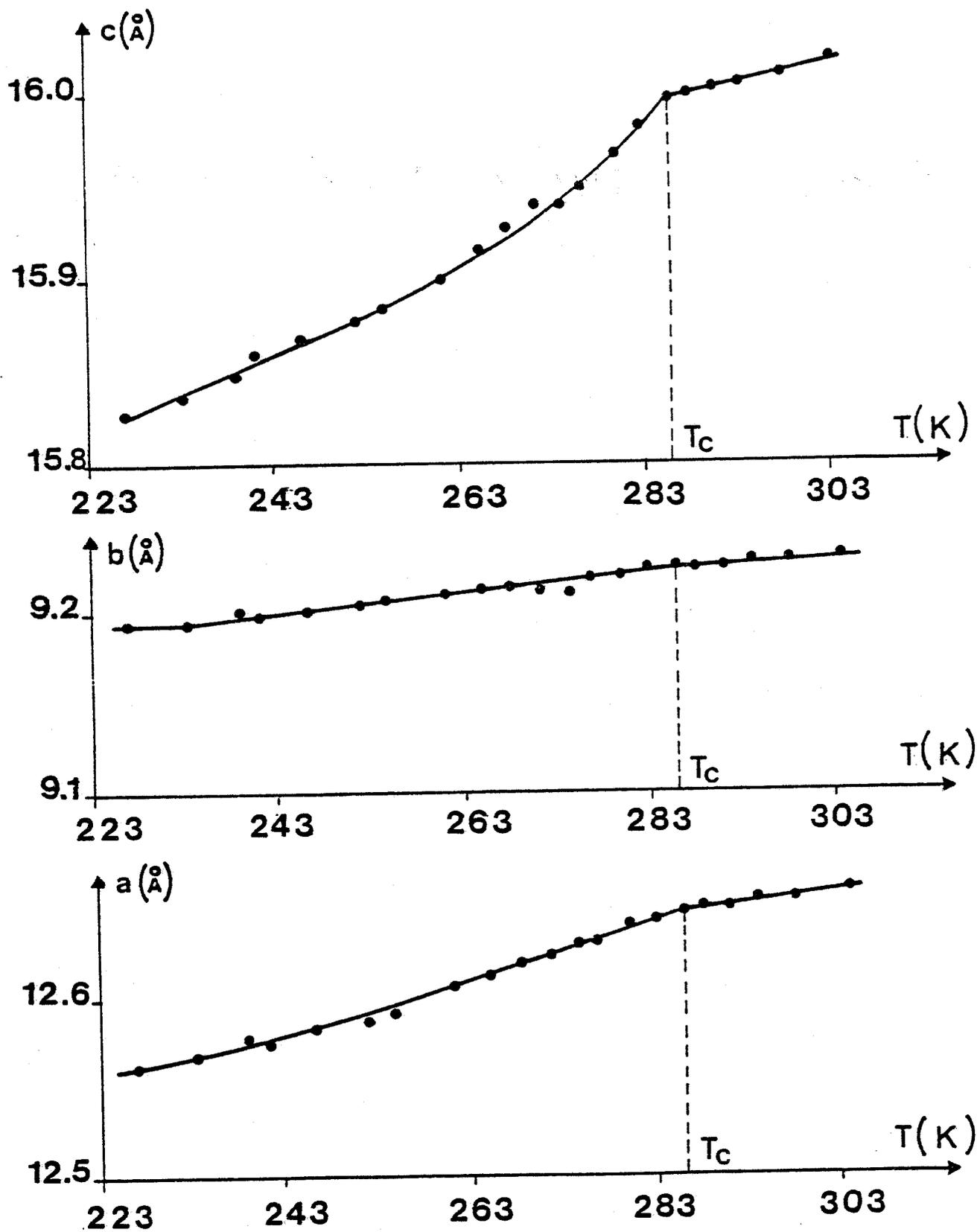


FIGURE 1 : Evolution avec la température des paramètres de maille de TMAT ZnBr.

2-2 : Résultats enregistrés

De la même manière que pour TMAT ZnBr, les paramètres de maille de TMAT CuBr (avec leur écart-type entre parenthèses) sont déterminés à température ambiante et comparés aux résultats de GESI (1982a).

TMAT CuBr	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
Présent travail	12,600 (4)	9,326 (2)	15,825 (6)	1860 (2)
GESI	12,49	9,23	15,78	1819

Nous constatons que les paramètres obtenus sont supérieurs à ceux de GESI (1982a) et en particulier a et b. D'autre part, si nous comparons les paramètres de maille à température ambiante des deux composés, nous observons que $(\frac{a_{Cu}}{a_{Zn}})$, $(\frac{c_{Cu}}{c_{Zn}})$ et $(\frac{v_{Cu}}{v_{Zn}})$ sont < 1 alors que $(\frac{b_{Cu}}{b_{Zn}})$ est > 1 (0,994 ; 0,988 ; 0,991 et 1,009 respectivement). Le volume de la maille élémentaire plus important pour TMAT ZnBr que pour TMAT CuBr ne correspond pas à une dilatation uniforme des trois paramètres. Ce point sera interprété par la suite.

L'évolution des paramètres de maille avec la température montre que les écarts enregistrés entre les valeurs des paramètres de Gési et les notres (tableau précédent) ne sont pas dus à une différence de température de mesure. Cette évolution, obtenue lors de la descente en température, met en évidence deux transitions de phases (Figure 2 et Tableau II). Une première transition apparaît à $T_i = 272$ K sous la forme d'un changement de pente. Cette température s'accorde pleinement avec la température de transition de phases de type commensurable-incommensurable déterminée par GESI (1982a). Par contre, la descente en température n'a pas permis de retrouver la séquence de phases complète de TMAT CuBr. En effet la phase ferroélectrique dont le domaine en température ne dépasse pas 5 degrés n'a pas pu être observée. Le passage de la transition III-IV du 1er ordre à $T_c = 237$ K a entraîné une détérioration importante du cristal.

L'évolution du volume de la maille de TMAT CuBr et TMAT ZnBr avec la température (Figure 3) confirme les températures de transition I-II des deux composés.

T(K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
238	12,578	9,303	15,632	1829
240,5	12,576	9,312	15,639	1831
242,5	12,575	9,305	15,645	1831
245	12,576	9,309	15,657	1833
248,5	12,573	9,304	15,677	1834
251	12,576	9,303	15,677	1834
254,5	12,575	9,309	15,700	1838
256,5	12,573	9,306	15,708	1838
261	12,576	9,308	15,719	1840
262	12,575	9,305	15,717	1839
266	12,577	9,310	15,732	1842
268	12,573	9,306	15,745	1842
271	12,575	9,306	15,749	1843
272	12,575	9,305	15,757	1844
277,5	12,577	9,305	15,764	1845
281	12,578	9,305	15,784	1847
285,5	12,586	9,310	15,791	1850
292	12,585	9,313	15,808	1853
300	12,591	9,316	15,829	1857

TABLEAU II : Paramètres de maille et volume de TMat CuBr
entre 238 et 300 K.

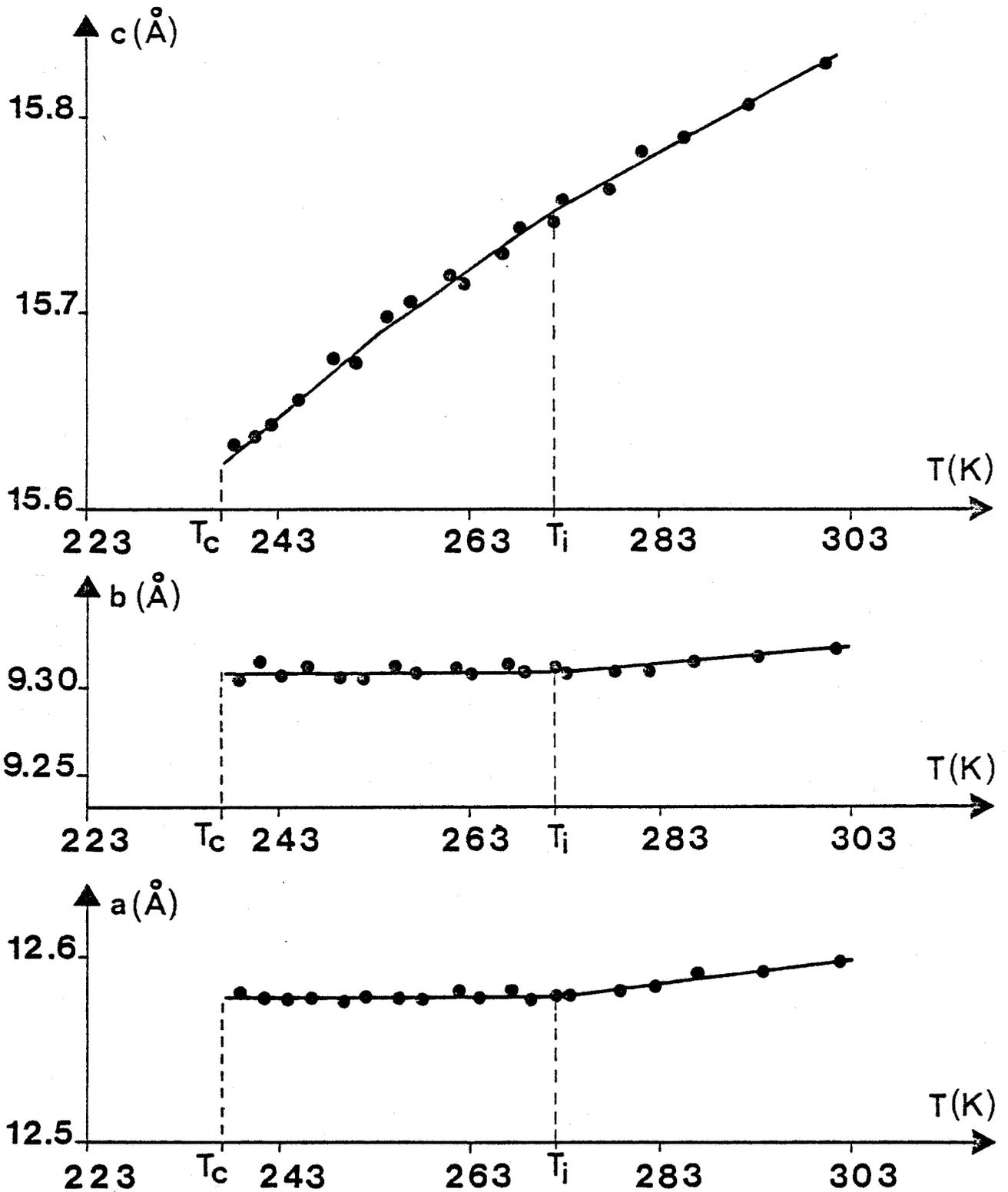


FIGURE 2 : Evolution avec la température des paramètres de maille de TMAT CuBr.

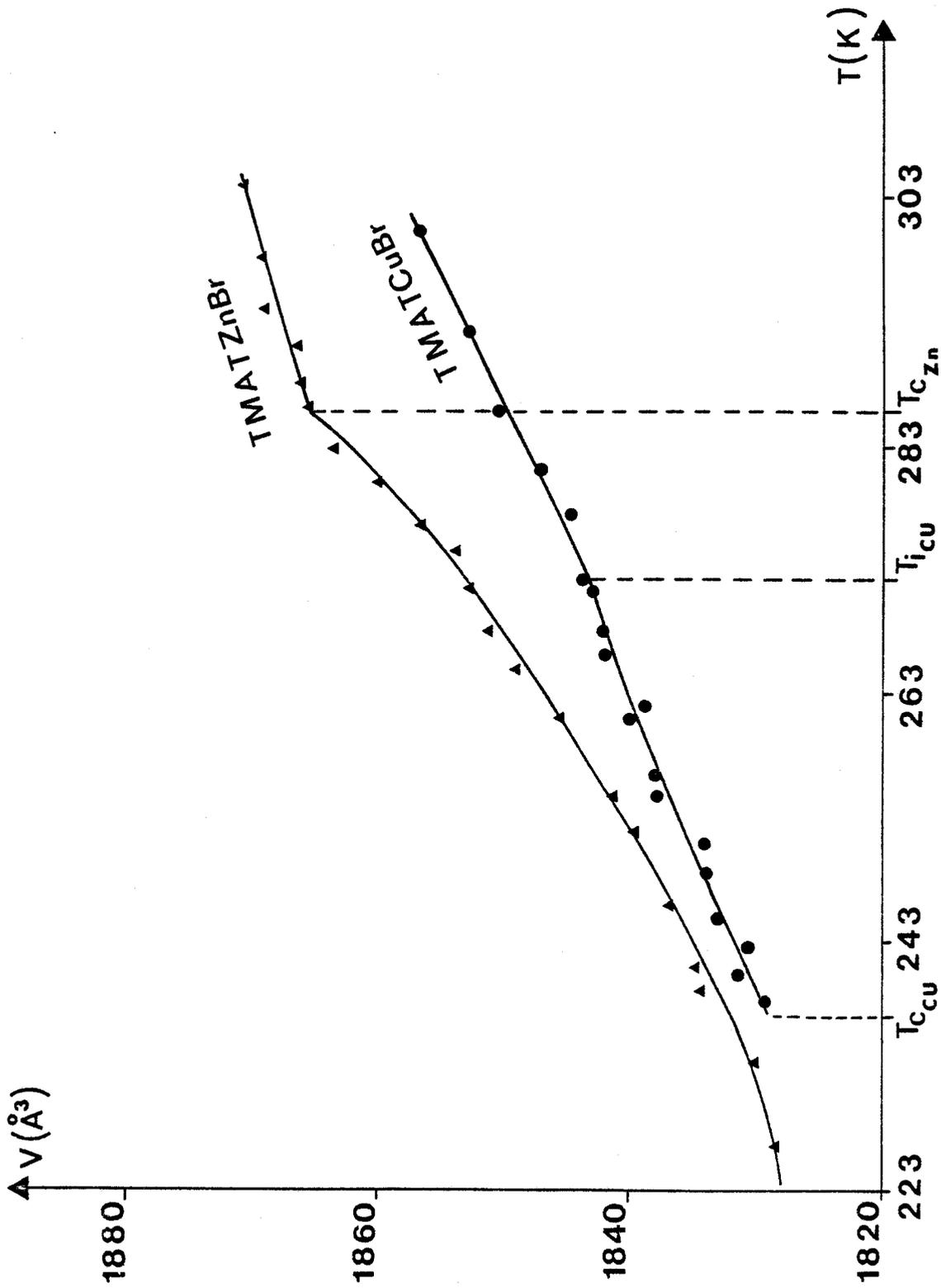


FIGURE 3 : Variation avec la température du volume des mailles élémentaires de TMAT ZnBr et TMAT CuBr.

	$\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$	α_a	α_b	α_c
TMAT ZnBr	HT T = 293 K	5	3	7
	BT T = 253 K	13	5	14
TMAT CuBr	HT T = 293 K	4	5	17
	INC T = 253 K	~ 0	~ 0	23

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P$$

TABLEAU III : Coefficients de dilatation linéaire de TMAT ZnBr et TMAT CuBr dans leurs différentes phases, dans les trois directions a, b et c.

De la même façon que pour TMAZ ZnBr et aux mêmes températures, nous avons calculé les coefficients de dilatation linéaire α dans les trois directions (Tableau III).

Dans la phase haute température (I) on constate que α_c est environ 3 fois plus élevé que α_a et α_b et que les coefficients de dilatation pour ces deux composés présentent des valeurs comparables. Dans la phase incommensurable, α_a et α_b sont quasiment nuls alors que α_c conserve la valeur de la phase haute température. Ceci est à rapprocher avec le fait que le vecteur d'onde de la modulation est dirigé suivant \vec{c}^* .

B - CARACTERISATION DES SATELLITES

1. INTRODUCTION

Une phase modulée sera caractérisée par l'apparition sur un diagramme de diffraction de raies supplémentaires, appelées raies satellites, de part et d'autre des raies principales de Bragg.

Deux cas peuvent alors se présenter :

- Les indices de MILLER de ces réflexions satellites dans le système de référence des réflexions principales sont des nombres rationnels et l'on a affaire à des raies dites de surstructure.
- Les indices de ces satellites ne peuvent pas être des nombres rationnels car leurs valeurs varient de façon continue avec la température et la phase cristalline est alors qualifiée d'incommensurable (voir par exemple le cas de NaNO_2 , DURAND et al., 1982).

Un vecteur de diffraction dans la phase incommensurable pourra être défini de la façon suivante :

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* + m\vec{q}$$

et

$$\vec{q} = \alpha\vec{a}^* + \beta\vec{b}^* + \gamma\vec{c}^*$$

avec h, k, ℓ, m entiers

α, β et γ sont des nombres dont l'un au moins est irrationnel.

\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les vecteurs de base dans le réseau réciproque
 \vec{q} est le vecteur d'onde de la modulation
 m représente l'ordre du satellite.

De manière générale, on peut distinguer trois types de structures incommensurables :

- La modulation displacive, lorsque la structure peut être décrite par une onde de déplacement des atomes de leur position d'équilibre. La période de cette onde est incommensurable avec celle du réseau cristallin de base.
- La modulation d'occupation lorsque la probabilité d'occupation d'un site par une espèce atomique possède un caractère périodique incommensurable par rapport au réseau de base (ondes d'occupation).
- Les structures composites incommensurables : les cristaux sont constitués de sous-systèmes possédant chacun leur propre réseau périodique mais étant mutuellement incommensurables.

Ces trois formes de structures incommensurables sont illustrées Figure 4.

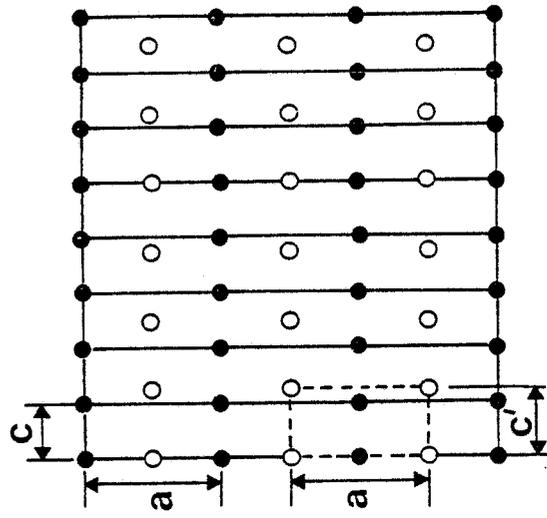
On peut citer en exemple les structures composites $(\text{TTF})_7\text{I}_{5-x}$ qui présentent les sous-systèmes TTF (tétrathiafulvalène : $(\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2)_2$) et I et le cas de $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ qui possède le sous système AsF_6 et deux sous systèmes Hg distincts (JANNER et JANSSEN, 1980b).

Certains cristaux montrent également une combinaison de ces types de modulation. C'est le cas pour CuAu II qui présente une phase incommensurable de modulation displacive et d'occupation (YAMAMOTO, 1982a).

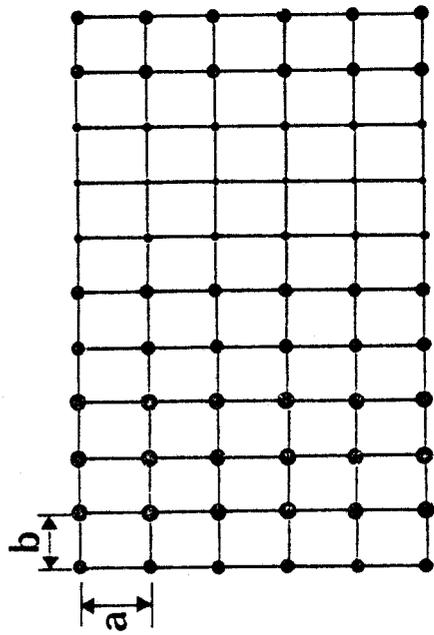
Jusqu'à présent, peu de structures incommensurables possédant un vecteur d'onde de modulation à deux ou trois dimensions (c'est à dire avec 2 ou 3 des α , β , γ irrationnels) ont été mises en évidence. On peut noter pour les premières, le cas de 2H-TaSe_2 (JANNER et JANSSEN, 1980a) et pour les secondes celui de Fe_{1-x}O ou Wustite (YAMAMOTO, 1982b).

Le plus souvent, les vecteurs d'onde des phases modulées sont donc unidimensionnels et c'est précisément le cas de TMAT CuBr et des

Structure composite



Modulation d'occupation



Modulation displacive

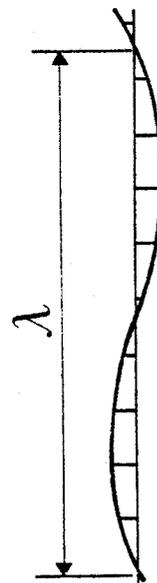
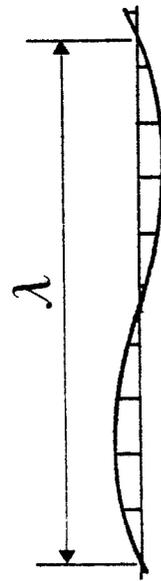
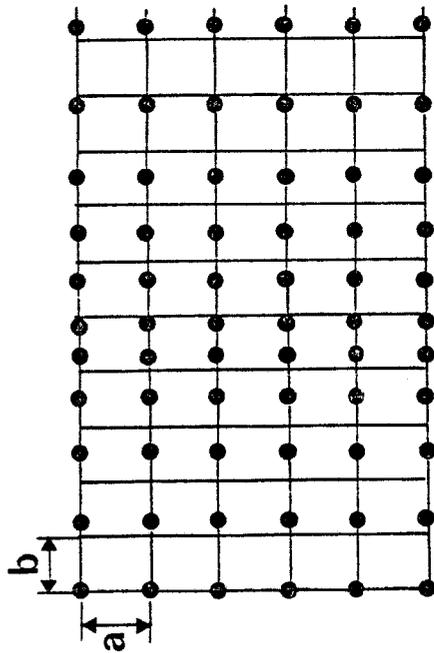


FIGURE 4 : Trois types de structures cristallines incommensurables.

autres membres de cette famille de composés cristallins. Nous avons vu que TMAT CuBr présente une phase modulée dont le vecteur d'onde est dirigé suivant \vec{c}^* contrairement aux autres membres de la famille de composés A_2BX_4 . Ce vecteur de modulation \vec{q} prendra donc la forme :

$$\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$$

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons dit précédemment, la dépendance de \vec{q} avec la température est une des caractéristiques des phases modulées incommensurables. C'est la raison pour laquelle l'évolution d'une raie satellite relativement intense a été enregistrée en descendant en température sur diffractomètre automatique PW 1100 Philips sur toute l'étendue de la phase. La mesure en descendant en température a été préférée à la montée à cause de la transition du 1er ordre entre les phases III-IV qui entraîne la rupture du cristal.

Pour cela, le réseau réciproque a été divisé le long de la direction \vec{c}^* (par 250 ou 500 et pour des temps de comptage de 10 à 30 secondes suivant la précision désirée et l'intensité du satellite à mesurer) et un balayage pas à pas a alors été effectué dans cette direction afin d'obtenir le profil de la raie satellite. Pour chaque température, les raies (0, 2, $-(1-\gamma)$) et (0, 2, $1-\gamma$) ont été simultanément mesurées afin de s'affranchir des erreurs de centrage.

Le programme CALGAU a ensuite été utilisé pour ajuster les profils expérimentaux sur des gaussiennes de la forme :

$$I(Z) = I_{MAX} e^{-\frac{(Z-\gamma)^2}{A\Gamma^2}}$$

Z représente la position suivant \vec{c}^* lors du comptage

Γ est la largeur totale de la raie à mi-hauteur

A est un coefficient numérique ($A = 0,361$) qui fait en sorte que Γ soit la largeur totale à mi-hauteur.

L'utilisation d'une gaussienne vient du fait qu'elle représente bien l'effet de la résolution de l'appareil y compris l'effet de la mosaïcité du cristal.

Les affinements successifs ont donné des facteurs d'accord inférieurs à 3% pour chaque température. L'intensité intégrée du satellite a été facilement calculée puisque l'intégration de $I(Z)$ est proportionnelle au produit de l'intensité maximale (I_{MAX}) par le largeur (Γ).

Les évolutions de l'intensité intégrée, de la composante γ du vecteur d'onde de la modulation et la largeur à mi-hauteur Γ du satellite $(0, 2, -(1-\gamma))$ sont respectivement reportées sur les figures 5, 6 et 7. Par ailleurs, l'apparition du satellite $(0, 2, 1-\delta)$ lors du passage de la transition de phases I-II et les profils successifs du satellite $(0, 2, -(1-\delta))$ lors de la descente en température sont respectivement reproduits Figures 8 et 9.

Nous constatons que les résultats enregistrés ne corroborent pas ceux de HASEBE et al. (1982) en plusieurs points. En premier lieu, nous trouvons un vecteur d'onde de la modulation pratiquement constant et égal à $0,378 \vec{c}^*$ sur toute la phase incommensurable. Cependant un deuxième satellite dont la position varie lorsque la température diminue est mis en évidence vers $T = 250$ K. Pour affirmer que le cristal ne s'est pas cassé et qu'il ne s'agit pas du satellite d'une cristallite, plusieurs arguments expérimentaux peuvent être avancés :

- (i) Autour des noeuds $(0, 2, 1)$ et $(0, 2, \bar{1})$, la position de ce second satellite est symétrique
- (ii) On retrouve ce satellite et à la même position pour une autre réflexion satellite intense $(0, 3, 2-\gamma)$
- (iii) Cette expérience a été faite deux fois sur deux cristaux différents en donnant des résultats similaires.

D'autre part, l'intensité intégrée passe par un maximum vers 253 K contrairement aux résultats obtenus par HASEBE (voir la figure I.5). Néanmoins, si l'on tient compte du deuxième satellite, l'intensité intégrée totale augmente continûment lorsque l'on traverse la phase incommensurable en descendant la température.

T(K)	I(u.a.)	Γ (u.r.)	γ
270,3	29 (1)	0,0116 (2)	0,3769 (2)
270,0	33 (1)	0,0111 (2)	0,3773 (2)
268,4	63 (1)	0,0113 (1)	0,3775 (1)
267,6	68 (1)	0,0109 (1)	0,3777 (1)
266,7	93 (2)	0,0114 (1)	0,3782 (1)
266,1	94 (2)	0,0114 (1)	0,3776 (1)
262,8	114 (2)	0,0113 (1)	0,3766 (1)
261,8	122 (2)	0,0114 (1)	0,3770 (1)
261,0	130 (2)	0,0114 (1)	0,3771 (1)
260,4	133 (2)	0,0113 (1)	0,3770 (1)
258,8	140 (2)	0,0114 (1)	0,3768 (1)
257,8	152 (3)	0,0117 (1)	0,3780 (1)
256,1	158 (3)	0,0117 (1)	0,3775 (1)
254,4	166 (5)	0,0121 (2)	0,3779 (1)
252,7	168 (2)	0,0121 (1)	0,3771 (1)
	12 (2)	0,0099 (12)	
250,4	168 (4)	0,0122 (2)	0,3776 (1)
	22 (4)	0,0126 (14)	0,3973 (19)
248,6	165 (3)	0,0125 (1)	0,3779 (1)
	36 (4)	0,0164 (11)	0,3972 (8)
247,7	148 (2)	0,0122 (1)	0,3789 (2)
	51 (3)	0,0154 (6)	0,3982 (9)
244,9	147 (4)	0,0124 (2)	0,3780 (3)
	61 (5)	0,0217 (12)	0,3992 (15)
243,2	132 (5)	0,0122 (2)	0,3773 (2)
	86 (10)	0,0324 (26)	0,3991 (13)
241,7	115 (2)	0,0134 (1)	0,3779 (1)
241,0	112 (2)	0,0136 (1)	0,3782 (2)
239,6	108 (3)	0,0140 (2)	0,3777 (2)
238,9	103 (3)	0,0140 (2)	0,3775 (2)

TABLEAU IV : Nombres d'onde de la modulation (γ), intensités intégrées (I) et largeurs à mi-hauteur (Γ) du satellite (0, 2, -(1- γ)) de TMat CuBr entre 271 et 238 K.

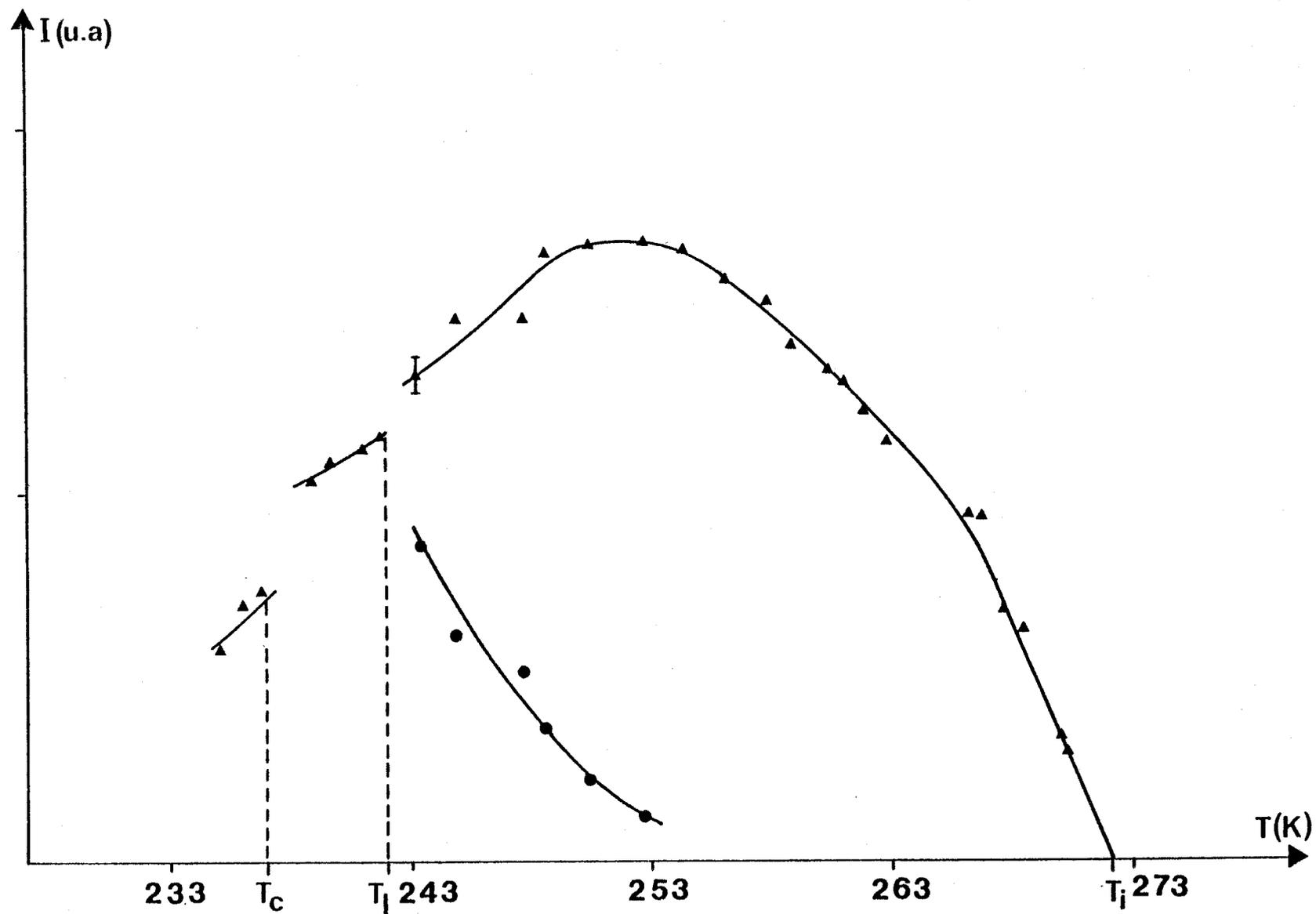


FIGURE 5 : Variation avec la température de l'intensité intégrée du satellite $(0, 2, -(1-\gamma))$.
 Les satellites principal et secondaire sont respectivement représentés par des triangles
 et des cercles pleins.

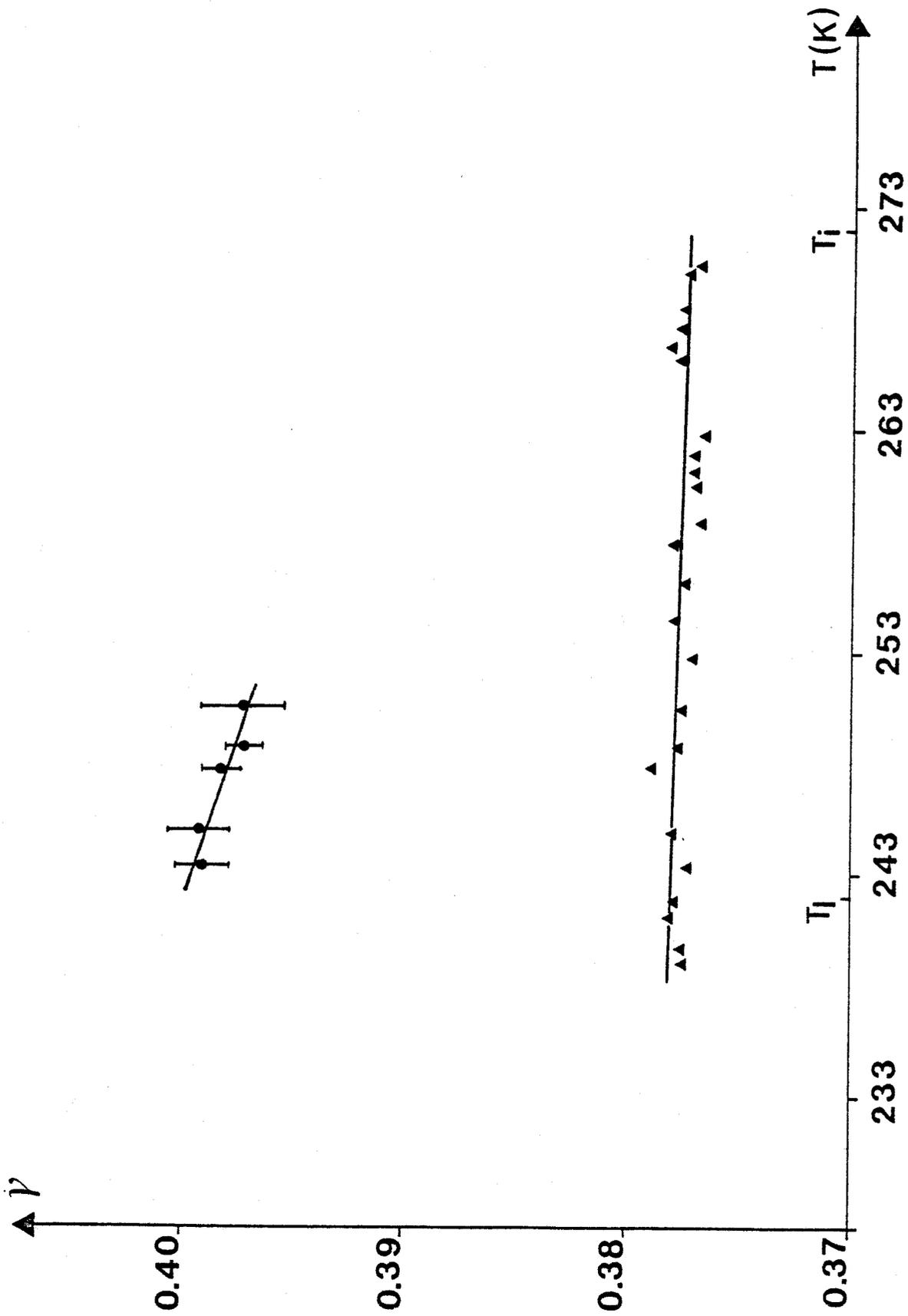


FIGURE 6 : Evolution avec la température du vecteur d'onde de la modulation de TMAP CuBr.

Les satellites principal et secondaire sont respectivement représentés par des triangles et des cercles pleins.

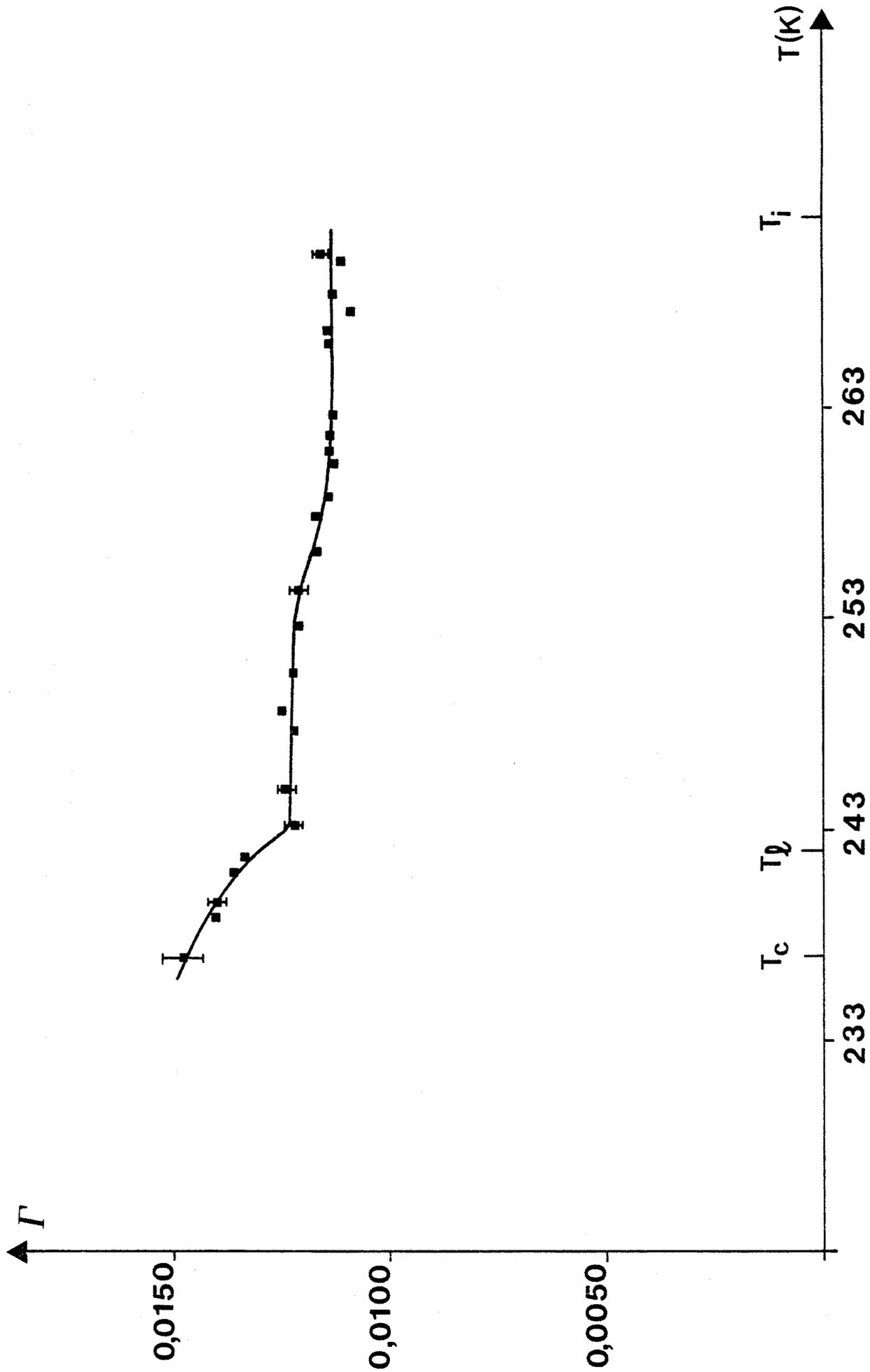


FIGURE 7 : Variation avec la température de la largeur à mi-hauteur Γ du satellite Γ du satellite $(0, 2, -(1-\gamma))$ de TMAT CuBr.

Les résultats obtenus dans la phase ferroélectrique (III) ne concordent pas non plus avec ceux de HASEBE et al. (1982). En effet, le satellite principal existe toujours et se trouve à la même position que dans la phase incommensurable ($\gamma \sim 0,378$). Néanmoins, il existe une discontinuité dans l'intensité intégrée au passage de la transition. De plus, le second satellite existe aussi dans la phase ferroélectrique mais un déplacement important de sa position intervient à la température de transition : $\gamma_2 = 0,432$ alors que $\gamma_2 = 0,391$ dans la phase incommensurable.

Enfin, il apparaît un troisième maximum vers $(0, 2, -0.5)$ correspondant aux réflexions de surstructure de HASEBE et al. (1982).

Plusieurs arguments peuvent être avancés pour tenter d'expliquer les différences observées entre les résultats d'HASEBE et les nôtres :

(i) nos mesures de satellites ont été certainement faites avec une meilleure résolution permettant une séparation des deux satellites en deçà de 250 K. Ce point est conforté par le fait que dans le diagramme de γ en fonction de T de HASEBE, γ varie notablement avec la température en deçà de 250 K, les deux satellites étant alors intégrés.

(ii) la méthode de fabrication des monocristaux n'est pas la même (en particulier, les impuretés sont certainement différentes). Ceci peut conduire à des diagrammes de phases différents (cas de TMat ZnCl₂, MARION et al., 1984).

On constate que le passage de la transition de phases II-III à T_ℓ correspond à une augmentation très nette de la largeur totale à mi-hauteur Γ tandis que la faible variation de celle-ci vers 255 K peut être due à la naissance du second satellite (Figure 7).

Par ailleurs, un balayage systématique de la zone comprise entre $\vec{Q} = (0 \ 2 \ 0,050)$ et $\vec{Q} = (0 \ 2 \ 1,950)$ avec un pas suivant \vec{c}^* de 0,002 n'a pas mis en évidence des satellites d'ordre supérieur à 1.

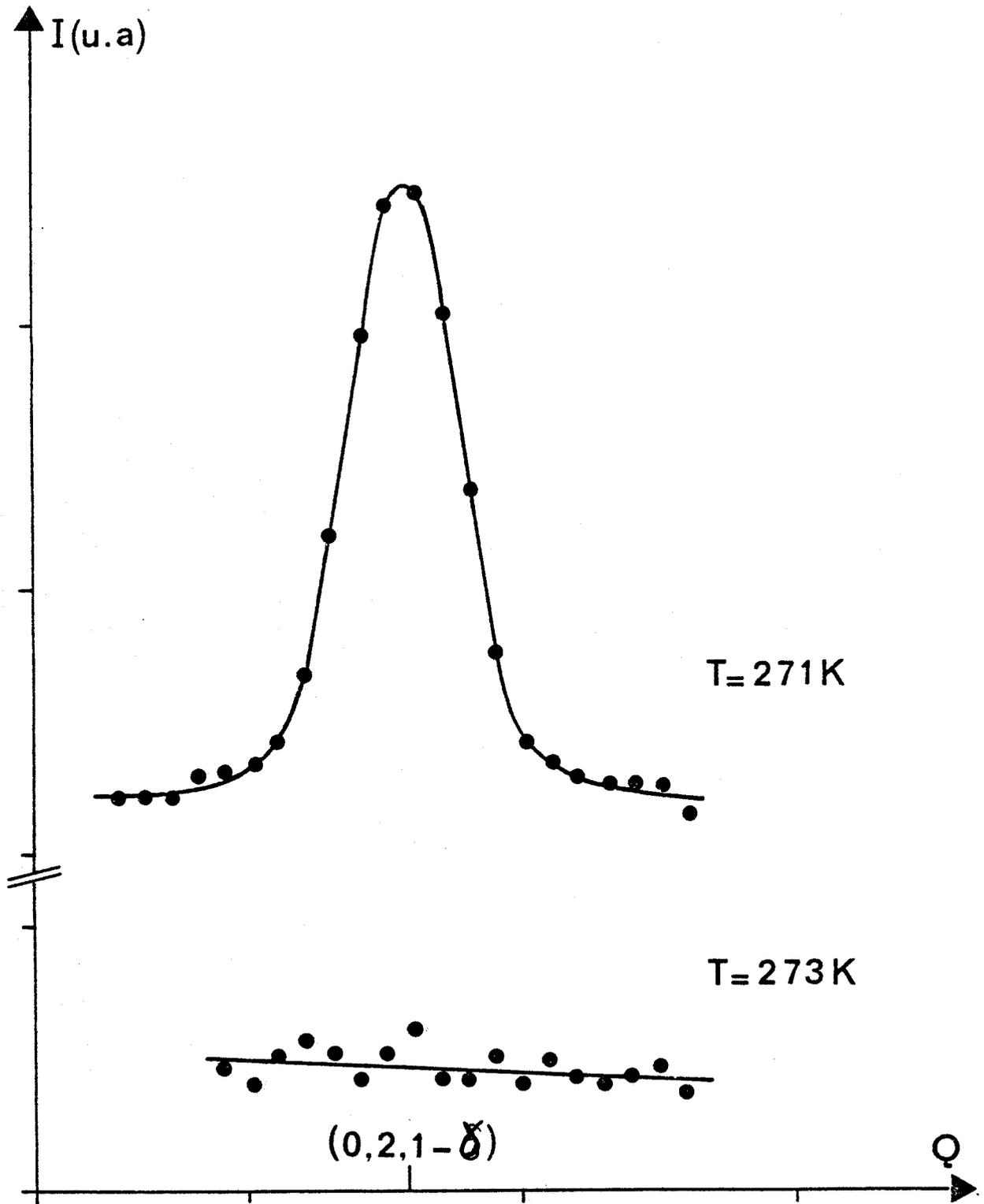


FIGURE 8 : Apparition du satellite $(0, 2, + (1-\gamma))$ lors du passage de la transition I-II à $T_i = 272\text{ K}$.

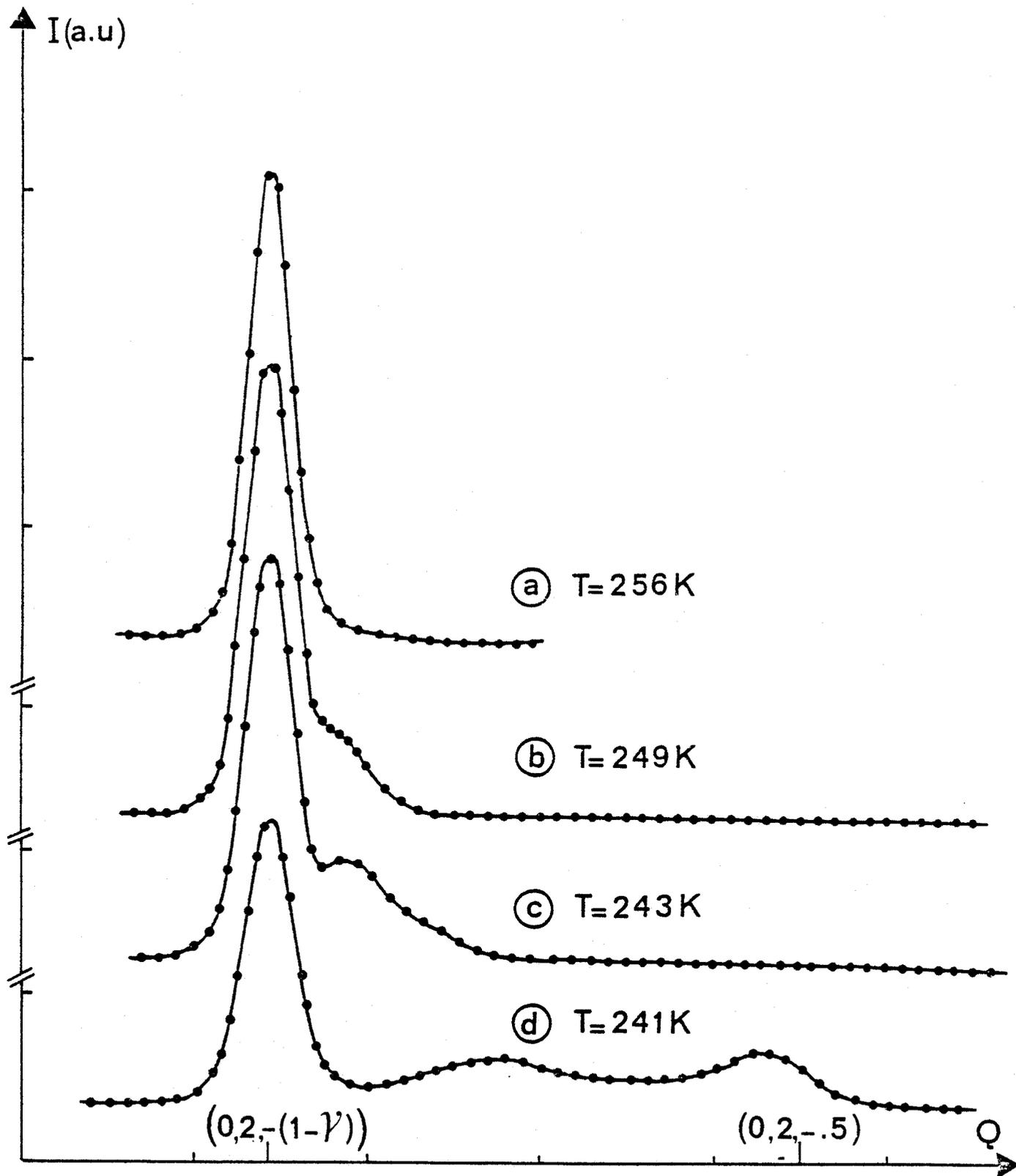


FIGURE 9 : Evolution avec la température du satellite $(0, 2, -(1-\gamma))$ de TMAT CuBr.

C - DIAGRAMMES DE WEISSENBERG

Des clichés de WEISSENBERG ont été entrepris afin de déceler d'éventuelles raies de surstructure dans la phase (II) de TMAT ZnBr et dans la phase (III) ferroélectrique de TMAT CuBr.

1. TMAT ZnBr

Le cristal de TMAT ZnBr présentant une géométrie relativement simple, son orientation selon un axe cristallographique a pu être réalisée optiquement. Celui-ci a été choisi de petites dimensions ($\sim 0,3 \times 0,3 \times 0,5$ mm) afin d'atténuer les effets de l'absorption ($\mu \sim 100 \text{ cm}^{-1}$).

Dans un premier temps, des clichés de "cristal tournant" ont été effectués à température ambiante. La mesure de la distance entre strates a permis d'associer la direction $[0, 1, 0]$ à l'axe de rotation. Cette technique a alors été utilisée dans la phase basse température à $T = 203 \text{ K}$, c'est à dire très loin de T_c pour que d'éventuelles raies de surstructure aient une intensité importante. L'examen de ces clichés a permis de constater l'absence de strates supplémentaires. Nous en avons conclu que ces raies éventuelles ne possédaient pas de composantes suivant \vec{b} .

Dans un deuxième temps, des diagrammes de WEISSENBERG ont été enregistrés en strate équatoriale ($k = 0$; faisceau normal) aux mêmes températures que précédemment.

Enfin, et cela au cas où il y aurait une extinction systématique dans le plan de diffraction $(h, 0, \ell)$ des éventuels points de surstructure, la strate $k = 1$ a été choisie et les clichés ont été effectués en équi-inclinaison. Cet angle d'équi-inclinaison ν_n est déterminé par la relation :

$$\sin \nu_n = \frac{\zeta_n \pi}{180}$$

où ζ_n est la distance en mm entre la strate n et la strate 0.

Dans le cas présent ν_1 était égal à $4,8^\circ$ et l'angle entre le faisceau incident et l'axe de rotation du cristal devait être de $(\frac{\pi}{2} + \nu_1)$ degrés.

Le dépouillement de ces différents clichés de WEISSENBERG révèle l'absence de raies supplémentaires pour les strates 0 et 1 (plans $h\ 0\ \ell$ et $h\ 1\ \ell$). L'ensemble de ces résultats nous a permis de conclure que la phase basse température de TMAT ZnBr ne présente pas de raies de surstructure et que par conséquent sa maille élémentaire était identique à celle de la phase haute température.

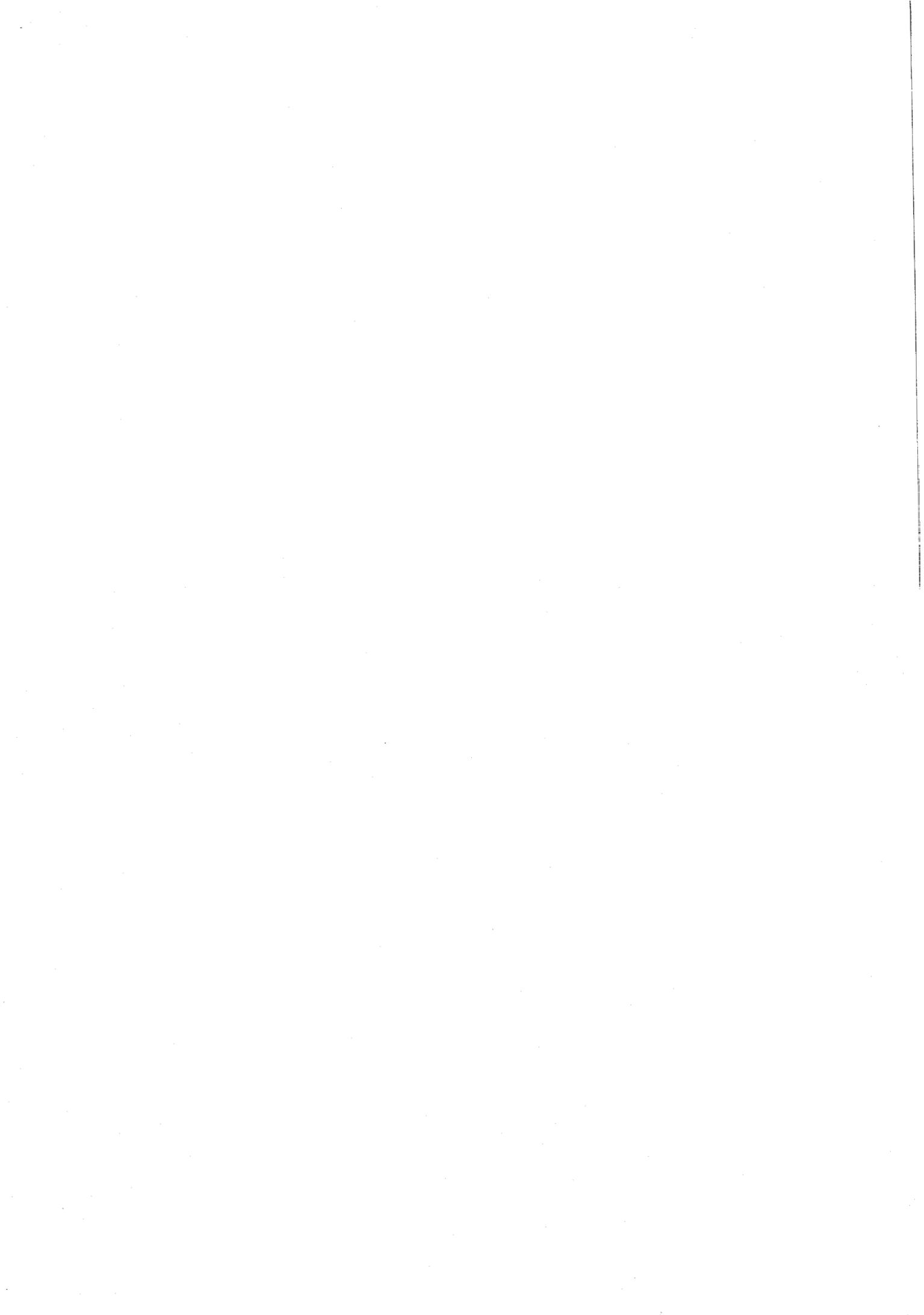
Les clichés de WEISSENBERG caractéristiques du composé TMAT ZnBr et réalisés à température ambiante et à $T = 203\text{ K}$ en strate équatoriale sont respectivement reproduits Figures 10a et 10b.

2. TMAT CuBr

Nous avons vu précédemment que des raies de surstructure de la forme $(h, k, \ell \pm \frac{1}{2})$ avaient été mises en évidence dans la phase ferroélectrique (III) (HASEBE et al., 1982). Des clichés de WEISSENBERG appropriés devaient permettre leur observation.

Les cristaux de TMAT CuBr présentant des formes géométriques relativement compliquées et étant très absorbants ($\mu \sim 100\text{ cm}^{-1}$) et non transparents, ceux-ci ont été préalablement orientés au diffractomètre automatique. L'axe de rotation du cristal confondu à l'axe cristallographique \vec{a} permet l'observation des plans (k, ℓ) . Des clichés ont ainsi été enregistrés à température ambiante en strate $h = 0$ faisant apparaître les plans de diffraction $(0, k, \ell)$ (Figure 11). On constate que les taches de diffraction sont moins nombreuses et moins intenses que pour TMAT ZnBr bien que les temps de pose soient plus importants (~ 48 et 10 heures à l'ambiante pour TMAT CuBr et TMAT ZnBr respectivement).

Nous nous sommes heurtés à des problèmes techniques lors des enregistrements en basse température. En effet, la stabilisation en température dans le domaine très étroit de la phase ferroélectrique (~ 5 degrés) n'a pas pu être obtenue. Ces anomalies de régulation de la



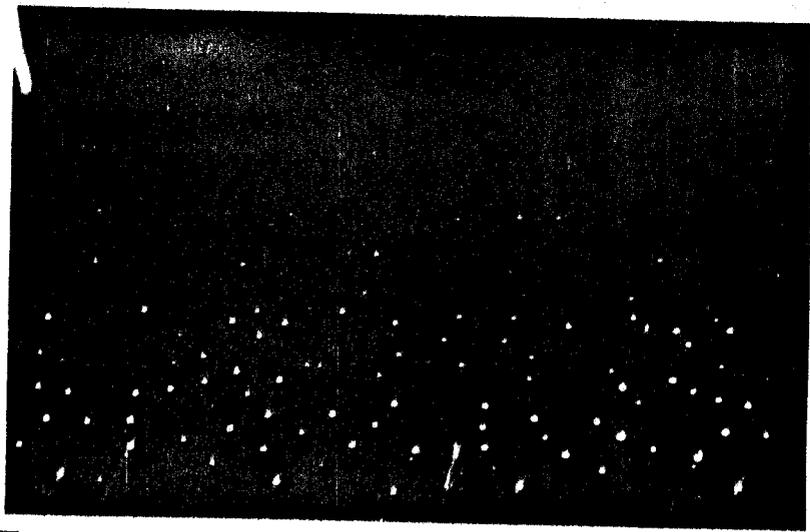


FIGURE 10a : Cliché de
WEISSENBERG de TMAT ZnBr réalisé
en strate équatoriale à tempéra-
ture ambiante.

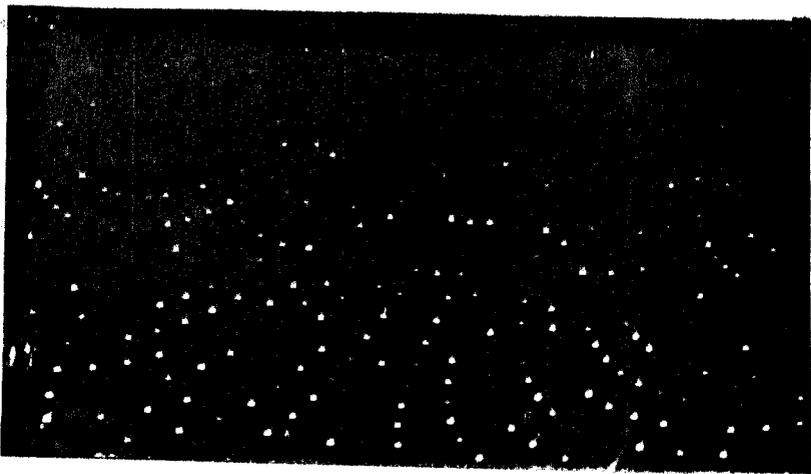
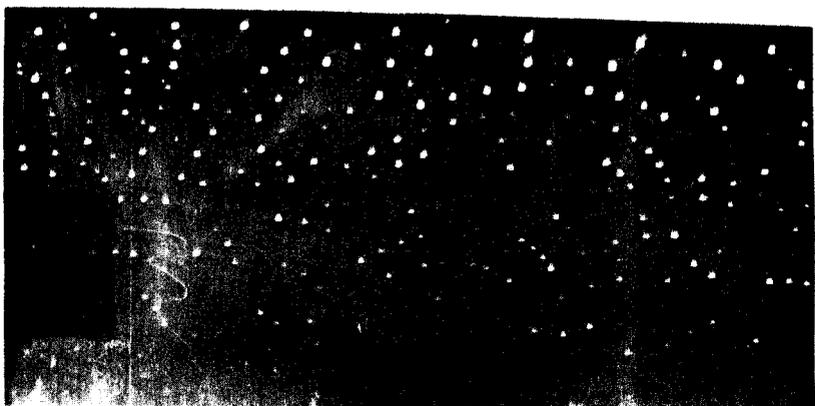


FIGURE 10b : Cliché de
WEISSENBERG de TMAT ZnBr réalisé
strate équatoriale à $T = 203$ K.



chambre basse température entraînaient le passage de la transition III-IV du premier ordre provoquant une détérioration partielle ou complète du cristal.

Ce problème n'ayant pu être résolu en temps voulu, les clichés souhaités n'ont pas été réalisés.

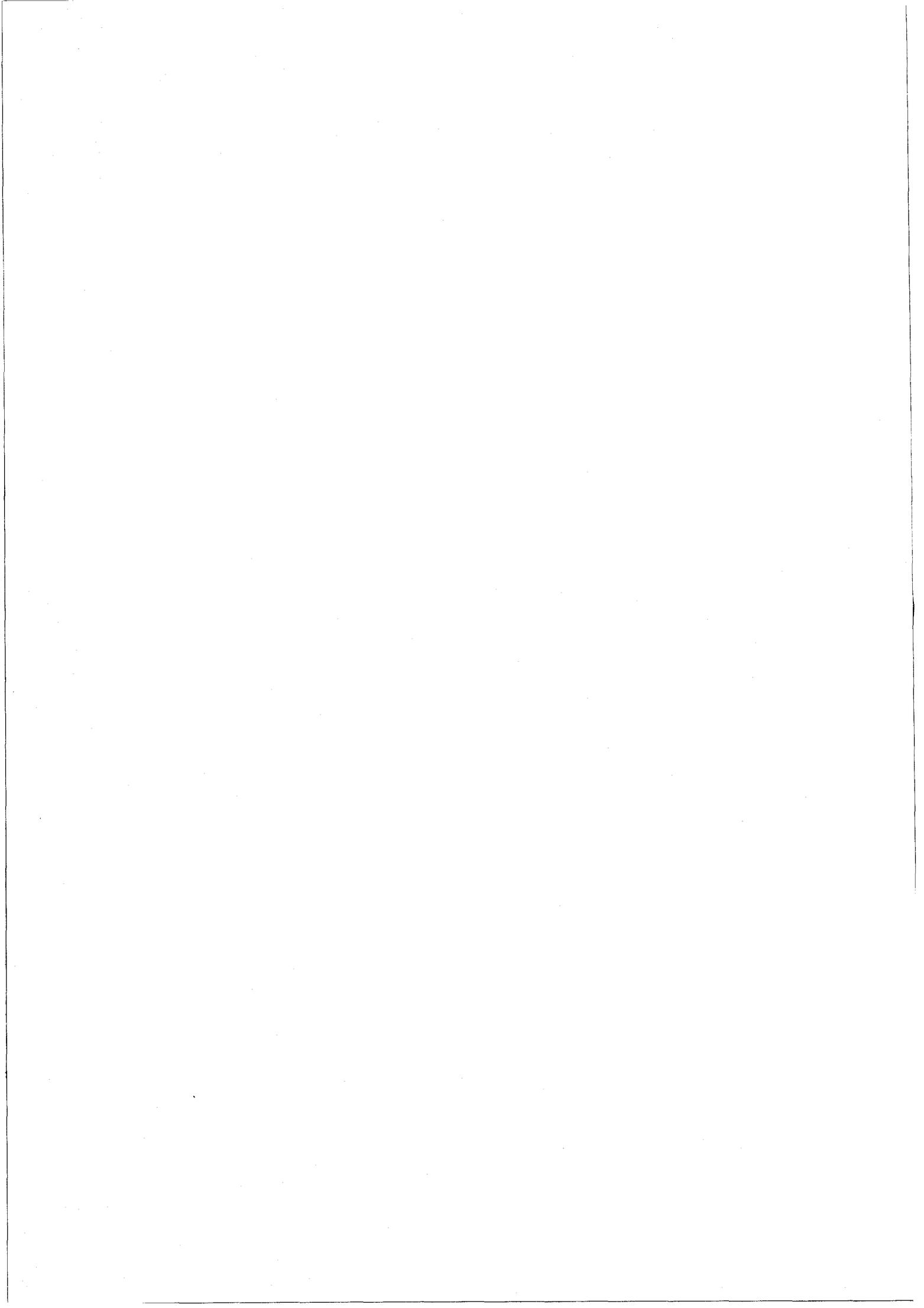


FIGURE 11 : Cliché de WEISSENBERG de TMAT CuBr réalisé à température ambiante en strate équatoriale.

3. Structures des phases H.T

de TMat ZnBr et

TMat Cu Br



Les structures cristallines des phases hautes températures de TMAT ZnBr et TMAT CuBr sont traitées parallèlement dans ce chapitre puisqu'elles ont en commun certains paramètres cristallographiques. Nous avons vu notamment qu'elles possédaient un réseau cristallin orthorhombique de groupe spatial Pnma et que, par conséquent, les atomes de chaque molécule de la maille élémentaire des deux composés seront déterminés par l'intermédiaire des mêmes éléments de symétrie.

A - COLLECTION DES INTENSITES DIFFRACTEES

La collecte des intensités diffractées par les cristaux des deux composés a été effectuée à température ambiante ($T = 293 (2) \text{ K}$) sur diffractomètre automatique quatre cercles PW 1100 Philips (Figure 12). Les deux composés présentant un coefficient d'absorption important, les cristaux furent choisis de plus petites dimensions possibles ($0,25 \times 0,20 \times 0,15$ et $0,20 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}$ respectivement pour TMAT ZnBr et TMAT CuBr). Ceux-ci sont ensuite centrés optiquement sur la tête goniométrique. Pour ces deux structures, la raie K_{α} du Molybdène a été utilisée ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Les paramètres des mailles et l'orientation des systèmes cristallins par rapport à un système de référence sont déterminés à l'aide d'une recherche automatique de 25 réflexions de Bragg. Ces réflexions de référence doivent être suffisamment intenses et bien réparties dans la sphère de diffraction. A partir de ces réflexions, les paramètres des mailles orthorhombiques de ces cristaux sont déterminés aisément. Leurs valeurs sont (\AA) :

TMAT ZnBr : $a = 12,681 (4)$; $b = 9,239 (3)$; $c = 16,025 (6)$

TMAT CuBr : $a = 12,600 (4)$; $b = 9,326 (2)$; $c = 15,825 (6)$

La méthode de balayage $\theta - 2\theta$, impliquant un mouvement du cristal et du compteur, a été utilisée pour la collecte des intensités. Le balayage a été effectué pour les deux composés jusqu'à $\theta = 26^{\circ}$ ($\sin \theta / \lambda = 0,62$) à la vitesse de $0,016^{\circ} \text{ s}^{-1}$ et pour une largeur de balayage de $1,2^{\circ}$ en θ . Le bruit de fond est mesuré avant et après chaque réflexion pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de

de la raie. Afin de s'assurer de la stabilité du faisceau et de prévenir un éventuel dérèglement du cristal, 3 raies tests (022 , $0\bar{2}2$, 104 et $1\bar{2}3$, 020 , 111 pour TMAT ZnBr et TMAT CuBr respectivement) sont mesurées toutes les heures. Aucune variation significative des intensités de celles-ci n'est observée au cours des enregistrements. D'autre part, les intensités de plusieurs raies intenses ont été enregistrées dans 4 positions équivalentes pour contrôler les effets de l'absorption.

Dans les conditions d'enregistrement précédemment décrites, les intensités de 2173 et 2468 réflexions avec $0 < h < 15$, $0 < k < 12$ et $0 < l < 19$ ont été respectivement mesurées pour les composés TMAT ZnBr et TMAT CuBr.

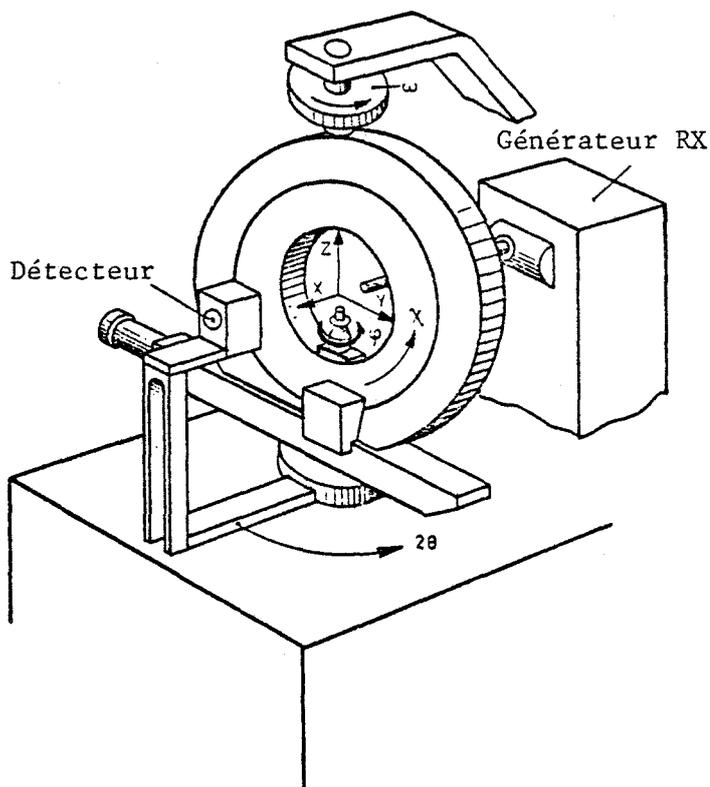


FIGURE 12 : Diffractomètre 4 cercles du PW 1100 Philips.

B - CORRECTIONS APORTEES AUX INTENSITES

1. FACTEUR DE LORENTZ-POLARISATION

Ce facteur est formé de deux termes : le facteur de Lorentz $L(h,k,\ell)$ et le facteur de polarisation $P(h,k,\ell)$.

Ces deux facteurs sont étroitement liés à la méthode d'enregistrement des intensités diffractées. Nous allons nous limiter à la définition de ces facteurs dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire pour un enregistrement effectué au diffractomètre automatique.

Si $k_{//}$ et k_{\perp} sont les proportions de l'intensité des composantes contenues dans le plan de diffusion et perpendiculaire à ce plan pour le faisceau incident, l'effet de polarisation dû à la réflexion sur le cristal implique une intensité proportionnelle à $k_{//} \cos^2 2\theta$ pour la composante dans le plan de diffusion et à k_{\perp} pour la composante perpendiculaire, où θ est l'angle de Bragg (GUINIER, 1964). Le faisceau incident est lui-même rendu monochromatique par la réflexion (002) d'une lame de graphite pyrolitique. Dans le cas particulier du diffractomètre automatique Philips, les plans de réflexion du monochromateur et du cristal sont perpendiculaires. On obtient donc, au niveau du cristal :

$$k_{//} = \frac{1}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad ; \quad k_{\perp} = \frac{\cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

où α est l'angle de réflexion du faisceau incident avec la lame de graphite.

Le facteur de polarisation peut donc s'écrire sous la forme :

$$P(h,k,\ell) = \frac{Q + \cos^2 2\theta}{1 + Q}$$

avec $Q = \cos^2 2\alpha$

Le facteur de Lorentz est simplement donné par :

$$L(h,k,\ell) = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

Les corrections du facteur Lorentz-polarisation ont été effectuées sur l'ordinateur IRIS 80 de l'Université de Lille I par le programme DECOCF. Celui-ci calcule les facteurs de structure observés à partir des intensités enregistrées sur bande magnétique. Le module au carré du facteur de structure observé est en effet proportionnel au produit de l'intensité par le facteur $(LP)^{-1}$ donné par l'expression :

$$(LP)^{-1} = \frac{(1+Q) \sin 2\theta}{Q + \cos^2 2\theta}$$

2. ABSORPTION

Le coefficient d'absorption linéaire μ est défini par la relation :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i n_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \frac{M_i}{M}$$

ρ est la densité du composé

M la masse moléculaire

M_i la masse de l'atome i

n_i le nombre d'atomes de l'espèce i.

Les quantités $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ sont données dans le volume IV des Tables Internationales de Cristallographie (1974).

Par ailleurs, la densité ρ est calculée comme suit :

$$\rho = \frac{ZM}{NV}$$

V est le volume de la maille

Z représente le nombre de molécules par maille. Par analogie avec les isomorphes chlorés, Z a été pris égal à 4. Ceci nous a permis d'obtenir les densités suivantes :

$$\rho(\text{TMAT ZnBr}) = 1,887 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{TMAT CuBr}) = 1,898 \text{ g cm}^{-3}$$

Nous en déduisons immédiatement les coefficients d'absorption linéaire

$$\mu(\text{TMAT ZnBr}) = 104 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu(\text{TMAT CuBr}) = 103 \text{ cm}^{-1}$$

Ces coefficients d'absorption importants doivent impliquer une correction adéquate des intensités. Cependant, pour TMAT ZnBr, l'enregistrement de 5 raies intenses dans 4 positions équivalentes fait apparaître une dispersion sur les facteurs de structure inférieure à 2 % (Tableau V). Ceci entraîne que les corrections d'absorption seraient pratiquement identiques pour toutes les réflexions et que de ce fait, elles pourraient être englobées dans le facteur d'échelle introduit dans les affinements. Nous avons donc négligé cet effet d'absorption et par conséquent aucune correction n'a été effectuée sur le composé TMAT ZnBr.

Par contre, les intensités de TMAT CuBr ont subi ces corrections par le programme ABSORB (TEMPLETON et PEMPLETON, 1973). Pour ce faire, il a été nécessaire d'indiquer les différentes faces du cristal et de mesurer la distance de chacune des faces avec l'origine constituée par le zéro de l'échelle réticulaire du diffractomètre automatique. Les résultats obtenus sont satisfaisants puisque la dispersion entre les facteurs de structure observés des raies équivalentes est moins importante après les corrections (Tableau VI).

C - FACTEUR DE STRUCTURE

1. DEFINITION

Le facteur de structure est défini de la manière suivante :

$$F(\vec{X}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i \vec{X} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{III-1})$$

V est le volume de la maille

$\rho(\vec{r})$ représente la densité électronique au point M du cristal repéré par \vec{r}

\vec{X} est un vecteur du réseau réciproque.

On montre qu'il peut se mettre sous la forme :

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j(\vec{X}) w_j(\vec{X}) e^{i \vec{X} \cdot \vec{r}_j}$$

1	1	1	583,54	
$\bar{1}$	1	1	600,94	1,92 %
1	$\bar{1}$	1	615,90	
1	1	$\bar{1}$	614,94	
6	2	0	232,40	
$\bar{6}$	2	0	232,38	0,87 %
6	$\bar{2}$	0	227,88	
2	3	0	156,21	
$\bar{2}$	3	0	157,65	0,38 %
2	$\bar{3}$	0	156,44	
5	4	2	150,51	
$\bar{5}$	4	2	153,64	1,27 %
5	$\bar{4}$	2	153,11	
5	4	$\bar{2}$	157,58	
2	2	6	217,48	
$\bar{2}$	2	6	216,48	1,61 %
2	$\bar{2}$	6	215,85	
2	2	$\bar{6}$	225,79	

TABLEAU V : Dispersions enregistrées sur les facteurs de structure de raies équivalentes du composé TMAT ZnBr.

h k l	F _{obs} non corrigés	F _{obs} corrigés
2 2 2	120,88	227,15
$\bar{2}$ 2 2	104,27	226,45
2 $\bar{2}$ 2	103,18	227,80
2 2 $\bar{2}$	116,54	239,78
	6,74%	2,06%
2 1 1	61,38	117,37
$\bar{2}$ 1 1	54,07	115,19
2 $\bar{1}$ 1	61,21	114,50
2 1 $\bar{1}$	59,68	122,52
	4,24%	2,18%
2 2 1	140,78	270,09
$\bar{2}$ 2 1	120,62	256,00
2 $\bar{2}$ 1	126,32	266,57
2 2 $\bar{1}$	139,18	284,82
	6,27%	3,00%
5 3 1	48,21	94,48
$\bar{5}$ 3 1	45,02	95,69
5 $\bar{3}$ 1	47,71	96,16
5 3 $\bar{1}$	48,54	97,31
	2,48%	0,86%
4 4 1	56,70	109,86
$\bar{4}$ 4 1	51,21	106,53
4 $\bar{4}$ 1	55,98	105,36
4 4 $\bar{1}$	56,73	113,58
	3,58%	2,65%

TABEAU VI : Dispersions des facteurs de structure observés de raies équivalentes avant et après les corrections d'absorption de TMat CuBr.

où la sommation est effectuée sur tous les atomes de la maille élémentaire.

\vec{r}_j marque la position de l'atome j dans la maille, $f_j(\vec{X})$ est le facteur de diffusion atomique et $w_j(\vec{X})$ représente le facteur d'agitation thermique.

Puisque $\vec{X} = (h, k, l)$ et $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ pratiquement le facteur de structure s'écrit :

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j(\vec{X}) w_j(\vec{X}) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

où $F(h, k, l) = A(h, k, l) + iB(h, k, l) = |F(h, k, l)| \exp i\varphi(h, k, l)$

Il faut noter que lorsque la maille comporte un centre de symétrie, la partie imaginaire du facteur de structure $B(h, k, l)$ est nulle et la phase φ vaut 0 ou π .

2. FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE

Un cristal réel présente à la température T , un désordre dû à l'agitation thermique des atomes. On montre que les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre dans la maille ont pour effet de réduire le facteur de diffusion atomique. Ce facteur, dans le cas de vibrations isotropes, peut s'écrire :

$$w_j(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 u_{Kj}^{-2} X^2) \quad (\text{III-2})$$

où u_{Kj}^{-2} est l'amplitude quadratique moyenne de l'atome j de la molécule K .

Dans un potentiel harmonique anisotrope, les vibrations des atomes peuvent s'exprimer par l'intermédiaire d'un tenseur symétrique U tel que :

$$u_{Kj}^{-2} = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^{Kj} l_i l_k \quad (\text{III-3})$$

où l_i et l_k sont les composantes d'un vecteur unitaire \vec{l} dans un repère orthogonal dont dépend le tenseur U .

Le facteur de température anisotrope de l'atome j du groupement K prend alors la forme suivante :

$$w_{Kj}(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^{Kj} X_i X_k)$$

La surface définie dans ce cas est un ellipsoïde. La diagonalisation de la matrice (U) permet d'obtenir les axes principaux de l'ellipsoïde ainsi que les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes selon ceux-ci. Il faut noter que les éléments U_{ik}^{Kj} ont la symétrie du site de l'atome j.

3. ANALYSE PAR GROUPES RIGIDES. TENSEUR T.L.S.

Nous avons vu (III-2) que le facteur de température pouvait s'écrire sous la forme :

$$w_{Kj}(\vec{X}) = \exp - B_{Kj}(\vec{X})$$

$B_{Kj}(\vec{X})$ est le facteur de Debye-Waller de l'atome j pour la molécule K. Si les groupements $ZnBr_4$, $CuBr_4$ et NC_4 de TMAT Zn et TMAT Cu sont considérés comme rigides, l'amplitude quadratique moyenne de l'agitation thermique peut s'exprimer en termes de déplacements quadratiques de translation et de rotation et d'un couplage translation-rotation du bloc rigide (SCHOMAKER et TRUEBLOOD, 1968). Les tenseurs associés à ces grandeurs sont ainsi définis pour le groupement M :

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta}^M &= \overline{u_\alpha^M u_\beta^M} \\ L_{\alpha\beta}^M &= \overline{\theta_\alpha^M \theta_\beta^M} \\ S_{\alpha\beta}^M &= \overline{u_\alpha^M \theta_\beta^M} \end{aligned}$$

Le tenseur T.L.S. prendra alors la forme compacte suivante :

$$\tau^M = \begin{pmatrix} T^M & S^M \\ S^M & L^M \end{pmatrix}$$

Il est à noter que les termes T^M , L^M et S^M doivent vérifier la symétrie du site moléculaire.

On peut montrer que l'amplitude quadratique moyenne de l'agitation thermique peut s'écrire (LEFEBVRE, 1971)

$$\overline{u_{Mj}^2} = P^{Mj} \tau^M \tilde{P}^{Mj}$$

La quantité P^{Mj} est définie par la forme matricielle

$$P^{Mj} = \begin{pmatrix} \ell & \\ & A^{Mj} \\ & & \ell \end{pmatrix}$$

$$\vec{\ell} = \frac{\vec{X}}{|\vec{X}|} \text{ est un vecteur unitaire}$$

$$A_{\alpha\beta}^{Mj} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_Y^{Mj}$$

où $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur antisymétrique de Levi-Civita

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} &= 1 \text{ pour une permutation paire de } 1 \ 2 \ 3 \\ &= -1 \text{ pour une permutation impaire de } 1 \ 2 \ 3 \\ &= 0 \text{ si deux indices sont égaux} \end{aligned}$$

et R^{Mj} marque la position de l'atome j par rapport au centre de gravité du groupement M .

Si nous développons $\overline{u_{Mj}^2}$, nous obtenons :

$$P^{Mj} \tau^M \tilde{P}^{Mj} = \ell (T^M + S^M \tilde{A}^{Mj} + A^{Mj} \tilde{S}^M + A^{Mj} L^M \tilde{A}^{Mj}) \overset{\sim}{\ell}$$

Les deux termes de translation-rotation $\ell S^M \tilde{A}^{Mj} \overset{\sim}{\ell}$ et $\ell A^{Mj} \tilde{S}^M \overset{\sim}{\ell}$ étant égaux, on obtient immédiatement l'expression du facteur de Debye-Waller :

$$B_{\alpha\beta}^{Mj}(\vec{X}) = 2\pi^2 X^2 \ell (T^M + 2 S^M \tilde{A}^{Mj} + A^{Mj} L^M \tilde{A}^{Mj}) \ell$$

On peut déduire de (III-3) la relation directe avec les facteurs d'agitation thermique anisotropes U^{Mj}

$$U_{\alpha\beta}^{Mj} = T_{\alpha\beta}^M + 2S_{\alpha\gamma}^M \tilde{A}_{\gamma\alpha}^{Mj} + A_{\alpha\gamma}^{Mj} L_{\gamma\delta}^M \tilde{A}_{\delta\beta}^{Mj}$$

D - AFFINEMENT DES DIFFERENTS PARAMETRES DE LA STRUCTURE

1. INTRODUCTION

Nous avons vu que nous disposons après les corrections du facteur Lorentz-polarisation et de l'absorption pour TMAT CuBr, des modules des facteurs de structure qualifiés d'observés et notés $|F_o(h,k,l)|$. Ils contiennent les effets de l'agitation thermique des atomes et sont exprimés dans une échelle arbitraire. La connaissance de la position des atomes et des facteurs de température U_{ik}^j permet d'atteindre les modules des facteurs de structure calculés, notés $|F_c(h,k,l)|$ et précédemment définis. Un facteur d'échelle k doit donc être introduit afin de remettre ces deux modules à la même échelle :

$$|F_o(h,k,l)| = k |F_c(h,k,l)|$$

Pour résoudre la structure, il faudra donc atteindre les valeurs $|F_c(h,k,l)|$ à partir des $|F_o(h,k,l)|$ connus.

Pour cela, il sera nécessaire de calculer ou d'affiner les différents paramètres qui interviennent dans l'expression du facteur de structure $|F_c|$. On peut noter que $|F_c(0,0,0)|$ est égal au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire.

2. CARACTERISATION DE L'AFFINEMENT

Les paramètres qui subiront les affinements seront de trois types :

- les coefficients d'échelle entre valeurs calculées et observées des facteurs de structure
- Les coordonnées de position des atomes dont les valeurs approchées sont connues (structures des différents composés isomorphes)
- Les facteurs de température qui seront introduits sous la forme isotrope ou anisotrope.

L'affinement utilisé est l'affinement par moindres carrés. Cet affinement consiste en la minimisation de la fonction M définie par l'expression suivante :

$$M = \sum_{i=1}^m w_i \left(|F_{O_i}| - k |F_{C_i}| \right)^2$$

La sommation est effectuée sur l'ensemble des facteurs de structure et w_i est un poids affecté à la réflexion i . La statistique montre que le meilleur poids est égal à l'inverse du carré de l'écart type du facteur de structure observé.

Le facteur de structure $|F_{C_i}|$ sera introduit dans l'affinement sous la forme :

$$|F_{C_i}| = \left\{ \left[\sum_j f_j a_j e^{-B_j} \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j a_j e^{-B_j} \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

Le coefficient a_j rend compte du taux d'occupation de l'atome j (cas des positions spéciales ou de désordre).

Par ailleurs, nous avons vu que dans le calcul du facteur de structure la sommation s'étendait à tous les atomes de la maille élémentaire. Cependant, il faut pouvoir exprimer cette somme à partir des seules coordonnées des atomes d'une unité asymétrique.

Si \vec{r}_j et $\vec{r}_{j,K}$ sont les vecteurs qui repèrent respectivement la position de l'atome j et une position équivalente du même atome j alors :

$$\vec{r}_{j,K} = \tilde{R} \vec{r}_j + \vec{t}$$

\tilde{R} est une matrice de rotation

\vec{t} est un vecteur de translation.

Le couple (\tilde{R}, \vec{t}) donné par les éléments de symétrie du groupe spatial permet de déterminer toutes les positions équivalentes $\vec{r}_{j,K}$. La même procédure est appliquée aux facteurs de température anisotropes.

Le facteur de structure calculé prend alors la forme définitive suivante :

$$|F_{c_i}| = \left| \sum_j f_j a_j \sum_K e^{-B_{j,K}} e^{i2\pi(hx_{j,K} + ky_{j,K} + lz_{j,K})} \right|$$

3. DENSITE ELECTRONIQUE

La densité électronique peut s'obtenir à partir de l'expression du facteur de structure (III-1) :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,\ell=-\infty}^{+\infty} F(h,k,\ell) e^{-i2\pi(hx+ky+\ell z)} \quad (\text{III-4})$$

où $F(h,k,\ell) = |F(h,k,\ell)| e^{i\varphi(h,k,\ell)}$ et V représente le volume de la maille élémentaire.

La densité électronique peut donc être déterminée en tout point de la maille. Des programmes de Fourier - différence recherchent les pics de densité maximum, localisent leur position et effectuent des projections dans un plan moyen. Le calcul des distances et des angles entre ces pics aide à reconnaître ceux-ci dans leur attribution aux différents atomes.

4. FACTEURS DE RELIABILITE

Après chaque cycle d'affinement, divers facteurs de reliabilité sont calculés afin de juger la progression de la convergence entre $|F_o|$ et $|F_c|$. Les principaux facteurs R et R_w sont définis de la manière suivante :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^m |F_{o_i}| - |F_{c_i}|}{\sum_{i=1}^m |F_{o_i}|}$$

$$R_w = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2}{\sum_{i=1}^m w_i |F_{O_i}|^2} \right\}^{1/2}$$

où les sommations sont effectuées sur les réflexions prises en compte dans l'affinement.

E - RESOLUTION DES STRUCTURES DES PHASES HAUTES TEMPERATURES DE TMAT ZnBr

ET TMAT CuBr

1. GROUPE SPATIAL

L'analyse de la collection des intensités diffractées a permis de constater les absences systématiques de raies dont les indices avaient la forme suivante :

- (h k 0) avec h impair
- (0 k l) avec (k+l) impair

Ces conditions d'extinction conduisent aux groupes spatiaux centrosymétrique Pnma et non-centrosymétrique Pn2₁a. Par analogie avec les composés isomorphes à TMAT CuBr, nous considérons d'abord le groupe spatial Pnma. Nous reviendrons par la suite à la résolution des structures avec le groupe Pn2₁a.

Le groupe spatial Pnma correspond à un réseau orthorhombique primitif dont les éléments de symétrie sont projetés Figure 13.

Il comprend 3 axes hélicoïdaux d'ordre 2, parallèles aux translations primitives de la maille, l'inversion et les plans, diagonal m_a^+ , miroir m_b^+ et axial suivant l'axe \vec{a} m_c^+ respectivement perpendiculaires aux directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Ces éléments de symétrie engendrent huit points équivalents. Si x, y, z sont les coordonnées exprimées en fraction de maille, les huit positions générales sont données par :

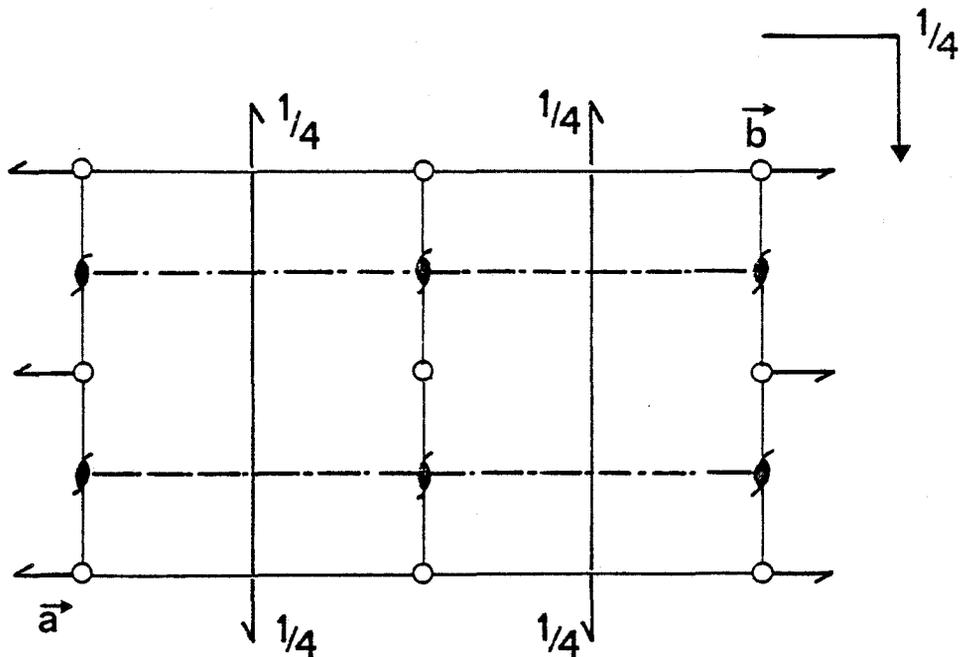


FIGURE 13 : Projection des éléments de symétrie du groupe spatial Pnma.

$$\begin{aligned}
 &x, y, z ; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z ; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z} ; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z ; \\
 &\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z ; x, \frac{1}{2} - y, z ; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z .
 \end{aligned}$$

Cependant, nous considérons des atomes en position spéciale \vec{m}_b ($y = \frac{1}{4}$). Ceci aura pour conséquence de réduire à quatre ces positions équivalentes qui définiront chacune une unité formulaire (Tableau ci-après).

Positions équivalentes	$x_{j,K}$	$y_{j,K}$	$z_{j,K}$
K = 1	x_j	1/4	z_j
K = 2	$\frac{1}{2} + x_j$	1/4	$\frac{1}{2} - z_j$
K = 3	\bar{x}_j	3/4	\bar{z}_j
K = 4	$\frac{1}{2} - x_j$	3/4	$\frac{1}{2} + z_j$

Positions équivalentes engendrées par le groupe spatial Pnma avec une position spéciale m_b^+ .

2. AFFINEMENT DES STRUCTURES

Les réflexions utilisées sont telles que $I > 3\sigma(I)$. Par ailleurs, (7 + 6) raies intenses et de petits angles θ susceptibles d'être affectées par l'extinction ayant été supprimées, nous avons respectivement disposé pour TMAT ZnBr et TMAT CuBr de 898 et 585 réflexions indépendantes. Une pondération unité a été associée à chacune de celles-ci.

Les paramètres de départ utilisés dans les affinements moindres carrés ont été ceux des isomorphes chlorés de TMAT ZnBr (WIESNER et al., 1967) et TMAT CuBr (CLAY et al., 1975).

Dans un premier temps, seuls les positions et les facteurs de température isotropes des atomes lourds sont introduits. Plusieurs cycles d'affinement sur ces paramètres et le facteur d'échelle donneront les facteurs de reliabilité suivants : $R = 0,186$ pour TMAT ZnBr et $0,194$ pour TMAT CuBr avec le groupe spatial centrosymétrique Pnma.

A ce stade, nous avons localisé les atomes de carbone et d'azote par un calcul de densité électronique résiduelle appelé "série de Fourier différence" du fait de l'introduction de $(F_o - F_c)$ au lieu de $F(h,k,l)$ dans l'expression (III-4).

L'affinement des positions et des facteurs de température isotropes de tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène réduisit l'index R à 0,172 et 0,176 respectivement pour TMAT ZnBr et TMAT CuBr.

Enfin, l'introduction de facteurs de température anisotropes pour tous les atomes fit descendre le facteur d'accord R jusqu'aux valeurs 0,059 pour TMAT ZnBr et 0,060 pour TMAT CuBr. Dans le même temps, le facteur de reliabilité pondéré R_w prenait la valeur 0,063 pour les deux composés.

Lors des derniers cycles d'affinement, les variations des paramètres atomiques étaient inférieures à 0,2 fois leur écart-type, confirmant ainsi la bonne qualité de la convergence.

Un calcul de densité électronique dans les cycles finals mit en évidence des pics maximum de $0,75 \text{ eA}^{-3}$ pour TMAT ZnBr et $0,92 \text{ eA}^{-3}$ pour TMAT CuBr. La relative importance du pic pour le composé au cuivre sera discuté ultérieurement.

Par ailleurs, des essais ont été effectués avec le groupe spatial non-centrosymétrique $Pn2_1a$. Les valeurs finales des paramètres issues des affinements avec le groupe spatial $Pnma$ ont servi de point de départ pour de nouveaux cycles avec $Pn2_1a$. En dépit du nombre plus important de paramètres, les facteurs de reliabilité R des deux composés prirent approximativement les valeurs précédemment obtenues avec le groupe spatial $Pnma$. De plus, les facteurs de température augmentaient anormalement.

On peut conclure de ces états de fait que c'est le groupe spatial $Pnma$ qui s'accorde le mieux avec la description des structures hautes températures de TMAT ZnBr et TMAT CuBr.

Les atomes de carbone et d'azote apparaissant déjà comme des termes correctifs par rapport aux atomes lourds de zinc, de cuivre et de brome, il n'est pas étonnant qu'il ne soit pas possible de localiser les atomes d'hydrogène à l'aide des séries de "Fourier-différence" pour de tels composés.

Les facteurs de diffusion et les termes correctifs de la diffusion anormale des atomes de cuivre et de zinc pour la raie K_{α} du molybdène sont donnés dans les tables internationales de cristallographie (International Tables for X-Ray Crystallography, 1974).

Les calculs des différents affinements, la détermination des distances et des angles ainsi que les séries de "Fourier différence" ont été réalisés pour les deux structures sur ordinateur MINI 6 par le programme SHELX 76 (SHELDRICK, 1976).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les positions atomiques, les distances et les angles intramoléculaires ainsi que les facteurs de température anisotropes des deux composés sont respectivement reportés dans les tableaux VII, VIII, IX, X et XI. Les structures hautes températures de TMAT ZnBr et TMAT CuBr sont illustrées figures 14 et 15 par les dessins des mailles élémentaires réalisés avec le programme ORTEP (JOHNSON, 1976) par l'intermédiaire d'une table traçante BENSON. Ceux-ci permettent notamment de visualiser l'importance de l'agitation thermique de chaque atome. Le groupe spatial Pnma avec $Z = 4$ entraîne qu'il y a un seul groupement $[B Br_4]^{2-}$ ($B = Zn$ ou Cu) et deux groupements $[N(CH_3)_4]^+$ indépendants. Ils sont situés dans le plan miroir perpendiculaire à la direction $[0 1 0]$ à $y = \frac{1}{4}$.

La caractéristique la plus remarquable mise en évidence par les résolutions des structures est l'importance inhabituelle des facteurs de température. Ce fait a déjà été observé dans les composés chlorés TMATBCl avec $B = Co, Ni, Zn$ (WIESNER et al., 1967) et $B = Cu$ (CLAY et al., 1975). Ainsi le déplacement moyen des atomes de brome est de l'ordre de 0,35 Å. Pour les atomes de carbone de l'ion $[N(CH_3)_4]^+$, cette valeur est égale à environ 0,5 Å avec des facteurs de température anisotropes U_{ik}^j très importants (jusqu'à 0,55 Å² pour le paramètre U_{22} de l'atome C(13) de TMAT ZnBr).

Une analyse par blocs rigides (SCHOMAKER et TRUEBLOOD, 1968) a été effectuée en utilisant les valeurs des U_{ik} issues des affinements réalisés par SHELX 76. Les résultats obtenus pour les tenseurs T.L.S. des tétraèdres lourds sont reportés dans le tableau XII. La confrontation

des ($U_{\text{affin}}^{\circ} - U_{\text{TLS}}^{\text{c}}$) moyen avec l'écart-type des U° issus de l'affinement permet de confirmer la validité de l'hypothèse que les groupes sont rigides pour les deux composés (Tableau XII).

Pour TMAT ZnBr et TMAT CuBr, le tenseur des vibrations de translation T est presque isotrope : seule la valeur T_{11} de TMAT ZnBr est un peu plus faible que celles de T_{22} et T_{33} . Par contre, le tenseur des librations L présente une anisotropie importante : la valeur L_{11} est pratiquement double des valeurs L_{22} et L_{33} pour les deux composés. En ce qui concerne les ions $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, nous avons vu que les atomes de carbone montraient des paramètres thermiques très importants. Les résultats obtenus pour les tétraèdres lourds suggèrent pour ces ions soit des vibrations thermiques de rotation de grande amplitude soit un désordre d'orientation.

Lorsque les longueurs des liaisons sont corrigées de l'agitation thermique, les valeurs moyennes des distances interatomiques Cu-Br et Zn-Br deviennent respectivement égales à 2,426 et 2,447 Å (Tableau VIII). Les tétraèdres $[\text{B Br}_4]^{2-}$ apparaissent sous la forme de tétraèdres aplatis. Pour TMAT ZnBr, les angles du tétraèdre sont compris entre 108,6 et 112,2°. Cette petite déformation peut être attribuée à un simple effet de champ cristallin. Par contre, on constate que pour TMAT CuBr les angles du tétraèdre $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ s'étendent de 102,0 à 126,6° et dans ce cas il s'agit d'une déformation par effet JAHN-TELLER.

Lorsque la configuration atomique présente une symétrie suffisamment élevée, la dégénérescence de l'état fondamental des orbitales est généralement importante. L'effet du champ cristallin n'est alors plus suffisant pour diminuer le degré de celle-ci. Cependant, les atomes auront tendance à déplacer leur position d'équilibre afin de constituer une configuration de plus basse symétrie (Théorème de JAHN-TELLER). Cet abaissement de symétrie aura pour effet de lever la dégénérescence et par la même d'assurer une plus grande stabilité au cristal. On peut noter cependant que, si le nombre d'électrons de l'ion est impair, le niveau fondamental de l'orbital restera deux fois dégénéré (Théorème de KRAMER).

Ainsi l'ion $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ présente un état fondamental fortement dégénéré dans une symétrie cubique et MIYAHARA a observé une déformation de CuFe_2O_4 qui impliquait pour celui-ci une transformation vers une structure quadratique, de plus basse symétrie (MIYAHARA S. , 1959).

En ce qui concerne la famille des composés A_2BX_4 , une déformation par effet JAHN-TELLER a été enregistrée dans le composé TMAT CuCl (CLAY et al., 1975) pour lequel les angles du tétraèdre $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ variaient de 100,8 à 132,1°.

Pour revenir à TMAT CuBr , si l'on considère les distances Cu-Br et les angles Br-Cu-Br précédemment mentionnés, les distances de contact Br-Br apparaissent être de l'ordre de 3,78 Å pour les plus petits angles et de 4,30 Å pour les plus importants. On peut remarquer que la plus petite de ces distances correspond juste à deux fois le rayon de Van der Waals de l'atome de brome (1,89 Å ; SCOTT et SHERAGA, 1965).

Nous avons vu en II-2-2 que le paramètre cristallin b était plus important pour le composé TMAT CuBr bien que le volume de la maille élémentaire soit plus petit. Ceci est en fait une conséquence directe de l'effet JAHN-TELLER : l'angle $\text{Br}(2)\text{-Cu-Br}'(2)$ où les atomes sont essentiellement le long de \vec{b} est beaucoup plus important ($\sim 125^\circ$) que pour $\text{Br}(2)\text{-Zn-Br}'(2)$ ($\sim 110^\circ$), ce qui conduit à une distance $\text{Br}(2)\text{-Br}'(2)$ de 4,27 Å pour TMAT CuBr alors que cette même distance n'est que de 4,01 Å pour TMAT ZnBr . De plus, nous avons fait mention de l'existence de pics de densité électronique importants lors de la série de "Fourier différence" finale pour le composé TMAT CuBr . Les deux pics les plus intenses (0,92 et 0,59 e Å⁻³) sont précisément situés dans le plan $\text{Br}(2)\text{-Cu-Br}'(2)$ alors que le "trou" le plus profond (-0,52 e Å⁻³) est dans le plan $\text{Br}(1)\text{-Cu-Br}(3)$. On peut suggérer que l'existence de ces pics et de ce "trou" est liée à la distorsion électronique résultante de l'effet JAHN-TELLER et à l'approximation due à l'introduction des facteurs de diffusion de l'atome libre de cuivre.

Pour les tétraèdres $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, les angles C-N-C sont compris entre 104 et 115° avec une barre d'erreur de l'ordre de 3° ne permettant pas de conclure avec certitude à une déformation. Les longueurs des

liaisons C-N non corrigées de l'agitation thermique varient de 1,38 à 1,51 Å alors que les valeurs corrigées s'étendent de 1,62 à 1,77 Å. On peut noter que les valeurs moyennes des liaisons C-N non corrigées (1,45 et 1,44 Å pour TMAT CuBr et TMAT ZnBr respectivement) sont comparables aux valeurs moyennes de liaisons C-N observées dans les composés isomorphes (voir KAMENAR et NAGL, 1976).

Par contre, il semble que les valeurs corrigées des liaisons C-N soient trop importantes : la valeur corrigée moyenne de TMAT Cd I est par exemple égale à 1,53 Å (KALLEL et al., 1981). Ce fait est certainement dû aux termes du tenseur d'agitation thermique de rotation anormalement élevés dont la cause pourrait être l'existence d'un désordre sur les ions $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$.

TABEAU VII : Coordonnées réduites et facteurs de température équivalents U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) des composés TMAT ZnBr et TMAT CuBr avec les écarts-type entre parenthèses. L'atome M représente l'atome de cuivre ou de zinc.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \text{ Trace } U.$$

Atomes	TMAT CuBr				TMAT ZnBr			
	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
M	0,2377 (3)	1/4	0,4072 (2)	72 (2)	0,2491 (2)	1/4	0,4081 (1)	56 (1)
Br(1)	0,0532 (3)	1/4	0,3804 (3)	124 (4)	0,0605 (2)	1/4	0,4034 (2)	95 (2)
Br(2)	0,2903 (2)	0,0272 (3)	0,3503 (2)	146 (3)	0,3128 (2)	0,0375 (2)	0,3384 (1)	114 (2)
Br(3)	0,3208 (3)	1/4	0,5413 (2)	135 (4)	0,3148 (3)	1/4	0,5479 (2)	120 (3)
N(1)	0,139 (2)	1/4	0,099 (2)	102 (21)	0,152 (1)	1/4	0,098 (1)	78 (12)
C(11)	0,250 (3)	1/4	0,108 (4)	229 (53)	0,261 (2)	1/4	0,099 (3)	240 (39)
C(12)	0,094 (3)	0,124 (3)	0,141 (3)	232 (38)	0,112 (3)	0,124 (4)	0,145 (2)	279 (38)
C(13)	0,115 (4)	1/4	0,007 (3)	229 (53)	0,104 (3)	1/4	0,016 (2)	266 (38)
N(2)	0,003 (2)	1/4	0,670 (2)	84 (18)	-0,017 (1)	1/4	0,671 (1)	67 (11)
C(21)	-0,062 (4)	1/4	0,750 (3)	183 (40)	-0,058 (3)	1/4	0,757 (2)	153 (28)
C(22)	0,069 (3)	0,127 (3)	0,662 (2)	228 (35)	0,046 (3)	0,127 (3)	0,657 (2)	243 (29)
C(23)	-0,069 (4)	1/4	0,601 (3)	243 (55)	-0,097 (3)	1/4	0,607 (2)	223 (39)

ATOMES	TMAT CuBr		TMAT ZnBr	
	non corrigée	corrigée	non corrigée	corrigée
M - Br(1)	2,364 (5)	2,426	2,393 (3)	2,445
M - Br(2)	2,360 (3)	2,423	2,398 (2)	2,452
M - Br(3)	2,366 (5)	2,430	2,390 (3)	2,443
N(1) - C(11)	1,42 (4)	1,62	1,38 (3)	1,66
N(1) - C(12)	1,46 (3)	1,68	1,48 (3)	1,77
N(1) - C(13)	1,49 (4)	1,71	1,46 (3)	1,75
N(2) - C(21)	1,51 (4)	1,74	1,47 (3)	1,73
N(2) - C(22)	1,42 (3)	1,63	1,41 (2)	1,65
N(2) - C(23)	1,42 (5)	1,64	1,44 (3)	1,69
Br(1) - Br(2)	3,670 (4)	3,768	3,896 (3)	3,981
Br(1) - Br(3)	4,226 (5)	4,338	3,969 (5)	4,057
Br(2) - Br(3)	3,689 (4)	3,787	3,889 (3)	3,974
Br(2) - Br'(2)	4,155 (4)	4,267	3,926 (3)	4,013

TABLEAU VIII : Distances intramoléculaires (Å) corrigées et non corrigées de l'agitation thermique. L'atome primé est le symétrique par rapport au plan $m\bar{6} \rightarrow \bar{a} y = \frac{1}{4}$ de l'atome non primé correspondant. L'atome M représente l'atome de cuivre ou de zinc.

Atomes	TMAT CuBr	TMAT ZnBr
Br(1) - M - Br(2)	102,0 (1)	108,8 (1)
Br(1) - M - Br(3)	126,6 (2)	112,2 (1)
Br(2) - M - Br(3)	102,6 (1)	108,6 (1)
Br(2) - M - Br'(2)	123,4 (2)	109,9 (1)
C(11) - N(1) - C(12)	109 (2)	110 (2)
C(11) - N(1) - C(13)	107 (4)	115 (3)
C(12) - N(1) - C(13)	112 (2)	109 (2)
C(12) - N(1) - C'(12)	107 (4)	104 (4)
C(21) - N(2) - C(22)	113 (2)	110 (2)
C(21) - N(2) - C(23)	107 (3)	114 (3)
C(22) - N(2) - C(23)	107 (3)	107 (2)
C(22) - N(2) - C'(22)	108 (3)	108 (3)

TABLEAU IX : Angles intramoléculaires ($^{\circ}$). Les atomes primés sont les symétriques par rapport au plan $m_b \rightarrow \tilde{a} y = \frac{1}{4}$ des atomes non primés correspondants.

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn	50 (1)	63 (1)	55 (1)	-	2 (1)	-
Br(1)	48 (1)	129 (2)	108 (2)	-	6 (2)	-
Br(2)	103 (1)	98 (1)	140 (2)	-44 (1)	10 (1)	27 (1)
Br(3)	104 (2)	197 (4)	59 (2)	-	-18 (2)	-
N(1)	71 (12)	88 (13)	75 (12)	-	23 (11)	-
C(11)	23 (13)	459 (64)	238 (40)	-	31 (22)	-
C(12)	179 (28)	298 (41)	361 (44)	191 (36)	1 (29)	-56 (28)
C(13)	152 (34)	555 (77)	90 (24)	-	-67 (24)	-
N(2)	66 (11)	71 (11)	64 (11)	-	15 (10)	-
C(21)	226 (37)	156 (28)	78 (18)	-	66 (22)	-
C(22)	358 (38)	221 (28)	151 (21)	71 (21)	103 (24)	225 (28)
C(23)	78 (22)	456 (66)	134 (29)	-	-39 (22)	-

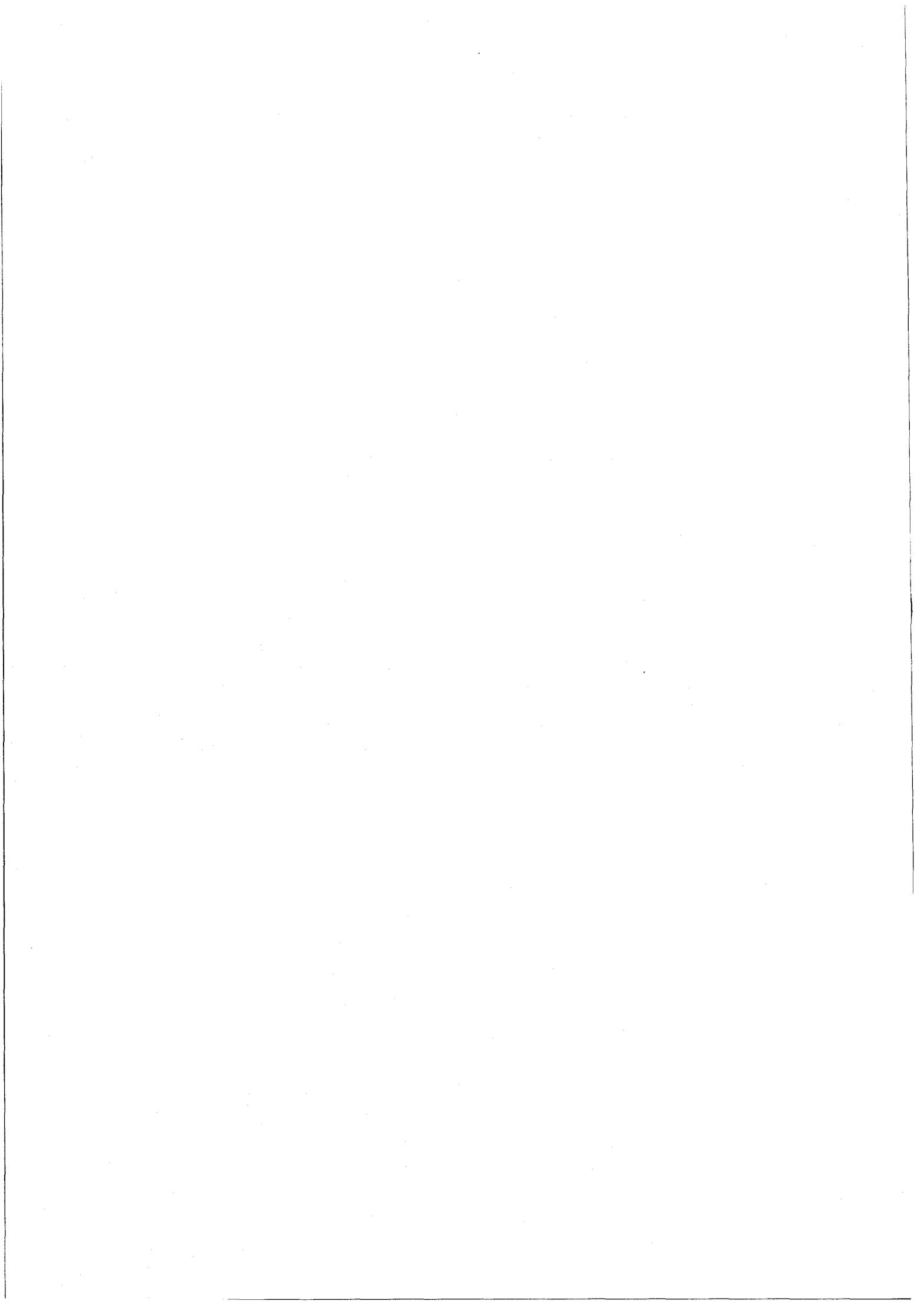
TABLEAU X : Facteurs de température anisotropes de TMAP ZnBr₂ ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₃₁	U ₁₂
Cu	68 (2)	75 (2)	73 (2)	-	3 (2)	-
Br(1)	62 (2)	168 (4)	142 (4)	-	-1 (2)	-
Br(2)	134 (2)	101 (2)	204 (3)	-44 (2)	-18 (2)	24 (2)
Br(3)	130 (3)	194 (5)	81 (2)	-	-21 (2)	-
N(1)	67 (16)	128 (24)	112 (23)	-	8 (17)	-
C(11)	86 (31)	279 (61)	322 (66)	-	-44 (38)	-
C(12)	222 (35)	158 (30)	317 (47)	104 (31)	23 (36)	-76 (28)
C(13)	201 (49)	368 (75)	119 (36)	-	-69 (36)	-
N(2)	60 (15)	83 (18)	109 (21)	-	-8 (16)	-
C(21)	237 (48)	192 (41)	121 (29)	-	101 (35)	-
C(22)	243 (35)	167 (30)	273 (40)	105 (28)	115 (32)	117 (30)
C(23)	136 (38)	430 (82)	162 (44)	-	-52 (36)	-

TABLEAU XI : Facteurs de température anisotropes de TMat CuBr ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)

	$[\text{CuBr}_4]^{2-}$	$[\text{ZnBr}_4]^{2-}$
$T(\text{Å}^2 \times 10^4)$	653 (34) 0 765 (37) 0 768 (44)	474 (10) 0 636 (12) 0 537 (12)
$L(\text{rad}^2 \times 10^4)$	272 (10) 0 64 (18) 114 (18) 0 150 (11)	215 (3) 0 -8 (7) 88 (5) 0 136 (5)
$S(\text{Å rad} \times 10^4)$	0 -45 (19) 0 7 (15) 0 -44 (16) 0	0 -16 (6) 0 5 (5) 0 29 (5) 0
R.m.s. $(U - U^C)$ $(\text{Å}^2 \times 10^4)$	55	17
E.s.d. U_{ik} $(\text{Å}^2 \times 10^4)$	57	17

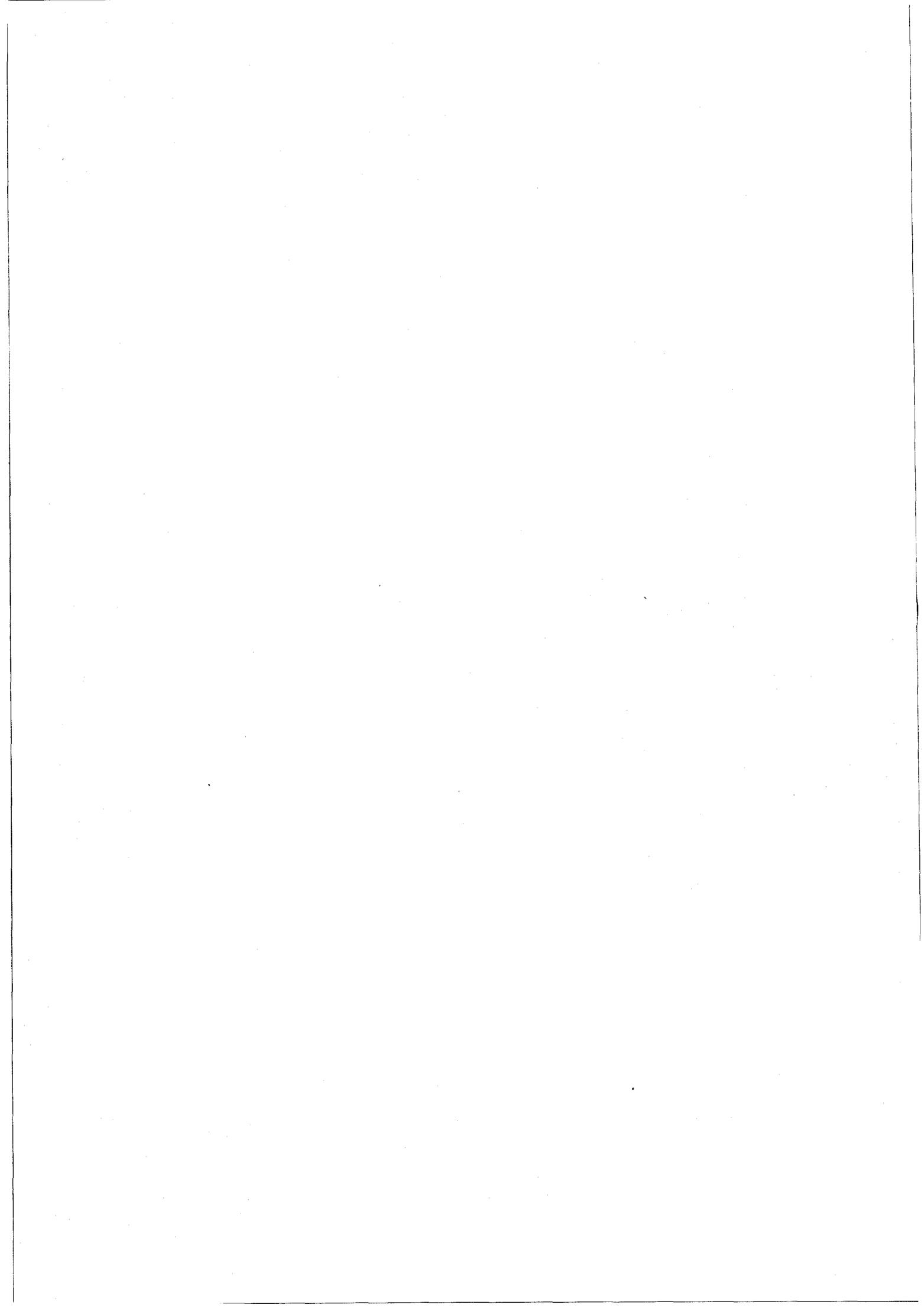
TABLEAU XVII : Paramètres de vibration des tétraèdres lourds considérés en blocs rigides.



4. Structure de la phase B.T

de TMAT Zn Br

désordre de la phase H.T



Nous avons vu dans la première partie de ce mémoire que le composé TMAT ZnBr ne présentait qu'une seule transition de phases du second ordre à $T_c = 286$ K. Il nous a donc semblé nécessaire d'entreprendre la résolution de la structure de la phase basse température de ce composé afin de mieux cerner le mécanisme induit par cette unique transition.

A - CARACTERISATION DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE - ENREGISTREMENT
DES INTENSITES

1. RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS

L'évolution des paramètres de maille avec la température a mis en évidence un comportement de type ordre-désordre au passage de la transition de phases (II-A-1-2). Nous avons constaté d'autre part l'absence de raies de surstructure impliquant que le volume de la maille élémentaire pour les phases haute et basse température est le même (II-B-1).

Des expériences de résonance quadrupolaire nucléaire (NQR) ont été menées par PERRET et al. (1983) afin de déterminer les changements de symétrie qui interviennent lors du passage de la transition à T_c . Celles-ci ont mis en évidence 4 sites chimiquement différents pour l'atome de brome dans la phase basse température au lieu des 3 observés en phase haute température. Ce fait ne peut s'expliquer que par la destruction du plan miroir m_b lors du franchissement de la transition. Cette transition de phases du second ordre impliquant des relations de type groupe-sous-groupe entre les groupes spatiaux des deux phases, les quatre sous-groupes de $Pnma$ suivants, compte tenu de la perte du plan m , étaient permis :

$$P112_1/a ; P2_1/n11 ; P2_12_12_1 ; Pn2_1a.$$

En fait seuls les groupes spatiaux centro-symétriques $P112_1/a$ et $P2_1/n11$ apparaissent possibles puisque TMAT ZnBr n'est ni ferroélectrique

(GESI, 1982a), ni piezoélectrique (PERRET et al. 1983). La technique NQR ne pouvant distinguer les deux groupes possibles, le groupe spatial de cette phase n'était pas clairement déterminé.

2. COLLECTION DES INTENSITES DANS LA PHASE BASSE TEMPERATURE

La mesure des intensités des raies (h,k,ℓ) , (\bar{h},k,ℓ) , (h,\bar{k},ℓ) et $(h,k,\bar{\ell})$ met en évidence les relations suivantes :

$$I(h,k,\ell) = I(h,k,\bar{\ell}) \neq I(\bar{h},k,\ell) = I(h,\bar{k},\ell)$$

Ces relations sont caractéristiques d'un réseau cristallin monoclinique avec un axe d'ordre 2 le long de la direction \vec{c} . En conséquence, nous avons choisi d'enregistrer à la fois les raies (h,k,ℓ) et (\bar{h},k,ℓ) afin de disposer de toutes les informations nécessaires à la résolution de cette structure monoclinique. Ce test avant la collection de données était indispensable car l'angle γ' monoclinique ne diffère pas, de façon notable, de 90° .

Conditions expérimentales

L'échantillon de TMat BrZn a été obtenu dans les mêmes conditions que précédemment (II-A-1-1). Ses dimensions sont : 0,30 x 0,30 x 0,25 mm. L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique PW1100 Philips avec la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). La température du cristal est maintenue à 193 K par un flux d'azote dont la régulation permet d'obtenir une variation maximale de $\pm 0,5 \text{ K}$. La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé à proximité du cristal. La méthode de balayage θ - 2θ a été utilisée pour $3 \leq \theta \leq 28^\circ$ ($\sin\theta/\lambda \leq 0,62$). La vitesse de balayage et la largeur de rotation étaient respectivement égales à $0,024^\circ \text{ s}^{-1}$ et $1,2^\circ$. Les trois réflexions tests $(0,2,2)$; $(0,\bar{2},2)$; $(4,0,1)$ enregistrées toutes les heures n'ont pas montré de changement significatif dans leurs intensités.

Dans ces conditions, 4763 réflexions (h,k,ℓ) et (\bar{h},k,ℓ) ont été mesurées avec $-16 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq \ell \leq 20$. Ces intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation. Malgré un coefficient d'absorption linéaire important ($\mu = 108 \text{ cm}^{-1}$), aucune correction n'a pu être effectuée sur les intensités suite à la forme géométrique compliquée du monocristal.

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions relativement intenses à 193 K :

$$\begin{aligned} a &= 12,534 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{A}} \\ b &= 9,142 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{A}} \\ c &= 15,772 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{A}} \end{aligned}$$

La déviation $\Delta\gamma'$ par rapport à 90° de l'angle monoclinique γ' est très petite et presque constante entre 193 K et 286 K :

$$\Delta\gamma' = 0,30^\circ \quad (\cos\gamma' = \pm 0,0052).$$

Dans l'optique d'une comparaison avec la phase haute température, l'angle monoclinique γ' est choisi inférieur à 90° ($\gamma' = 89,69 \text{ (2)}$ à 193 K).

Les intensités des réflexions $(h,0,\ell)$ vérifiant la relation $I(h,0,\ell) = I(\bar{h},0,\ell)$, la moyenne des deux intensités a été considérée. De plus 8 raies intenses susceptibles d'être affectées par l'extinction ont été omises (2,0,0 ; 0,4,0 ; 3,0,1 ; $\bar{1},1,1$; 1,1,1 ; 1,0,2 ; 0,0,4 ; 0,2,6). Finalement, 2408 réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$ ont été utilisées dans les affinements.

3. GROUPE SPATIAL

Les absences systématiques des réflexions $hk0$ avec h impair et 00ℓ pour ℓ impair ont été observées. Celles-ci nous ont permis de conclure que le groupe spatial qu'il convenait d'associer à la phase basse température était $P112_1/a$.

Le groupe spatial centro-symétrique $P112_1/a$ comprend notamment l'axe hélicoïdal et le plan axial suivant \vec{a} respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction \vec{c} décrits précédemment (III-E-1).

B - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Utilisant les positions atomiques obtenues lors de la détermination de la phase haute température, des essais d'affinement ont été menés par l'intermédiaire du programme SHELX76 (SHELDRICK, 1976) pour le groupe spatial $P112_1/a$ avec quatre molécules par maille élémentaire. Les affinements moindres carrés successifs portant finalement sur les facteurs de température anisotropes de tous les atomes (à l'exception des atomes d'hydrogène) n'abaissèrent le facteur de reliabilité R qu'à la valeur 0,214. Une série de "Fourier-différence" réalisée à ce stade du calcul montrait des pics de densité électronique de l'ordre de $4 \text{ e}^{-\text{Å}^{-3}}$ approximativement localisés sur les sites des atomes lourds, mais symétriquement par rapport au plan $m_{\vec{b}}$ du groupe spatial $Pnma$ de la phase haute température. D'autre part, une analyse de la variance v (définie en utilisant une pondération unité par l'expression : $v = \left\{ \sum_N (F_o - /F_c/)^2 / N \right\}^{1/2}$ où N représente le nombre de réflexions d'un groupe donné) montre que les valeurs obtenues sont meilleures pour les raies $(0,k,\ell)$ et $(h,0,\ell)$ que pour les raies (h,k,ℓ) générales :

$$v(0,k,\ell) = 9,17$$

$$v(h,0,\ell) = 9,51$$

$$v(h,k,\ell) = 16,86$$

La valeur importante du facteur de reliabilité obtenue avec un programme classique d'affinement ainsi que les deux observations précédentes nous ont amenés à considérer l'existence de domaines lorsque le monocristal passe de sa phase haute température à sa phase basse température.

En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que dans la phase haute température, les atomes centraux des tétraèdres $ZnBr_4$ et NC_4 devaient être dans le plan miroir du groupe spatial $Pnma$. Le passage de la transition de phases, impliquant la perte de ce plan, deux possibilités se présentent pour les atomes centraux :

- (i) Les quatre opérations de symétrie communes aux groupes spatiaux $Pnma$ et $P112_1/a$ sont conservées :

$$(x, y, z) ; (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) ; (\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z) ; (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$$

- (ii) Les quatre opérations de symétrie restantes du groupe spatial $Pnma$ sont conservées :

$$(x, \frac{1}{2} - y, z) ; (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}) ; (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z) ; (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z).$$

Dans le second cas, il est possible de retrouver les éléments de symétrie du groupe spatial $P112_1/a$ à partir des relations suivantes entre les coordonnées (voir figure 16) :

$$\begin{aligned} x' &= -x \\ y' &= y - \frac{1}{2} \\ z' &= -z \end{aligned}$$

Si l'on néglige la faible valeur $\Delta\gamma'$ de l'angle monoclinique, l'existence de ces deux domaines entraîne la mesure simultanée des réflexions (hkl) pour le premier d'entre eux et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ pour le second. Concrètement, ce dernier point se traduira de la manière suivante : si X représente la proportion en volume du premier domaine par rapport au volume total, l'intensité mesurée sera proportionnelle à :

$$\begin{aligned} I(h, k, l) &= X |F(h, k, l)|^2 + (1 - X) |F(\bar{h}, k, \bar{l})|^2 \\ &= X |F(h, k, l)|^2 + (1 - X) |F(\bar{h}, k, l)|^2 \end{aligned} \quad (IV-1)$$

On peut noter que si X prend la valeur $1/2$, $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Dans un tel cas de figure, la résolution de la structure monoclinique devient impossible.

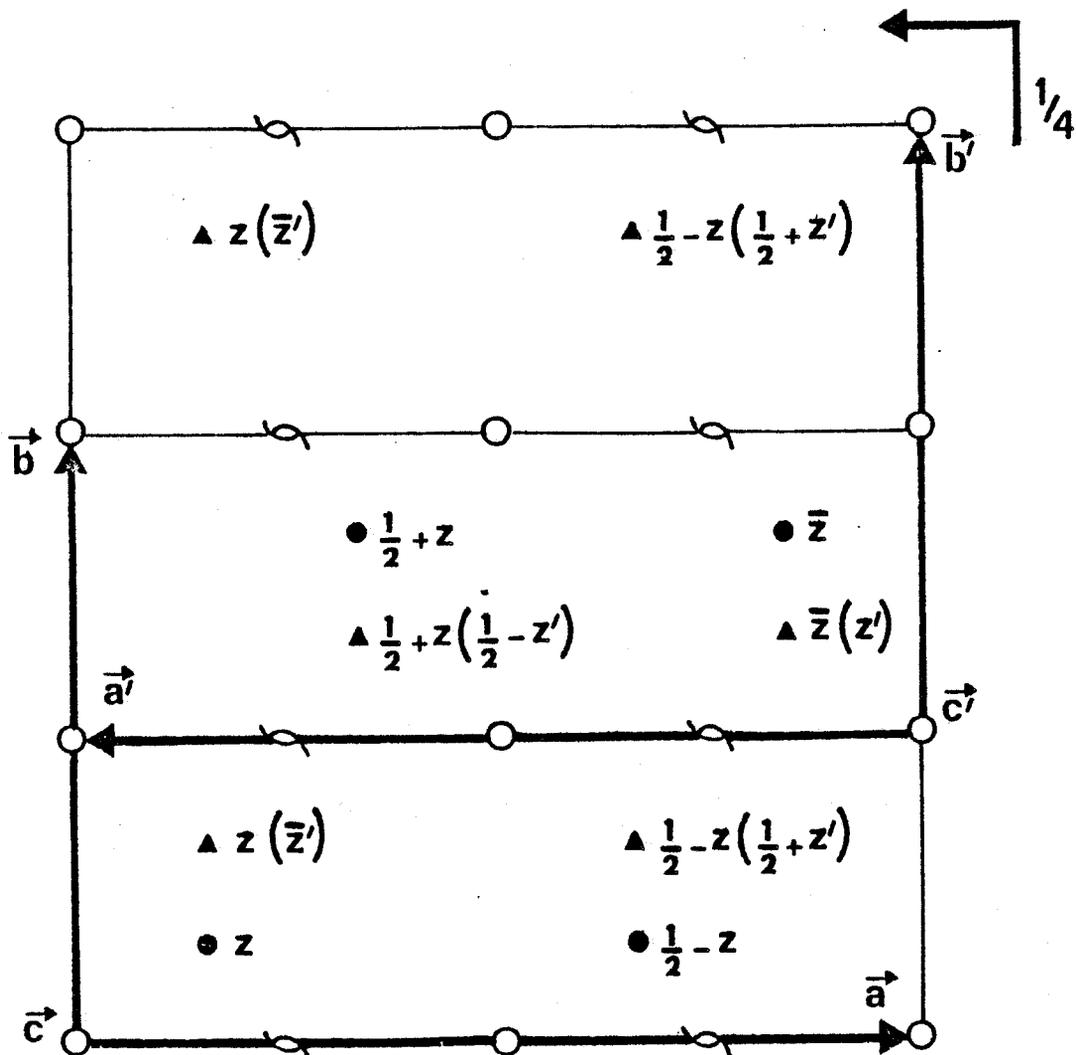


FIGURE 16 : Maille élémentaire des deux domaines de la phase basse température de TMAP ZnBr. Les positions équivalentes pour le premier domaine (système non primitif) et le second domaine (système primitif) sont respectivement représentées par les cercles et les triangles pleins.

L'existence de ces deux domaines dans la phase basse température explique notamment la non-convergence des affinements utilisant le programme SHELX76 ainsi que les meilleures valeurs de la variance obtenues pour les raies du type $(0,k,\ell)$ et $(h,0,\ell)$ pour lesquelles l'intensité mesurée est indépendante de la taille respective des domaines.

Un programme a donc été élaboré afin d'introduire un nouveau facteur de structure. Celui-ci a simplement été déterminé sur la base de la relation (IV-1). Le facteur de structure caractérisant le premier domaine est calculé à partir des éléments de symétrie donnés en (i) alors que celui relatif au deuxième domaine est déterminé par les opérations (ii). Le facteur de structure calculé final, qui rendra compte de la coexistence de ces deux domaines, s'exprimera sous la forme :

$$\tilde{F}(h,k,\ell) = [X |F(h,k,\ell)|^2 + (1-X) |F(\bar{h},k,\ell)|^2]^{1/2}$$

Les paramètres atomiques issus des affinements SHELX76 ont été utilisés comme paramètres de départ de cette nouvelle détermination. Plusieurs cycles d'affinement successifs sont ainsi exécutés avec les facteurs de température anisotropes des atomes lourds, dans un premier temps, puis de tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène). Les facteurs de reliabilité finals, obtenus pour les 2408 réflexions indépendantes sont les suivants :

$$R = 0,100$$
$$R_w = 0,121 \quad (\text{pondération unité})$$

Les variations des paramètres atomiques lors du dernier cycle sont inférieures à $0,1\sigma$.

On a utilisé au cours des affinements les coefficients a_i , b_i ($i = 1,4$) et c de l'approximation analytique des facteurs de diffusion des atomes Zn, Br, N et C^{val} ainsi que les coefficients f' et f'' de la diffusion anormale des atomes lourds (donnés dans les tables internationales de cristallographie, volume IV, 1974).

C - RESULTATS ET DISCUSSION

Les coordonnées de position finales, les distances et les angles interatomiques ainsi que les facteurs de température anisotropes sont respectivement reportés dans les tableaux XIII, XIV et XV. Le dessin de la maille élémentaire de TMAT ZnBr à $T = 193$ K exécuté par le programme ORTEPII (Johnson, 1976) est reproduit figure 17. Celui-ci donne une bonne représentation de l'évolution des facteurs de température de chaque atome par comparaison avec l'ORTEP de la phase haute température.

La valeur X introduite précédemment et qui représente le rapport du volume du principal domaine au volume total est égale lors du cycle final à 0,715 (4). On peut considérer que cette valeur permet un bon affinement de la structure monoclinique.

Par rapport à la phase haute température de TMAT ZnBr, on observe dans la présente phase une diminution importante des paramètres thermiques. Les facteurs de température équivalents U_{eq} (définis par $U_{eq} = \frac{1}{3} \text{Trace}(U)$) sont divisés par des facteurs 2 et 3 respectivement pour les atomes centraux et périphériques des tétraèdres. Or, on sait que dans l'approximation harmonique et pour un cristal ordonné, les facteurs thermiques sont proportionnels à la température (CRUICKSHANK, 1956). Dans cette étude, le rapport des températures des deux phases est approximativement égal à 3/2. Ce fait tend à confirmer l'importance inhabituelle des paramètres thermiques dans la phase haute température dont l'origine semble être un désordre orientationnel.

Une analyse par blocs rigides (SCHOMAKER et TRUEBLOOD, 1968) a été effectuée à partir des U_{ij} calculés issus des affinements. Les résultats sont donnés pour le tétraèdre lourd ZnBr_4 dans le tableau XVI. On peut noter que les vibrations de translation et de rotation diminuent dans la phase basse température dans les mêmes proportions que pour les U_{ij} (facteur 2 à 3). On constate d'autre part que le tenseur L

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Zn	0.2508 (2)	0.2301 (3)	0.4067 (2)	26 (2)
Br(1)	0.0615 (2)	0.2729 (3)	0.4047 (2)	35 (2)
Br(2)	0.2934 (2)	0.0115 (4)	0.3274 (2)	43 (2)
Br(3)	0.3172 (2)	0.2004 (4)	0.5482 (2)	50 (2)
Br(4)	0.3346 (2)	0.4374 (4)	0.3424 (3)	52 (2)
N(1)	0.153 (2)	0.262 (3)	0.101 (2)	35 (12)
C(11)	0.269 (2)	0.213 (5)	0.099 (3)	67 (23)
C(12)	0.085 (3)	0.160 (6)	0.155 (3)	99 (37)
C(13)	0.108 (4)	0.253 (9)	0.014 (2)	113 (41)
C(14)	0.143 (4)	0.422 (6)	0.131 (5)	129 (49)
N(2)	- 0.010 (2)	0.246 (3)	0.667 (2)	36 (13)
C(21)	- 0.046 (3)	0.238 (5)	0.760 (2)	59 (22)
C(22)	0.014 (2)	0.104 (3)	0.636 (3)	46 (19)
C(23)	- 0.101 (3)	0.314 (4)	0.616 (3)	58 (22)
C(24)	0.083 (3)	0.349 (5)	0.659 (2)	74 (27)

TABLEAU XIII : Positions atomiques et facteurs de température équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de TMAT ZnBr à $T = 193$ K avec leur écart-type entre parenthèses.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \text{Trace } (U).$$

Zn - Br(1)	2.403 (6)	C(11) - N(1) - C(12)	111 (8)
Zn - Br(2)	2.416 (9)	C(11) - N(1) - C(13)	109 (7)
Zn - Br(3)	2.397 (9)	C(11) - N(1) - C(14)	111 (7)
Zn - Br(4)	2.397 (11)	C(12) - N(1) - C(13)	106 (9)
N(1) - C(11)	1.52 (7)	C(12) - N(1) - C(14)	111 (9)
N(1) - C(12)	1.53 (12)	C(13) - N(1) - C(14)	108 (9)
N(1) - C(13)	1.48 (9)	C(21) - N(2) - C(22)	110 (6)
N(1) - C(14)	1.54 (12)	C(21) - N(2) - C(23)	108 (7)
N(2) - C(21)	1.54 (7)	C(21) - N(2) - C(24)	110 (7)
N(2) - C(22)	1.42 (8)	C(22) - N(2) - C(23)	110 (7)
N(2) - C(23)	1.52 (10)	C(22) - N(2) - C(24)	112 (7)
N(2) - C(24)	1.51 (10)	C(23) - N(2) - C(24)	106 (8)
Br(1) - Zn - Br(2)	110.0 (5)		
Br(1) - Zn - Br(3)	111.9 (4)		
Br(1) - Zn - Br(4)	107.6 (4)		
Br(2) - Zn - Br(3)	108.3 (5)		
Br(2) - Zn - Br(4)	109.8 (5)		
Br(3) - Zn - (4)	109.3 (5)		

TABLEAU XIV : Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires de TMIAT ZnBr à T = 193 K
avec les écarts-type entre parenthèses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	16 (1)	33 (2)	28 (2)	2 (2)	3 (1)	1 (1)
Br(1)	17 (1)	40 (2)	48 (2)	- 2 (2)	1 (1)	4 (1)
Br(2)	28 (1)	47 (2)	55 (2)	- 15 (2)	7 (1)	3 (1)
Br(3)	38 (2)	84 (3)	29 (2)	2 (2)	- 9 (1)	9 (2)
Br(4)	29 (1)	47 (2)	81 (3)	20 (2)	15 (2)	- 1 (1)
N(1)	14 (8)	45 (14)	47 (13)	- 10 (13)	- 5 (10)	- 1 (9)
C(11)	19 (13)	69 (23)	112 (32)	- 5 (26)	- 21 (18)	13 (14)
C(12)	49 (23)	149 (51)	98 (37)	69 (37)	15 (24)	32 (27)
C(13)	73 (29)	229 (72)	36 (21)	37 (36)	- 27 (20)	- 18 (40)
C(14)	61 (29)	97 (41)	228 (78)	- 22 (47)	10 (41)	13 (28)
N(2)	32 (12)	41 (15)	34 (13)	9 (12)	7 (10)	2 (10)
C(21)	67 (22)	83 (27)	27 (16)	13 (20)	16 (15)	14 (21)
C(22)	33 (15)	22 (15)	84 (26)	- 5 (16)	- 13 (17)	10 (12)
C(23)	35 (16)	69 (26)	70 (25)	19 (21)	- 8 (17)	8 (16)
C(24)	55 (22)	124 (37)	42 (21)	- 31 (23)	21 (18)	- 57 (24)

TABLEAU XV : Facteurs de température anisotropes de TMAP ZnBr ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) à $T = 193 \text{ K}$ avec leur écart-type entre parenthèses.

$T(\text{Å}^2 \times 10^4)$	158 (8)	9 (11)	20 (11)
		333 (10)	19 (9)
			272 (10)
$L(\text{rad}^2 \times 10^4)$	90 (3)	- 15 (6)	- 11 (6)
		45 (5)	3 (5)
			19 (4)
$S(\text{Å rad} \times 10^4)$	0 (5)	2 (5)	21 (6)
	- 2 (5)	- 5 (9)	- 12 (4)
	- 3 (6)	9 (4)	5 (14)
R.m.s. ($U^\circ - U^c$) ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		8	
E.s.d. U_{ij}° ($\text{Å}^2 \times 10^4$)		14	

TABLEAU XVI : Paramètres de vibration pour le tétraèdre lourd $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ issus de l'analyse pour groupes rigides de TMAT ZnBr à $T = 193 \text{ K}$ et relatifs à un système d'axes orthogonaux.

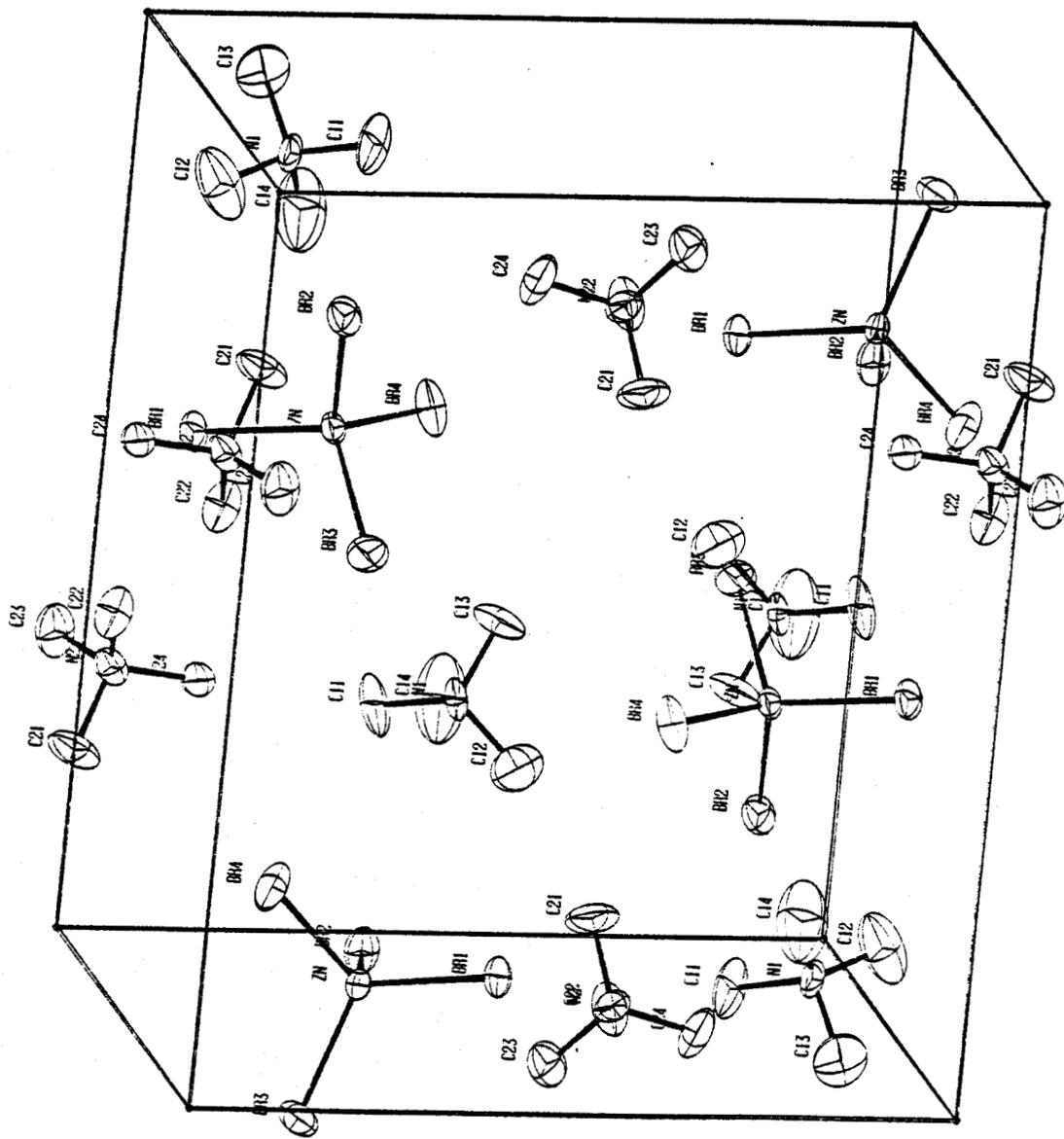


FIGURE 17 : Contenu de la maille élémentaire de TMAZ ZnBr à $T = 193 \text{ K}$.

présente toujours une anisotropie significative : la composante L_{11} est environ deux et quatre fois plus importante que L_{22} et L_{33} respectivement.

La valeur moyenne de la distance Zn-Br est égale à 2,403 Å. On peut noter que celle-ci est plus proche de la valeur non corrigée de l'agitation thermique (2,394 Å) que de la valeur corrigée (2,447 Å) de la phase haute température. Ce point confirme également l'existence de désordre dans la phase haute température. En effet la correction pour l'agitation thermique a été surestimée à cause de la valeur importante du tenseur des librations.

Le tétraèdre $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ est légèrement déformé, dans le même sens et dans les mêmes proportions qu'en phase haute température (les angles Br-Zn-Br varient de 107,6 à 111,9°).

En ce qui concerne les tétraèdres $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, les angles C-N-C s'étendent de 106 à 112° mais avec une déviation standard de l'ordre de 8° qui ne permet pas de conclure à une déformation.

D - NOUVELLE DETERMINATION DE LA STRUCTURE HAUTE TEMPERATURE DANS LE CADRE D'UNE STRUCTURE DESORDONNEE

Le caractère désordonné de la phase haute température de TMAT ZnBr a été mis en évidence. La structure en domaines de la phase basse température est étroitement liée à ce désordre. En effet, les deux domaines correspondent chacun à une des deux orientations possibles des tétraèdres dans la phase haute température. Une nouvelle détermination de la structure de cette phase a donc été entreprise.

Dans cette hypothèse de désordre, les tétraèdres ZnBr_4 et $(\text{NC}_4)_{1,2}$ prennent deux positions équivalentes symétriques l'une de l'autre par rapport au plan miroir du groupe spatial Pnma, avec un facteur d'occupation du site égal à 1/2. Deux tentatives ont ainsi été réalisées par l'intermédiaire des programmes SHELX76 et ORION (ANDRE et al., 1971). Si l'essai avec SHELX76 ne fut pas probant

(Tenseur d'agitation thermique négatif), on peut considérer que la détermination en blocs rigides du programme ORION donna des résultats satisfaisants. Pour certains atomes, les 2 positions équivalentes ne sont pas très séparées et le programme SHELX76 n'est pas capable de les distinguer. Par contre, le fait avec ORION d'imposer des contraintes quant à la forme des tétraèdres permet d'éviter cette difficulté.

1. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DESORDONNEE PAR ORION

Les coordonnées de départ utilisées dans cet affinement sont issues de la détermination exécutée par le programme SHELX76 qui n'introduisait pas le désordre (Tableau VII). Cependant, afin d'introduire les positions équivalentes dues au désordre, les coordonnées réduites y/b sont respectivement déplacées de 0,02 et 0,01 pour les atomes des tétraèdres $ZnBr_4$ et $(NC_4)_{1,2}$ en prenant un facteur d'occupation du site égal à 1/2.

Dans un premier temps, seuls les paramètres du tétraèdre lourd $ZnBr_4$ sont introduits. Quelques cycles sur les paramètres de ce tétraèdre (Translation U_1, U_2, U_3 et Rotation $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ d'ensemble, tenseurs T et L d'agitation thermique) amènent R à la valeur 0,185 ($R_W = 0,085$; $w = 1/\sigma(F_0)$). On introduit alors les paramètres des tétraèdres $(NC_4)_{1,2}$ dans l'affinement. Quatre cycles sur les mêmes paramètres du tétraèdre lourd ainsi que sur les translations (U) et rotation (θ) d'ensemble des tétraèdres $(NC_4)_{1,2}$ abaissent R à 0,094 ($R_W = 0,050$). L'affinement des tenseurs T, L et S du tétraèdre lourd et des tenseurs T et L de $(NC_4)_{1,2}$ amènent R à 0,070 ($R_W = 0,034$). Enfin plusieurs cycles d'affinement sur les translations et rotations d'ensemble ainsi que sur les tenseurs T, L et S des trois tétraèdres donnèrent la valeur finale du facteur d'accord $R = 0,064$ ($R_W = 0,030$). Les variations des composantes des tenseurs T, L et S du tétraèdre lourd $ZnBr_4$ lors du dernier cycle sont inférieures à 0,1 σ .

2. RESULTATS ENREGISTRES

Les déplacements de l'un des tétraèdres $ZnBr_4$ par rapport à la position moyenne désordonnée sont :

$$\Delta U_1 = 0,003 \text{ \AA}$$

$$\Delta U_2 = -0,180 \text{ \AA}$$

$$\Delta U_3 = -0,002 \text{ \AA}$$

Les rotations d'ensemble du tétraèdre $ZnBr_4$ obtenues par ORION ont pour valeurs :

$$\theta_x = 1,372^\circ$$

$$\theta_y = -0,082^\circ$$

$$\theta_z = -0,283^\circ$$

Les composantes finales des tenseurs d'agitation thermique T, L et S du tétraèdre $ZnBr_4$ sont reportées dans le Tableau XVII. On constate que T_{11} et T_{33} d'une part, L_{11} , L_{22} et L_{33} d'autre part (479 et $533 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$; 207 , 102 et $124 \cdot 10^{-4} \text{ rad}^2$ respectivement) ont des valeurs très proches de celles obtenues à partir des U_{ik} issus de SHELX76 (474 et $537 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$; 215 , 88 et $136 \cdot 10^{-4} \text{ rad}^2$; Tableau XII). Par contre, la composante T_{22} est environ 2 fois moins importante dans la présente description désordonnée. Ce fait n'est pas étonnant puisqu'il découle simplement des caractéristiques du modèle à 2 positions.

En ce qui concerne la forme du tenseur S, deux précisions peuvent être données. Les composantes S_{ii} sont exprimées par les différences $S_{ii} - S_{jj}$ (avec i et $j = 1, 2, 3$). Ceci est dû au fait que seules celles-ci sont significatives pour le tenseur d'agitation thermique U (et en particulier pour ses composantes U_{23} , U_{31} et U_{12} : SCHOMAKER et TRUEBLOOD, 1968). Ceci entraîne donc une indétermination de la trace de S. D'autre part, le tenseur S ne possède que huit composantes indépendantes, un élément diagonal étant arbitraire (dans le cas présent la composante $S_{33} - S_{11}$).

$T(\text{Å}^2 \times 10^4)$	479 (6)	- 74 (10)	23 (6)
		303 (8)	22 (11)
			533 (8)
$L(\text{rad}^2 \times 10^4)$	207 (3)	- 28 (7)	1 (4)
		102 (3)	- 19 (7)
			124 (3)
$S_{11} - S_{22}$	=	- 2 (11)	
S_{12}	=	22 (4)	
S_{13}	=	3 (8)	
S_{21}	=	21 (3)	
$S_{22} - S_{33}$	=	- 61 (11)	
S_{23}	=	- 9 (3)	
S_{31}	=	- 16 (7)	
S_{32}	=	10 (3)	
$S_{33} - S_{11}$	=	63*	

* Cette composante est arbitraire.

TABLEAU XVII : Tenseurs d'agitation thermique de translation (T), rotation (L) et couplage translation-rotation (S) issus de l'affinement par blocs rigides (ORION) de TMat ZnBr à 293 K.

E - CARACTERISATION DU PASSAGE DE LA PHASE H.T. A LA PHASE B.T.

Nous avons vu précédemment que le passage dans la phase basse température impliquait la perte du plan miroir m_y du groupe spatial $Pnma$ de la phase haute température. Par conséquent, il n'existe plus d'atomes fixés par symétrie pour une molécule donnée.

Nous allons chercher s'il n'est pas possible de caractériser le passage de cette transition I-II par un déplacement d'ensemble du bloc rigide.

Si \vec{t} et $\vec{\theta}$ représentent une translation et une rotation d'ensemble d'un tétraèdre lors du passage de la transition de phases, le déplacement \vec{R}_i des différents atomes est alors donné par :

$$\vec{R}_i = \vec{t} + \vec{\theta} \wedge \vec{r}_i \quad (\text{IV-2})$$

où $\vec{r}_i (x_i, y_i, z_i)$ est le vecteur qui joint le centre de gravité du tétraèdre à l'atome i .

On constate que pour les atomes dans le plan de symétrie, $y_i = 0$, le centre de gravité du groupement étant pratiquement confondu avec l'atome central du tétraèdre. De plus, les coordonnées x et z de ces atomes ne changent presque pas lorsque l'on passe de la phase H.T. à la phase B.T. Ceci entraîne que les composantes t_x , t_z et θ_y sont pratiquement nulles. Seules t_y , θ_x et θ_z prennent des valeurs significatives. Le calcul de ces composantes pour le tétraèdre lourd $ZnBr_4$ à partir de la relation (IV-2) pour les atomes Zn, Br(2) et Br(4) a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned} t_y &= -0,182 \text{ \AA} \\ \theta_x &= 3,4^\circ \\ \theta_z &= -7,5^\circ \end{aligned}$$

On peut dès lors, en réintroduisant ces valeurs dans l'équation (IV-2),

calculer les déplacements Y_i suivant la direction y des atomes Br(1) et Br(3) qui sont en position spéciale ($y = \frac{1}{4}$) dans la phase haute température ainsi que les déplacements \vec{R}_i des atomes Br(2) et Br(4) qui sont eux en position générale. On constate alors, que les valeurs des positions de ces atomes dans la phase basse température déduites de ce calcul sont en accord avec les valeurs issues de la détermination de la structure (Voir Tableau ci-après) :

	Positions issues de (IV-2) (Unités réduites)	Positions issues de la structure B.T. (Unités réduites)
$y_{Br(1)}$	0,265	0,273
$x_{Br(2)}$	0,292	0,293
$y_{Br(2)}$	0,014	0,012
$z_{Br(2)}$	0,331	0,327
$y_{Br(3)}$	0,204	0,200
$x_{Br(4)}$	0,333	0,335
$y_{Br(4)}$	0,439	0,437
$z_{Br(4)}$	0,346	0,342

Cette concordance confirme la validité de l'analyse par groupes rigides des tétraèdres de TMat ZnBr.

Par ailleurs, on peut noter que les composantes de la translation et de la rotation d'ensemble du tétraèdre $ZnBr_4$ obtenues par cette approche sont comparables aux valeurs données dans la nouvelle détermination de la structure de la phase H.T. par l'analyse des groupes rigides du programme ORION. Ainsi, les composantes t_x , t_z et θ_y sont pratiquement nulles alors que t_y est presque égale à ΔU_2 . Par contre, les valeurs de θ_x et de θ_z calculées par la présente description sont plus importantes que celles déterminées par ORION.

5. Structure de la phase



modulée de TMAT. Cu Br

Nous avons vu précédemment que le composé TMAT CuBr présentait une phase modulée incommensurable entre $T_i = 272$ K et $T_l = 242$ K et que celle-ci avait la particularité d'être caractérisée par un vecteur de modulation dirigé suivant la direction \vec{c}^* (I-B). La composante γ de celui-ci est presque constante et égale à 0,378 sur tout le domaine de la phase.

La résolution de la structure de cette phase modulée a donc été entreprise à $T = 252$ K, température à laquelle les réflexions satellites sont suffisamment intenses et encore caractérisées par un pic unique (voir Figure 9). Pour cela, nous allons introduire le formalisme de DE WOLFF-JANNER-JANSSEN qui tient compte de la dimension supplémentaire que constitue le vecteur de modulation.

A - FORMALISME DE DE WOLFF-JANNER-JANSSEN

Le cristal dans sa phase incommensurable ne possède plus le caractère périodique de son réseau et par conséquent aucun groupe spatial défini dans un espace à 3 dimensions ne peut lui être associé.

Afin de restituer au cristal sa symétrie par rapport à un groupe de translation, DE WOLFF puis JANNER et JANSSEN ont introduit un espace de plus grande dimension, appelé superespace, de telle sorte que le cristal réel apparaisse comme la section à 3 dimensions de celui-ci. La ou les dimensions supplémentaires (suivant la dimension de la modulation) définissent un espace appelé "espace interne" qui constitue avec l'espace à 3 dimensions (espace de position ou externe) de base le superespace.

1. DEFINITION DE RESEAU DE BASE A 4 DIMENSIONS

Nous avons vu qu'un vecteur de diffraction pouvait être défini dans un espace à trois dimensions par

$$\vec{Q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* + m \vec{q}$$

\vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont des vecteurs de base dans le réseau réciproque

h, k, ℓ, m des entiers

et où le vecteur de modulation est tel que $\vec{q} = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^*$ avec au moins l'un des trois nombres α, β, γ irrationnel.

Si l'on considère les réflexions satellites comme les projections orthogonales sur l'espace à trois dimensions R_3 de points du réseau à 4 dimensions dans un espace R_4 , alors les vecteurs de base de ce réseau réciproque à 4 dimensions sont définis par (DE WOLFF, 1974) :

$$\vec{a}'^* = \vec{a}^*$$

$$\vec{b}'^* = \vec{b}^*$$

$$\vec{c}'^* = \vec{c}^*$$

$$\vec{d}^* = \vec{q} + \vec{e}^*$$

où \vec{e}^* est un vecteur unitaire perpendiculaire à R_3 (voir Figure 18).

Les vecteurs de base du réseau direct à 4 dimensions sont alors donnés par :

$$\vec{a}' = \vec{a} - \alpha \vec{e}$$

$$\vec{b}' = \vec{b} - \beta \vec{e}$$

$$\vec{c}' = \vec{c} - \gamma \vec{e}$$

$$\vec{d} = \vec{e}$$

où \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau direct dans l'espace à 3 dimensions, réciproques des vecteurs \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* .

On peut noter que si dans le réseau réciproque les vecteurs de base dans R_3 font partie du système de vecteurs de base défini dans l'espace à 4 dimensions R_4 , il n'en est pas de même pour le réseau direct puisque dans celui-ci il n'existe pas de sous-réseau à trois dimensions dans l'espace R_3 .

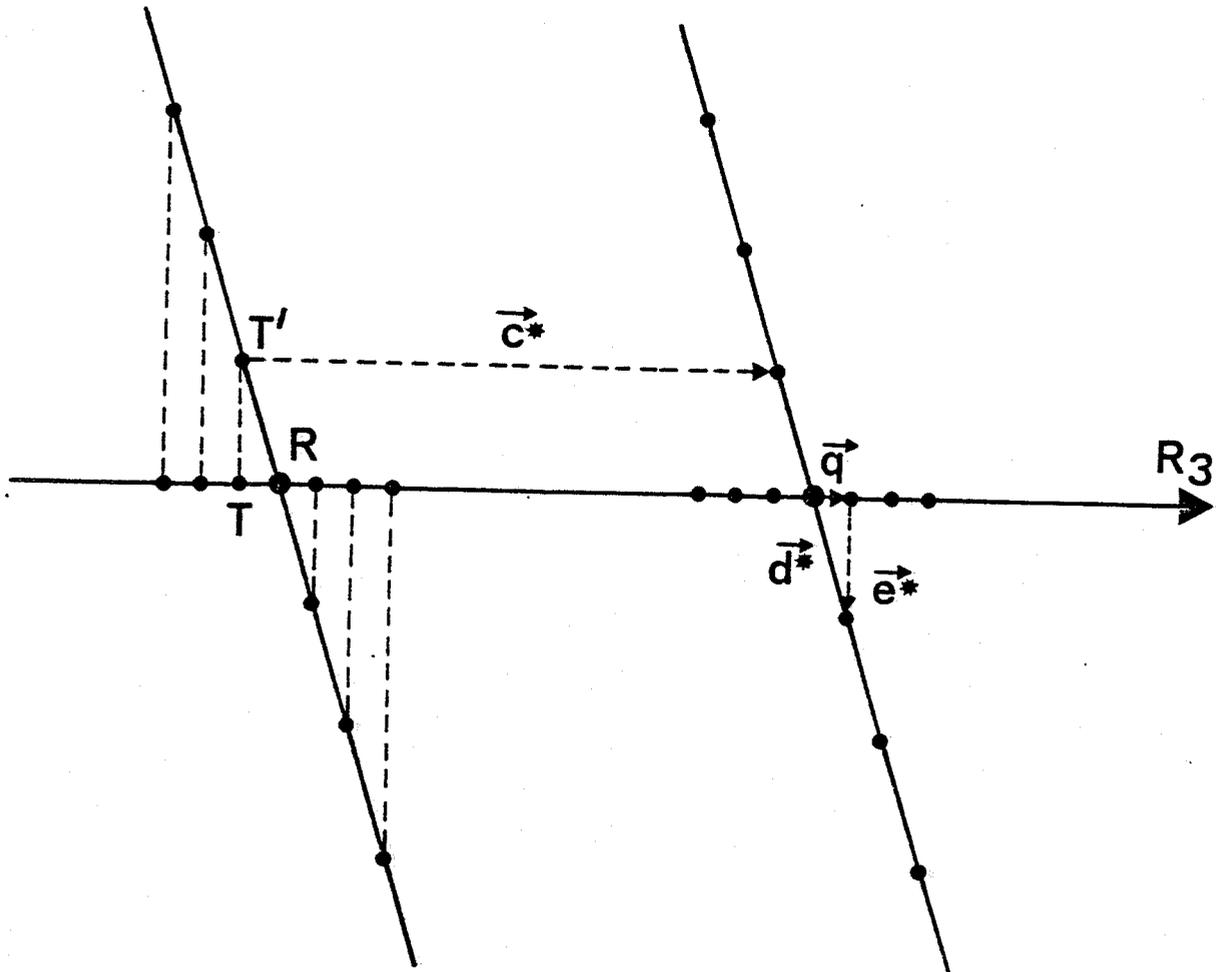


FIGURE 18 : Réflexions principales (R) et satellites (T) dans R_3 vues comme la projection de points (T') d'un réseau à quatre dimensions.

2. SUPERGROUPE D'ESPACE - OPERATIONS DE SYMETRIE

Considérons un espace euclidien à (3+1) dimensions (seule une des composantes α , β ou γ est irrationnelle) qui soit la somme directe de deux sous-espaces orthogonaux : l'espace de position (encore appelé externe) à 3 dimensions V_E et l'espace interne V_I engendré par la dimension supplémentaire. Un "supergroupe" G dans l'espace à 4 dimensions sera le produit direct des groupes euclidiens G_E (défini dans l'espace de position à 3 dimensions) et G_I (défini dans l'espace interne). Le groupe spatial G_E , appelé groupe spatial de base (approximation à l'ordre 0 de la structure réelle) est un sous-groupe du groupe spatial G_O de la structure de base (commensurable). On peut noter cependant que généralement G_O et G_E coïncident (JANNER et JANSSEN, 1980a).

On peut alors définir les opérations de symétrie de G par le couple (g_E, g_I) où g_E est un élément de G_E et g_I un élément de G_I . Le groupe G formé de toutes les opérations (g_E, g_I) qui laissent le cristal invariant, dans sa phase incommensurable, constituera son supergroupe d'espace.

Les éléments des groupes euclidiens G_E et G_I se présentent sous la forme suivante :

$$g = (g_E, g_I) = (\{R_E/V_E\}, \{R_I/V_I\}) = \{R/V\}$$

où R_E et R_I sont les opérations du groupe ponctuel, et V_E et V_I les translations des groupes définis dans les espaces externe et interne respectivement.

Les opérations de symétrie g_E et g_I sont telles que :

$$g_E : \vec{r} \rightarrow \vec{r}'$$

$$g_I : t \rightarrow t'$$

où t est une coordonnée correspondant à la dimension supplémentaire du superespace.

Ces transformations sont définies par les relations suivantes (DE WOLFF et al., 1981) :

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= R_E \vec{r} + \vec{V}_E \\ t' &= R_I t + V_I - \vec{q} \cdot \vec{V}_E \end{aligned} \quad (V-1)$$

avec $R_I = \pm 1$

La fonction de modulation (onde de distorsion) caractéristique du type de modulation de la phase incommensurable (II-2-3) subira également une transformation sous l'action des éléments de symétrie du supergroupe d'espace.

Pour une modulation displacive, cette fonction de modulation sera caractérisée pour un atome (j,E) par un vecteur déplacement $\vec{u}_j^E(z)$. Si l'opération de symétrie g^i permet de passer de l'atome (j,E) à l'atome équivalent (j,i), le vecteur de modulation $\vec{u}_j^i(z)$ est alors donné par :

$$\vec{u}_j^i(z) = R_E^i \vec{u}_j^E (R_I^i z - V_I^i) \quad (V-2)$$

Lorsque l'atome (j,E) est en position spéciale, des restrictions interviennent sur le vecteur de modulation $\vec{u}_j^E(z)$, que nous définirons ultérieurement.

3. RESEAU DE BRAVAIS ETENDU - REPRESENTATION DES SUPERGROUPES D'ESPACES

Les transformations données par les relations V-1 définissent un opérateur dans l'espace (r,t) et par conséquent, des groupes dans un espace à 4 dimensions. Cependant, ceux-ci ne formeront pas tous des supergroupes d'espace. La séparation de chaque opération en g_E et g_I restreint les groupes à la catégorie des groupes réductibles à (3+1) dimensions. D'autre part, les combinaisons (R_E, R_I) sont limitées par la relation (DE WOLFF, 1977) :

$$R_I \vec{q} - R_E \vec{q} = \vec{m}^* \quad (V-3)$$

où \vec{m}^* est un vecteur du réseau réciproque de base à 3 dimensions.

Il est à noter que le vecteur de modulation \vec{q} peut se décomposer en la somme de deux vecteurs dont les composantes sont rationnelles (\vec{q}_r) et

et irrationnelles (\vec{q}_i) :

$$\vec{q} = \vec{q}_R + \vec{q}_i$$

Les translations dans R_4 sont issues des transformations (V-1) pour lesquelles $R_E = 1$. De là, puisque \vec{q} a au moins une composante irrationnelle ($\vec{q}_i \neq 0$), $R_I = 1$. Les translations sont données par les relations :

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= \vec{r} + \vec{m} \\ t' &= t - \vec{q} \cdot \vec{m} + p \end{aligned} \quad (V-4)$$

où \vec{m} est un vecteur quelconque du réseau direct et p un entier. A partir de là, on peut définir le groupe ponctuel (holohédrie) du réseau comme étant le groupe de toutes les paires (R_E, R_I) tel que le réseau de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ soit laissé invariant par R_E et que (R_E, R_I) satisfasse (V-3) pour un certain \vec{m}^* dans le réseau réciproque.

De cette façon, 24 classes de BRAVAIS ont été déterminées. Parmi celles-ci, 14 dérivent directement des classes de BRAVAIS classiques de l'espace à 3 dimensions. Les dix autres proviennent des différents plans et espaces centrés contenant l'axe t . Ceux-ci sont distingués par leur vecteur \vec{q}_I . La liste complète des classes de BRAVAIS dans l'espace à (3+1) dimensions est reportée pour chaque système cristallin dans l'annexe 1 (d'après DE WOLFF et al., 1981). Chaque classe est représentée par les symboles du supergroupe d'espace que nous allons maintenant décrire.

La forme générale de la représentation du supergroupe d'espace est la suivante :

$$X =$$

La ligne supérieure contient le symbole de Hermann-Mauguin du groupe spatial de base. En dessous de chaque générateur g_E de ce symbole, l'élément g_I correspondant est indiqué comme suit :

- Si $R_I = -1$, on pourra toujours trouver une origine pour que $V_I = 0$ et dans ce cas g_I sera simplement représenté par $\bar{1}$
- $R_I = 1$ et la valeur de V_I sera toujours l'une des suivantes :

V_I	0	1/2	$\pm 1/3$	$\pm 1/4$	$\pm 1/6$
Symbole	1	s	t	q	h

Puisque le réseau du supergroupe d'espace d'après (V-4) est déterminé par le réseau de base et le vecteur de modulation \vec{q} , la seule information manquante est \vec{q}_r . Le symbole utilisé pour ce vecteur apparaîtra en préfixe du symbole de la classe de BRAVAIS du groupe spatial de base (**X**) suivant la convention :

\vec{q}_r	$(0\ 0\ 0)_*$	$(\frac{1}{2}\ 0\ 0)_*$	$(0\ \frac{1}{2}\ 0)_*$	$(0\ 0\ \frac{1}{2})_*$	$(1\ 0\ 0)_*$	
Symbole	P	A	B	C	L	
\vec{q}_r	$(0\ 1\ 0)_*$	$(0\ 0\ 1)_*$	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})_*$	$(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})_*$	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)_*$	$(\frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\ 0)_*$
Symbole	M	N	U	V	W	R

Les supergroupes d'espace étant du point de vue théorie des groupes l'extension des groupes ponctuels avec le groupe des translations à 4 dimensions, tous les supergroupes d'espace (à 3+1 dimensions) non équivalents ont été déterminés pour chaque classe cristalline (Annexe 2, d'après DE WOLFF et al., 1981). Une deuxième méthode d'obtention des supergroupes d'espace, utilisée par les mêmes auteurs, a consisté en la détermination de l'ensemble des générateurs du supergroupe à partir des éléments du groupe spatial de base.

D'autre part, les conditions d'extinction sur les réflexions décrites sous la forme $(h\ k\ l\ m)$ dans le réseau de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ ont été déterminées pour les opérations $g = (g_E, g_I)$ du supergroupe d'espace (Annexe 3, d'après DE WOLFF et al., 1981).

B - ENREGISTREMENT DE LA STRUCTURE MODULEE

La collection des intensités a été effectuée à $T = 252\text{ K}$ sur le diffractomètre automatique PW 1100 Philips avec comme radiation la raie

K_{α} du molybdène. Le cristal utilisé avait les dimensions : 0,4 x 0,3 x 0,5 mm.

L'enregistrement s'est déroulé en deux phases bien distinctes. Dans un premier temps, seules les réflexions principales ($m = 0$) ont été mesurées. Le domaine en θ pour $2 \leq \theta \leq 24^{\circ}$ a été balayé à la vitesse de $0,016^{\circ} \text{ s}^{-1}$ pour une largeur de balayage de $1,2^{\circ}$. Le bruit de fond est mesuré de la même façon que pour les structures précédentes. Trois réflexions tests ($1 \bar{2} 3$, $0 2 0$ et $1 1 1$) mesurées toutes les heures indiquent une variation d'intensité inférieure à 8% d'un bout à l'autre de l'enregistrement. Dans ces conditions, 1717 réflexions principales indépendantes avec $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 10$ et $0 \leq l \leq 17$ ayant une intensité > 0 sont considérées observées.

Dans un deuxième temps, les réflexions satellites du premier ordre ($m = \pm 1$) sont mesurées sur le domaine $2 \leq \theta \leq 15^{\circ}$ pour une vitesse et une largeur de balayage égales à $0,004^{\circ} \text{ s}^{-1}$ et $1,2^{\circ}$ respectivement. La mesure des mêmes réflexions tests montre une diminution de leur intensité proportionnelle au temps. Celle-ci étant égale à 12% à la fin de l'enregistrement, des corrections adéquates ont été réalisées (on peut noter que le temps nécessaire à l'enregistrement des satellites a été double de celui réclamé pour les réflexions principales). 756 réflexions satellites ont ainsi été obtenues avec $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 11$ et $m = \pm 1$ et classées observées ($I > 0$).

Les intensités ont été corrigées des effets Lorentz-polarisation. Aucune correction relative à l'absorption n'a pu être réalisée suite à des difficultés liées à la forme du cristal ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 104,5 \text{ cm}^{-1}$).

Par ailleurs, les paramètres définissant la maille élémentaire de base à $T = 252 \text{ K}$ sont (A) :

$$a = 12,571 \text{ (4)}$$

$$b = 9,305 \text{ (4)}$$

$$c = 15,670 \text{ (6)}$$

**C - DETERMINATION DU GROUPE SPATIAL - APPLICATION DE SES ELEMENTS DE
SYMETRIE**

Nous avons vu dans la partie relative à la caractérisation des réflexions satellites de la phase incommensurable de TMAT CuBr₂, que le vecteur de modulation \vec{q} était tel que :

$$\vec{q} = \gamma \vec{c}^*$$

Ceci implique pour le réseau direct de base à 4 dimensions la forme suivante :

$$\vec{a}' = \vec{a}$$

$$\vec{b}' = \vec{b}$$

$$\vec{c}' = \vec{c} - \gamma \vec{e}$$

$$\vec{d} = \vec{e}$$

conformément aux relations générales définies au paragraphe A-1.

L'examen de la collection de données met en évidence les extinctions systématiques des raies suivantes :

$$- h 0 \ell m \quad \text{pour } m = 2n + 1$$

$$- h k 0 0 \quad h = 2n + 1$$

De celles-ci nous pouvons déduire les éléments de symétrie du supergroupe d'espace suivant les directions \vec{b} et \vec{c} (se reporter à l'annexe 3) :

$$g = (g_E, g_I) : \begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix} \quad \text{suisant } \vec{b}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{suisant } \vec{c}$$

Pour la direction \vec{a} , la situation est moins claire puisque si les extinctions systématiques sont observées pour les réflexions principales $(m = 0) 0 k \ell 0$ pour $k + \ell = 2n + 1$, les raies satellites d'ordre 1, $0 k \ell \pm 1$ ont une intensité faible mais différente de zéro pour $k + \ell \pm 1 = 2n + 1$.

Ces constatations impliquent un choix entre le plan de glissement $\begin{pmatrix} n \\ s \end{pmatrix}$ et l'axe $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ \bar{1} \end{pmatrix}$.

Les éléments de symétrie ci-dessus conduisent aux supergroupes d'espace $\mathbf{P}_{ss\bar{1}}^{\text{Pnma}}(0,0,\gamma)$ et $\mathbf{P}_{\bar{1}s\bar{1}}^{\text{P2}_1\text{ma}}(0,0,\gamma)$. On doit noter cependant que le premier entre eux n'appartient pas à la classification de DE WOLFF-JANSSEN-JANNER (Voir annexe 2 : Le second, de classe de BRAVAIS 9 a la référence 26d.9.2). Pour cette raison, les affinements ont été exécutés avec le supergroupe d'espace $\mathbf{P}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^{\text{P2}_1\text{ma}}$. On peut remarquer que G_E et G_O ne coïncident pas mais que les relations de type groupe-sous groupe entre le groupe spatial Pnma de la structure de base et le groupe spatial de base $\text{P2}_1\text{ma}$ de la phase incommensurable sont respectées.

Puisque la maille élémentaire est générée par 4 molécules, le groupe spatial de base $\text{P2}_1\text{ma}$ implique que dans la phase incommensurable il y ait 2 molécules distinctes. De plus, les atomes contenus dans le plan de symétrie m de la phase haute température seront dans le plan $\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$ pour la phase incommensurable.

La relation (V-1) permet alors de définir les éléments de symétrie du supergroupe d'espace $\mathbf{P}_{\bar{1}s\bar{1}}^{\text{P2}_1\text{ma}}$. Les transformations suivant l'axe t sont :

$$2_x : t' = -t + \frac{1}{2} - \frac{\gamma}{2}$$

$$m_y : t' = t + \frac{1}{2}$$

$$m_z : t' = -t - \frac{\gamma}{2}$$

Si un point général dans le superespace est représenté par (x,y,z,t) , le supergroupe d'espace $\mathbf{P}_{\bar{1}s\bar{1}}^{\text{P2}_1\text{ma}}$ est généré par les opérations de symétrie suivantes :

$$2_x : (x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, -t + \frac{1}{2} - \frac{\gamma}{2})$$

$$m_y : (x, \frac{1}{2} - y, z, t + \frac{1}{2})$$

$$m_z : (x + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z, -t - \frac{\gamma}{2})$$

De là, on peut déduire la transformation du vecteur déplacement \vec{u}_j (fonction de modulation) pour chacune de ces opérations (V-2) :

$$\begin{aligned} \vec{u}_j^{2x}(z) &= R_E^{2x} \vec{u}_j^E(-z - \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{2}) \\ \vec{u}_j^m(z) &= R_E^m \vec{u}_j^E(z - \frac{1}{2}) \\ \vec{u}_j^m(z) &= R_E^z \vec{u}_j^E(-z - \frac{\gamma}{2}) \end{aligned} \quad (V-5)$$

L'absence de satellites du second ordre permet de considérer une fonction de modulation purement sinusoïdale

$$\vec{u}_j^E(z) = \vec{A}_j \sin(2\pi z + \phi_j) \quad (V-6)$$

où \vec{A}_j et ϕ_j sont respectivement l'amplitude et la phase de la modulation de l'atome j , on obtient immédiatement la forme de l'amplitude et de la phase pour les atomes équivalents obtenus par les opérations de symétrie du supergroupe (Tableau ci-après) .

E	(x , y , z , t)	$A_{j,x}$	$A_{j,y}$	$A_{j,z}$	ϕ_j
$\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$	$(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, -t + \frac{1}{2} - \frac{\gamma}{2})$	$A_{j,x}$	$-A_{j,y}$	$-A_{j,z}$	$\pi\gamma - \phi_j$
$\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$	$(x, \frac{1}{2} - y, z, t + \frac{1}{2})$	$-A_{j,x}$	$A_{j,y}$	$-A_{j,z}$	ϕ_j
$\begin{pmatrix} a \\ 1 \end{pmatrix}$	$(x + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z, -t - \frac{\gamma}{2})$	$-A_{j,x}$	$-A_{j,y}$	$A_{j,z}$	$\pi\gamma - \phi_j$

En particulier, on constate au vu de ce tableau que les atomes en position spéciale $\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$ présentent des amplitudes de modulation de la forme $(0, A_{j,y}, 0)$.

D - RESOLUTION DE LA STRUCTURE

1. FACTEUR DE STRUCTURE

La position d'un atome dans le cristal est repérée par un vecteur $\vec{R}_{n,j}$ tel que :

$$\vec{R}_{n,j} = \vec{R}_n + \vec{r}_j + \vec{A}_j \sin[\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j) + \phi_j]$$

\vec{R}_n repère la maille dans le cristal et r_j l'atome j par rapport à l'origine de la maille. Le troisième terme correspond à la fonction de modulation. Le facteur de structure est alors donné par (en négligeant l'agitation thermique)

$$F(\vec{Q}) = \sum_n \sum_j f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{n,j}}$$

où $f_j(\vec{Q})$ est le facteur de diffusion de l'atome j .

La sommation sur n porte sur les mailles du cristal et celle sur j sur tous les atomes de la maille élémentaire. Compte tenu de la relation :

$$e^{itsin\theta} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m(t) e^{im\theta}$$

où les $J_m(t)$ sont les fonctions de Bessel cylindriques d'ordre m . Le facteur de structure s'écrit :

$$F(\vec{Q}) = \sum_m \left(\sum_n e^{i\vec{R}_n \cdot (\vec{Q} + m\vec{q})} \right) \sum_j f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{r}_j \cdot (\vec{Q} + m\vec{q})} e^{im\phi_j} J_m(\vec{Q} \cdot \vec{A}_j)$$

Le terme entre parenthèses prend la forme

$$\sum_n e^{i\vec{R}_n \cdot (\vec{Q} + m\vec{q})} = N \Delta(\vec{Q} + m\vec{q})$$

où N représente le nombre de maille.

$\Delta(\vec{Q} + m\vec{q})$ ne sera différent de zéro que pour les vecteurs de diffraction

$$\vec{Q} = \vec{\tau} - m\vec{q} = (h, k, l, m)$$

correspondant à une reflexion satellite d'ordre m et où $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque de l'espace de base.

Le facteur de structure devient alors :

$$F(\vec{Q}) = F(h,k,l,m) = \sum_j f_j(\vec{Q}) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{im\phi_j} J_m(\vec{Q} \cdot \vec{A}_j)$$

Pour tenir compte de l'agitation thermique, le facteur de Debye-Waller $B_j(\vec{Q})$ est introduit ainsi qu'un terme de fluctuations de phase global, suivant OVERHAUSER (1971), de la forme :

$$T_{1m} = e^{-\frac{1}{2} m^2 \langle \psi^2 \rangle}$$

où $\langle \psi^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de la phase.

On peut noter que ce facteur de fluctuations de phase n'agit pas sur les reflexions principales (m=0). De plus, les reflexions satellites étant uniquement du premier ordre, ce terme intervient dans l'affinement comme un facteur d'échelle supplémentaire.

Le facteur de structure s'écrit finalement :

$$F(h,k,l,m) = \sum_j f_j(\vec{Q}) \exp[-B_j(\vec{Q})] \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \exp im\phi_j \\ \times J_m(\vec{Q} \cdot \vec{A}_j) \times T_{1m}$$

Le facteur de Debye-Waller sous forme anisotrope prend ici la forme :

$$2\pi^2 \left[U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} (l+m\gamma)^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^*b^* + 2U_{13} h(l+m\gamma)a^*c^* \right. \\ \left. + 2U_{23} k(l+m\gamma)b^*c^* \right]$$

Il faut noter également que même pour les reflexions principales, le facteur de structure est affecté par la modulation à cause du terme J_0 qui devient différent de 1. Cette différence sera d'autant plus importante que le vecteur de diffraction est grand. Il est à remarquer que le facteur de structure avancé par DE WOLFF, utilisant une autre approche que celle-ci, diffère du terme multiplicatif $(-1)^m$.

Cependant, puisque dans la résolution de la structure, ce sont les quantités $|F_{\text{calc}}|$ qui sont comparées aux F_{obs} , ce terme n'intervient pas.

2. AFFINEMENT

Les coefficients a_i , b_i ($i = 1,4$) et c pour l'approximation analytique des facteurs de diffusion ainsi que les facteurs f' et f'' de la diffusion anormale sont introduits pour les atomes C, N, Br et Cu (Tables internationales de cristallographie, 1974).

Les poids respectivement attribués aux réflexions principales et satellites ont été $W = 1$ et 5 . Le poids 5 pour les réflexions satellites permettait d'obtenir des valeurs de variance approximativement équivalentes pour ces deux types de réflexion. Six réflexions principales $(1,1,1,0)$, $(2, 0,0,0)$, $(1,0,2,0)$, $(0,4,0,0)$, $(3,0,1,0)$ et $(0,0,4,0)$ susceptibles d'être affectées par l'extinction sont omises.

Les paramètres de position de la phase haute température (Tableau VII) sont utilisés comme paramètres de départ pour les positions atomiques de la structure de base. Cependant, afin d'être compatibles avec le groupe spatial $P2_1ma$, les atomes ont dû être doublés par l'intermédiaire du plan de glissement m_x du groupe spatial $Pnma$ de la phase haute température.

Les nouveaux paramètres introduits dans l'affinement sont donc les suivants :

- Les amplitudes de la modulation $A_{j,x}$, $A_{j,y}$ et $A_{j,z}$ ou simplement $A_{j,y}$ pour les atomes en position spéciale
- La phase de la modulation ϕ_j
- Le facteur de fluctuations de phase global T_1^1

Initialement, tous les atomes ont été affinés avec des facteurs de température anisotropes et des paramètres de modulation. Cependant, des problèmes se posèrent pour les atomes légers. Plusieurs tenseurs d'agitation thermique étaient négatifs et les déviations standards des paramètres importantes. Ces résultats peuvent s'expliquer par les différents points suivants :

- L'écart en position des 2 unités du groupe spatial de base $P2_1ma$ par rapport au groupe $Pnma$ de la phase H.T. doit être relativement faible. Ceci implique certainement des corrélations entre atomes précédemment équivalents.
- Pour les faibles valeurs de Q , il y a pour les réflexions principales une corrélation importante entre les composantes de la modulation $A_{j,i}$ et les facteurs de température $U_{j,ik}$ ($i,k : 1,2,3$).
- Comme pour toutes les structures exposées précédemment, la contribution des atomes légers apparaît comme un terme correctif par rapport à celle des atomes lourds. Ceci semble être particulièrement le cas pour les facteurs de structure des satellites puisque les composantes de la modulation $A_{j,i}$ des atomes légers ont des écarts-type importants.
- Il y a beaucoup de paramètres (surtout parce qu'il y a 2 unités de base dans la maille).

Ceci nous a conduit à décrire les atomes de carbone et d'azote avec des facteurs de température isotropes. Dans ce cas, il est alors naturel de ne pas prendre en considération la modulation car celle-ci rendrait compte de l'écart à l'isotropie du facteur de température.

Avec ces conditions d'affinement (127 paramètres variables), pour respectivement 758 ($I/\sigma(I) > 3$) et 334 ($I/\sigma(I) > 6$) réflexions principales et satellites, les facteurs de reliabilité se stabilisent aux valeurs suivantes :

	Global	raies principales	raies satellites
R	0,087	0,075	0,146
R_w	0,113	0,084	0,174

Nous avons vu précédemment qu'un facteur $T1_m$ général rendant compte des fluctuations de la phase (phason) avait été introduit dans l'affinement. Des essais ont été faits en utilisant des facteurs de fluctuations de phase individuels. Les résultats obtenus ne furent pas meilleurs, les facteurs d'accord ne montrant aucune progression malgré le nombre plus important de paramètres.

Par ailleurs, des essais menés avec le supergroupe d'espace centrosymétrique P_{ss1}^{Pnma} pour les mêmes paramètres variables donnèrent des facteurs de reliabilité nettement plus importants.

Les atomes d'hydrogène ne furent pas considérés compte tenu des difficultés qu'il y a pour les localiser.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les paramètres atomiques finals des tétraèdres $(CuBr_4)_{1,2}$ et $(NC_4)_{1,2,3,4}$ sont respectivement reportés dans les Tableaux XIX et XX. On peut noter que la coordonnée x de l'atome Cu_1 a été prise comme origine des x et donc bloquée dans les affinements. Le terme de fluctuation de phase de la modulation $\langle \psi^2 \rangle$ issu du facteur d'OVERHAUSER $T1_1$ prend la valeur finale $\langle \psi^2 \rangle = 0,80$ (3) rad^2 ($\sqrt{\langle \psi^2 \rangle} = 51$ (1)°). Cette valeur importante de $\sqrt{\langle \psi^2 \rangle}$ pourrait expliquer la non-observation des satellites du second ordre ($T1_1 = 0,67$ alors que $T1_2 = 0,20$ et est associée à la fonction de Bessel J_2).

On peut noter que pour les deux molécules, les amplitudes de modulation des atomes centraux Cu_i (i : 1,2) sont moins importantes que pour les atomes périphériques Br_{i1} et Br_{i3} (2,1 ; 4,7 ; 3,0 % de b pour la première molécule et 2,9 ; 5,8 ; 5,2 % de b pour la seconde respectivement).

En ce qui concerne les phases, on enregistre une faible dispersion des valeurs entre les atomes de chaque molécule.

Pour les facteurs de température, on constate que les composantes U_{11} et U_{22} baissent normalement par rapport aux valeurs de la phase haute température (la différence en température n'est que de l'ordre de 40°) à l'exception de la composante U_{22} de l'atome Br_{21} qui diminue fortement. Par contre on observe des valeurs U_{33} pour les atomes Cu_1 , Br_{11} et Br_{13} qui sont supérieures à ceux de la phase H.T.

Les facteurs de structure calculés et observés des réflexions principales et satellites sont donnés dans l'annexe 4.

Par ailleurs, et suivant la même approche que pour le composé TMAT ZnBr, nous avons essayé de décrire la phase et l'amplitude de la fonction de modulation en termes de translation \vec{t}' et de rotation $\vec{\omega}$ globales des tétraèdres lourds CuBr_4 pour le passage de la transition de phases I(H.T.)-II(INC.)

Dans cette hypothèse de groupes rigides, la fonction de modulation \vec{u}_j de l'atome j s'écrit :

$$\vec{u}_j = \vec{\omega} \wedge \vec{r}_j + \vec{t}'$$

où \vec{r}_j est le vecteur qui joint le centre de masse du tétraèdre à l'atome j et avec :

$$\vec{u}_j = \vec{A}_j \sin(2\pi\gamma Z_j + \phi_j)$$

$$\vec{\omega} = \vec{\Omega} \sin(2\pi\gamma Z_{\text{CM}} + \phi_R)$$

$$\vec{t}' = \vec{T} \sin(2\pi\gamma Z_{\text{CM}} + \phi_T)$$

Z_j et Z_{CM} sont les coordonnées réduites suivant la direction z respectivement de l'atome j et du centre de masse du groupement.

Celui-ci étant en position spéciale $\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$, \vec{t}' et $\vec{\omega}$ auront les composantes suivantes :

$$\vec{t}' : (0, t'_y, 0)$$

$$\vec{\omega} : (\omega_x, 0, \omega_z)$$

On peut noter que la forme obtenue est identique à celle montrée par \vec{t} et $\vec{\theta}$ dans l'analyse par groupes rigides de TMAT ZnBr. Celle-ci implique pour tous les atomes j du groupement une fonction de modulation

$$\vec{u}_j = (-\omega_z y_j, \omega_z x_j - \omega_x z_j + t'_y, \omega_x y_j)$$

L'atome de cuivre étant pratiquement confondu avec le centre de masse du groupement ($Z_{\text{Cu}_{i'}} = Z_{\text{CM}}$), on a :

$$\vec{u}_{\text{Cu}_{i'}} = \vec{t}' \quad (i' = 1, 2 \text{ représente les deux groupements lourds})$$

On obtient immédiatement :

$$T_y = A_{y_{Cu_{i'}}} \quad \text{et} \quad \phi_T = \phi_{Cu}$$

De plus, nous avons pour les atomes $Br_{i'2}$ et $Br_{i'4}$ les relations :

$$u_{x_{Br_{i'2}}} - u_{x_{Br_{i'4}}} = -2 \omega_z y_{Br_{i'2}} = 2 A_{x_{Br_{i'2}}} \sin(2\pi y Z_{Br_{i'2}} + \phi_{Br_{i'2}})$$

$$u_{z_{Br_{i'2}}} - u_{z_{Br_{i'4}}} = 2 \omega_x y_{Br_{i'2}} = 2 A_{z_{Br_{i'2}}} \sin(2\pi y Z_{Br_{i'2}} + \phi_{Br_{i'2}})$$

Nous en déduisons

$$\Omega_x = \frac{A_{z_{Br_{i'2}}}}{y_{Br_{i'2}}}$$

$$\Omega_z = \frac{-A_{x_{Br_{i'2}}}}{y_{Br_{i'2}}}$$

$$\phi_R = \phi_{Br_{i'2}} + 2\pi y Z_{Br_{i'2}}$$

Les valeurs de T_y , ϕ_R , ϕ_T , Ω_x et Ω_z pour les deux groupements lourds $CuBr_4$ sont données dans le tableau ci-après :

	T_y (Å)	ϕ_R (°)	ϕ_T (°)	Ω_x (°)	Ω_z (°)
1er groupement	0,194 (13)	-50 (2)	-7 (4)	0,9 (4)	-8,8 (3)
2è groupement	0,274 (13)	-159 (1)	-140 (3)	-11,6 (4)	6,6 (3)

Nous avons alors essayé de calculer à nouveau les A_{y_j} et ϕ_j des atomes de brome à partir de ces données.

$$u_{y_j} = A_{y_j} \sin(2\pi\gamma z_j + \phi_j) = \omega_z x_j - \omega_x z_j + t'_y$$

$$= (\Omega_z x_j - \Omega_x z_j) \sin(2\pi\gamma Z_{CM} + \phi_R) + T_y \sin(2\pi\gamma Z_{CM} + \phi_T)$$

Nous obtenons immédiatement les formes suivantes pour les amplitudes et pour les phases

$$A_{y_j} = (\Omega_z x_j - \Omega_x z_j)^2 + T_y^2 + 2(\Omega_z x_j - \Omega_x z_j) T_y \cos(\phi_R - \phi_T) \quad 1/2$$

$$\text{tg } \phi = \frac{(\Omega_z x_j - \Omega_x z_j) \sin \phi_R + T_y \sin \phi_T}{(\Omega_z x_j - \Omega_x z_j) \cos \phi_R + T_y \cos \phi_T}$$

avec $\phi = \phi_j + 2\pi\gamma z_j$

Les résultats obtenus par cette approche pour les atomes de brome des deux groupements sont comparés avec les valeurs issues de l'affinement de la structure dans le tableau suivant.

	A_y (fraction de $bx10^4$)		$\phi(^{\circ})$	
	Présent calcul	Affinement structure	Présent calcul	Affinement structure
Br ₁₁	564	469	-32	-43
Br ₁₂	156	35	27	-42
Br ₁₃	102	299	42	59
Br ₂₁	477	575	-143	-180
Br ₂₂	103	134	-84	-152
Br ₂₃	597	515	-164	-123

On peut considérer que l'accord est relativement satisfaisant eu égard à la méthode de calcul employée. En effet, pour déterminer T_y , ϕ_T , ϕ_R , Ω_x et Ω_z nous avons utilisé les composantes A_x et A_z des atomes $Br_{i'2}$. Nous avons ensuite calculé directement les amplitudes et les phases atomiques à partir des paramètres des groupes rigides. Ces valeurs n'ont donc pas été affinées par moindres carrés, ce qui peut expliquer les variations enregistrées entre les phases et les amplitudes issues de ces deux déterminations. En outre, les différences plus sensibles entre les phases des atomes $Br_{i'2}$ peuvent être reliées à la valeur importante de la fluctuation de la phase ($\sqrt{\langle \psi^2 \rangle} = 51^\circ$) ainsi qu'à l'approximation que l'on fait en assimilant le centre de rotation du groupement à son centre de masse.

Atomes	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	A _x	A _y	A _z	φ
Cu ₁	0,2350*	1/4	0,4064 (6)	456 (50)	493 (57)	849 (69)	-	-46 (51)	-	-	208 (14)	-	-7 (4)
Br ₁₁	0,0487 (7)	1/4	0,3774 (8)	466 (51)	767 (87)	1543 (103)	-	-24 (59)	-	-	469 (17)	-	-43 (2)
Br ₁₂	0,2892 (6)	0,0274 (7)	0,3460 (5)	466 (44)	721 (39)	1441 (63)	219 (41)	142 (47)	-227 (46)	-253 (7)	35 (9)	-21 (9)	-42 (2)
Br ₁₃	0,3173 (8)	1/4	0,5402 (7)	799 (66)	1476 (102)	866 (69)	-	-94 (55)	-	-	299 (18)	-	59 (3)
Cu ₂	0,2653 (7)	3/4	0,9038 (5)	551 (56)	403 (64)	513 (53)	-	-42 (45)	-	-	294 (14)	-	-140 (3)
Br ₂₁	0,4484 (6)	3/4	0,8749 (5)	454 (45)	200 (64)	814 (58)	-	-3 (45)	-	-	575 (12)	-	-180 (1)
Br ₂₂	0,2201 (6)	0,5226 (7)	0,8539 (6)	926 (57)	633 (42)	1293 (78)	-247 (45)	69 (58)	-559 (49)	196 (9)	134 (9)	273 (8)	-152 (1)
Br ₂₃	0,1737 (8)	3/4	1,0375 (5)	986 (71)	781 (79)	605 (55)	-	252 (53)	-	-	515 (16)	-	-123 (2)

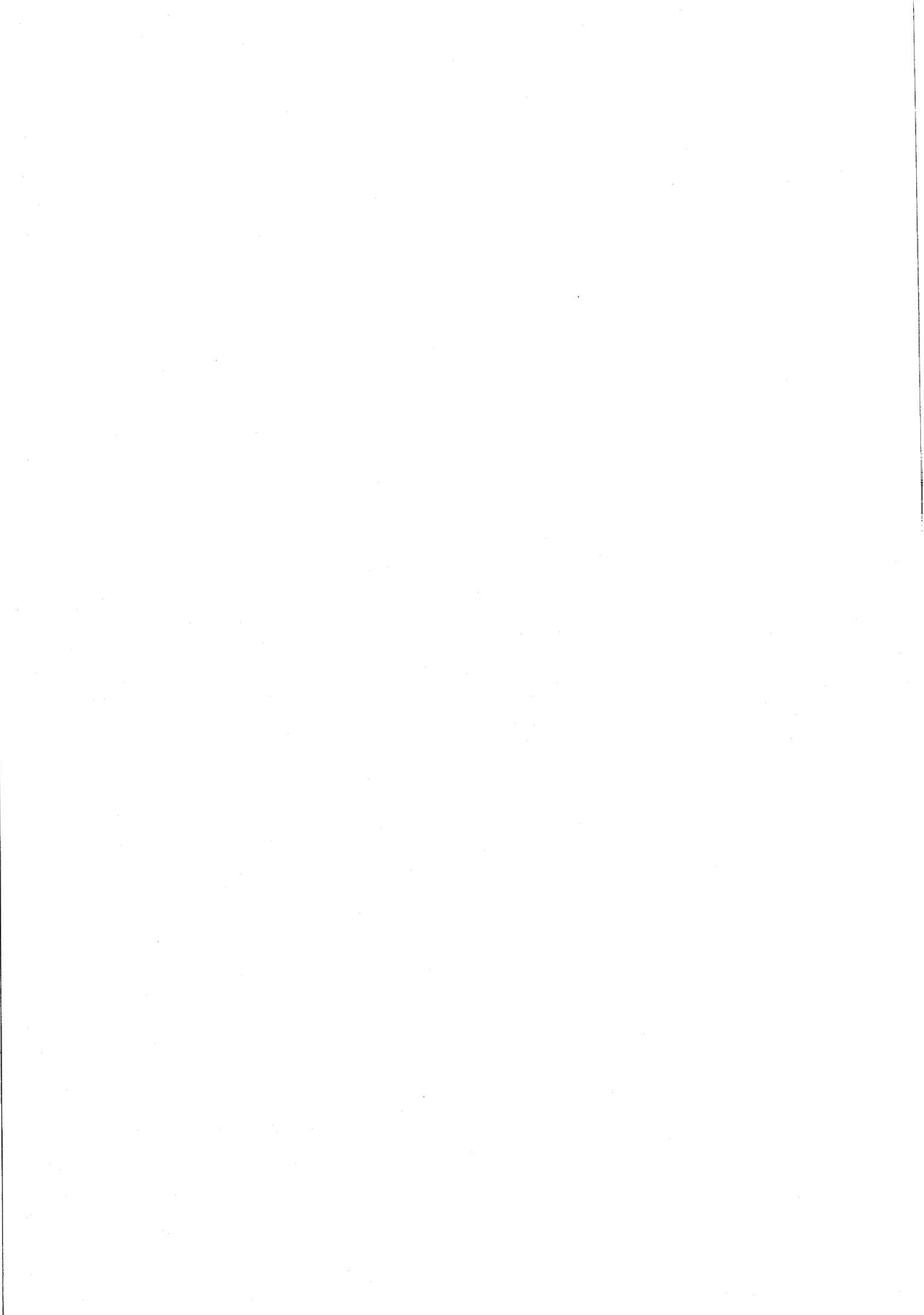
TABLEAU XIX : Positions atomiques, facteurs de température anisotropes ($\text{Å}^2 \times 10^4$), amplitudes (fraction de a, b et c $\times 10^4$) et phases ($^\circ$) de la modulation des atomes lourds.

* Coordonnée prise comme origine des x.

Atomes	x	y	z	U _{iso}	Atomes	x	y	z	U _{iso}
N ₁	0,133 (4)	1/4	0,103 (3)	406 (129)	N ₃	0,353 (6)	3/4	0,588 (5)	994 (245)
C ₁₁	0,252 (8)	1/4	0,096 (6)	924 (272)	C ₃₁	0,255 (13)	3/4	0,651 (10)	2063 (664)
C ₁₂	0,085 (5)	0,136 (6)	0,155 (4)	875 (183)	C ₃₂	0,405 (6)	0,583 (9)	0,609 (5)	1263 (255)
C ₁₃	0,106 (13)	1/4	0,006 (10)	1997 (622)	C ₃₃	0,383 (8)	3/4	0,508 (7)	1143 (351)
N ₂	0,007 (3)	1/4	0,666 (3)	211 (102)	N ₄	0,491 (8)	3/4	0,172 (6)	1221 (310)
C ₂₁	-0,056 (9)	1/4	0,755 (7)	1316 (378)	C ₄₁	0,554 (8)	3/4	0,240 (7)	998 (289)
C ₂₂	0,103 (6)	0,152 (7)	0,684 (4)	1143 (230)	C ₄₂	0,456 (4)	0,603 (6)	0,141 (3)	784 (166)
C ₂₃	-0,083 (8)	1/4	0,598 (6)	1045 (308)	C ₄₃	0,543 (13)	3/4	0,111 (10)	2109 (628)

TABLEAU XX : Paramètres de position et facteurs de température isotropes ($\text{Å}^2 \times 10^4$) pour les atomes des tétraèdres (NC₄)_{1,2,3,4} à T = 252 K (Phase incommensurable).

Conclusion



Dans le cadre de ce travail, deux composés de la famille A_2BX_4 ($A = N(CH_3)_4$; $B = Cu$ et Zn ; $X = Br$) ont été l'objet d'une étude comparative par l'intermédiaire de la diffraction X.

Les séquences de phases de ceux-ci, profondément différentes, ont été clairement établies.

Les structures des deux composés dans leur phase haute température ont été résolues. Elles ont le même groupe spatial $Pnma$ et l'un des traits les plus marquants est l'importance des facteurs d'agitation thermique et ce, aussi bien pour les tétraèdres lourds que pour les tétraèdres NC_4 . Ce fait a déjà été constaté pour d'autres membres de la famille A_2BX_4 et notamment pour les isomorphes chlorés des présents composés. L'analyse par blocs rigides a ainsi montré une amplitude quadratique moyenne de rotation très marquée autour de l'axe \vec{a} pour les deux composés. D'autre part, les tétraèdres lourds BBr_4 sont déformés par rapport au tétraèdre parfait. Les origines de ces distorsions sont cependant bien différentes puisque le tétraèdre $ZnBr_4$ est simplement soumis au champ cristallin (faible déformation) alors que la déformation importante de $CuBr_4$ (angles compris entre 102 et 127°) est due à l'effet Jahn Teller, particulièrement actif sur les tétraèdres comportant un atome central de cuivre.

Les aspects structuraux de la phase basse température de $TMAT ZnBr$ ont été rigoureusement étudiés. Aucune raie de surstructure n'ayant été observée dans cette phase, le volume de la maille élémentaire est le même dans les deux phases.

La caractéristique essentielle de cette phase basse température, monoclinique, est la naissance de deux domaines lors du passage de la transition de phases du second ordre, provoquée par la perte du plan miroir m_b du groupe spatial $Pnma$ de la phase haute température. La détermination sans ambiguïté du groupe spatial de la phase basse température de $TMAT ZnBr$ ($P112_1/a$) ainsi que l'écriture d'un programme d'affinement adapté à la spécificité des domaines ont permis une bonne résolution de cette structure ($R = 0,100$). A partir de là, il a été possible de relier ces deux phases en décrivant le passage de la phase

haute température à la phase basse température en termes de translation et de rotation d'ensemble des tétraèdres. Des considérations de symétrie ont alors permis de constater que seules la composante suivant la direction y de la translation et les composantes suivant x et z pour la rotation étaient significatives. Par ailleurs, le désordre de la phase haute température de TMAT ZnBr, pressenti lors de l'examen des résultats de la structure H.T. et confirmé par l'évolution de l'agitation thermique dans la phase B.T., a pu être mis en évidence et relié aux deux domaines de la phase basse température.

Une partie importante de ce mémoire a été consacrée à la phase incommensurable du composé TMAT CuBr. Cette phase est caractérisée par un vecteur de modulation dont la direction suivant \vec{c}^* demeure à ce jour l'unique exemple parmi les membres de la famille A_2BX_4 qui possèdent ce type de phase.

L'évolution du vecteur d'onde de la modulation a été enregistrée sur tout le domaine en température de la phase incommensurable.

Par ailleurs, les profils successifs d'une réflexion satellite lors de la descente en température, avec en particulier la naissance d'un deuxième satellite à 250 K, ont pu être analysés et rapprochés des résultats obtenus par HASEBE et al. (1982).

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le formalisme de DE WOLFF-JANNER-JANSSEN dans un espace à (3+1) dimensions pour décrire les éléments de symétrie du cristal dans la phase incommensurable. Ces considérations ont permis la détermination du supergroupe d'espace $P_{21}^{P2_1ma}$ pour lequel un programme d'affinement a été écrit. La résolution de cette structure modulée a pu être menée à terme ($R = 0,087$) pour les conditions d'affinement suivantes :

- La fonction de modulation est prise sous la forme

$$\vec{u}_j(z) = \vec{A}_j \sin(2\pi z + \phi_j)$$

- Les atomes lourds sont décrits avec une amplitude \vec{A}_j et une phase ϕ_j de modulation (seule la composante $A_{j,y}$ est $\neq 0$ pour les atomes en position spéciale).

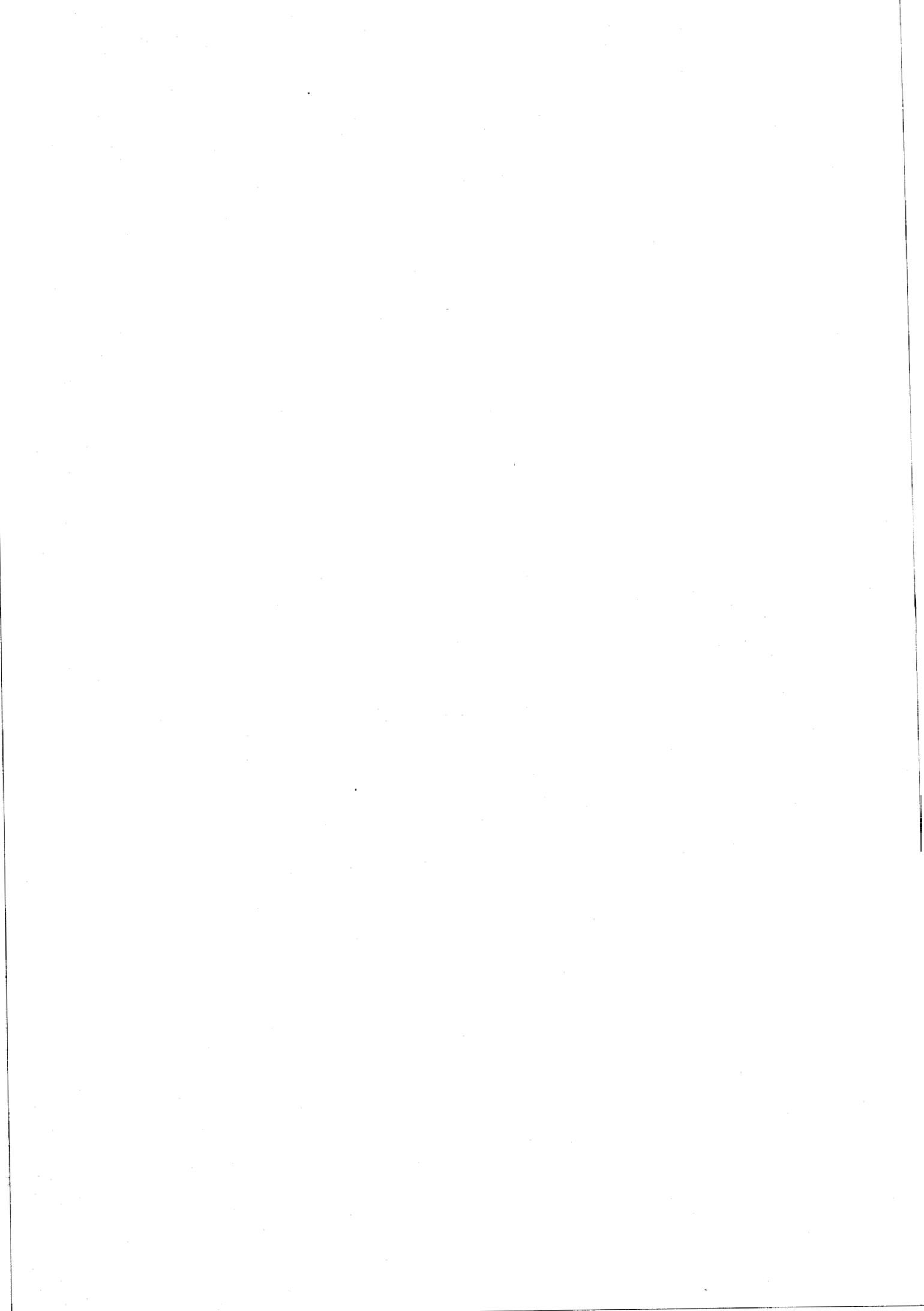
- Les atomes des tétraèdres NC_4 n'ont pas de paramètres liés à la modulation et sont décrits avec un facteur d'agitation thermique isotrope.

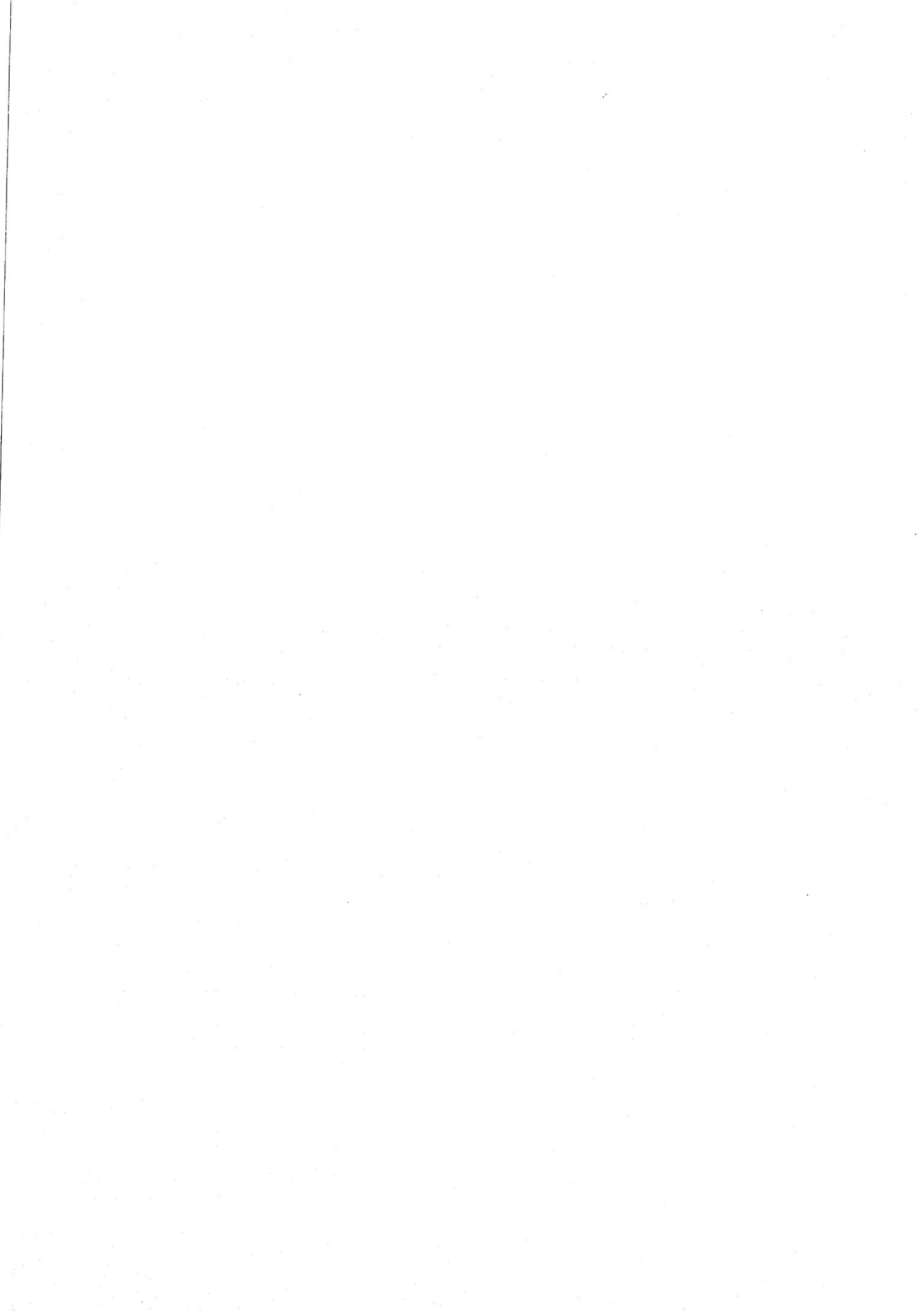
- Le terme de fluctuations de phase (phason) d'Overhauser ($\exp - \frac{1}{2} m^2 \langle \psi^2 \rangle$) est pris en considération pour les atomes lourds.

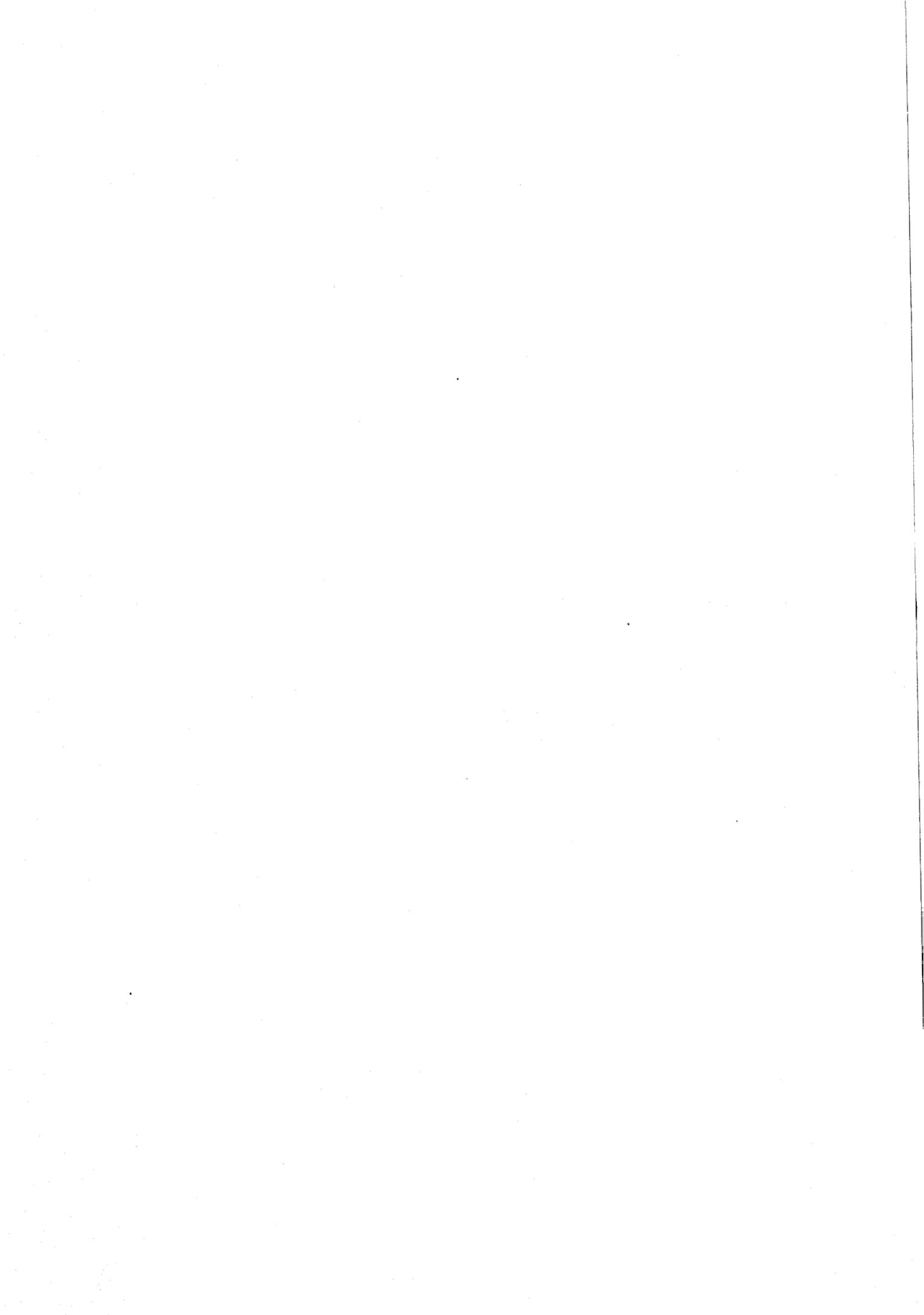
Ce dernier paramètre nous donne la valeur affinée de la fluctuation de phase $\langle \psi^2 \rangle = 0,80 \text{ rad}^2$ ($\sqrt{\langle \psi^2 \rangle} = 51^\circ$). Cette valeur importante peut expliquer le fait que l'on n'ait pas observé de satellites du second ordre.

Pour compléter cette étude, on peut envisager la détermination des structures de la phase ferroélectrique (bien que son domaine en température soit très étroit) et de la phase basse température (une méthode de fabrication des cristaux à basse température paraît indispensable) de $TMAT \text{ CuBr}$. Ce travail permettra, en particulier, une étude plus aisée par diffusion RAMAN et BRILLOUIN des deux composés.

Par ailleurs, et toujours dans le cadre d'une étude comparative, la résolution des structures modulées des autres membres de la famille A_2BX_4 tels que $TMAT \text{ ZnCl}$ peut être envisagée.







Annexe



ANNEXE 1 : Les 24 classes de Bravais suivant la représentation des supergroupes d'espace (d'après de WOLFF et al., 1981) pour chaque système cristallin.

Triclinique		$\vec{q}_i(\alpha, \beta, \gamma)$
1	$\mathbf{P}^{\bar{1}}_1$	$\vec{q}_r(0, 0, 0)$
Monoclinique plan (axe \vec{c})		$\vec{q}_i(\alpha, \beta, 0)$
2	$\mathbf{P}^{\frac{P2}{m}}_1$	$\vec{q}_r(0, 0, 0)$
3	$\mathbf{C}^{\frac{P2}{m}}_1$	$(0, 0, \frac{1}{2})$
4	$\mathbf{P}^{\frac{B2}{m}}_1$	$(0, 0, 0)$
Monoclinique axial (axe \vec{c})		$\vec{q}_i(0, 0, \gamma)$
5	$\mathbf{P}^{\frac{P2}{m}}_1$	$\vec{q}_r(0, 0, 0)$
6	$\mathbf{A}^{\frac{P2}{m}}_1$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
7	$\mathbf{P}^{\frac{B2}{m}}_1$	$(0, 0, 0)$
8	$\mathbf{B}^{\frac{B2}{m}}_1$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
Orthorhombique		$\vec{q}_i(0, 0, \gamma)$
9	$\mathbf{P}^{\frac{Pmmm}{111}}$	$\vec{q}_r(0, 0, 0)$
10	$\mathbf{B}^{\frac{Pmmm}{111}}$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
11	$\mathbf{W}^{\frac{Pmmm}{111}}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
12	$\mathbf{P}^{\frac{Immm}{111}}$	$(0, 0, 0)$
13	$\mathbf{P}^{\frac{Cmmm}{111}}$	$(0, 0, 0)$
14	$\mathbf{L}^{\frac{Cmmm}{111}}$	$(1, 0, 0)$

ANNEXE 1 : (Suite)

15	$\mathbf{P}_{111}^{\text{Ammm}}$	(0,0,0)
16	$\mathbf{A}_{111}^{\text{Ammm}}$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
17	$\mathbf{P}_{111}^{\text{Fmmm}}$	(0,0,0)
18	$\mathbf{L}_{111}^{\text{Fmmm}}$	(1,0,0)

Tétragonal		$\vec{q}_i (0, 0, \gamma)$
19	$\mathbf{P}_{111}^{\text{P4/mmm}}$	$\vec{q}_r (0, 0, 0)$
20	$\mathbf{W}_{111}^{\text{P4/mmm}}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
21	$\mathbf{P}_{111}^{\text{I4/mmm}}$	(0,0,0)

Trigonal / hexagonal		$\vec{q}_i (0, 0, \gamma)$
22	$\mathbf{P}_{11}^{\text{R}\bar{3}m}$	$\vec{q}_r (0, 0, 0)$
23	$\mathbf{R}_{111}^{\text{P}\bar{3}1m}$	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
24	$\mathbf{P}_{111}^{\text{P6/mmm}}$	(0,0,0)

ANNEXE 2 : Supergroupes d'espace à (3+1) dimensions, décrivant des structures incommensurables avec un vecteur d'onde de modulation unidimensionnel. Ceux-ci sont donnés pour chaque système cristallin et pour chaque classe de Bravais (d'après de WOLFF et al., 1981). Le chiffre ou le nombre souligné correspond au numéro du groupe spatial de base des tables internationales de cristallographie (1969). La suite de chiffres à droite du groupe spatial de base représente les possibles parties internes du supergroupe d'espace notées à gauche des classes de Bravais.

Triclinic

Bravais class	1	
1:1	P^1_1	
1. $P1$	1	
1:1	P^1_1	
2. $P\bar{1}$	1	•

Monoclinic P (e unique)

Bravais class	2		3	
1:1	P^2_1	C^2_1		
3a. $P2$	1	1		
4a. $P2_1$	1	-		
1:1	P^2_1	C^2_1		
2:s	P^2_1	C^2_1		
6a. Pm	12	1		
7a. Pb	1	1		
1:1	P^2_1	C^2_1		
2:1s	P^2_1	C^2_1		
10a. $P2/m$	12	1		
11a. $P2_1/m$	12	-		
13a. $P2/b$	1	1		
14a. $P2_1/b$	1	-		

Bravais class	5		6	
1:1	P^2_1	A^2_1		
2:s	P^2_1	A^2_1		
3b. $P2$	12	1		
4b. $P2_1$	1	1		
1:1	P^2_1	A^2_1		
6b. Pm	1	1		
7b. Pb	1	1		
Bravais class	5		6	
1:1	P^2_1	A^2_1		
2:1s	P^2_1	A^2_1		
10b. $P2/m$	12	1		
11b. $P2_1/m$	1	1		
13b. $P2/b$	12	1		
14b. $P2_1/b$	1	1		

Monoclinic B (e unique)

Bravais class	4	
1:1	P^2_1	
5a. $B2$	1	
1:1	P^2_1	
2:s	P^2_1	
8a. Bm	12	
9a. Bb	1	
1:1	P^2_1	
2:1s	P^2_1	
12a. $B2/m$	12	
15a. $B2/b$	1	

Bravais class	7		8	
1:1	P^2_1	B^2_1		
2:s	P^2_1	B^2_1		
5b. $B2$	12	1		
1:1	P^2_1	B^2_1		
8b. Bm	1	1		
9b. Bb	1	-		
1:1	P^2_1	B^2_1		
2:1s	P^2_1	B^2_1		
12b. $B2/m$	12	1		
15b. $B2/b$	12	-		

Orthorhombic P

Bravais class	9		10		11	
1:1	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
2:1s	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
16. $P222$	12	1	1			
17a. $P222$	1	1	1			
17b. $P2_122$	12	1	-			
18a. $P2_12_12_1$	12	-	-			
18b. $P2_12_12_1$	1	1	-			
19. $P2_12_12_1$	1	-	-			
1:1	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
2:1s	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
3:ss1						
4:1ss						
5:qq1						
25a. $Pmm2$	123	12	1			
26a. $Pmc2_1$	12	12	1			
26b. $Pcm2_1$	-	1	-			
27a. $Pcc2$	12	1	1			

Orthorhombic P (cont.)

Bravais class	9		10		11	
28a. $Pma2$	1234	12	-			
29a. $Pca2_1$	14	1	-			
30a. $Pcn2$	12	1	-			
31a. $Pmn2_1$	12	12	-			
32a. $Pba2$	123	-	5			
33a. $Pbn2_1$	12	-	5			
34a. $Pnn2$	12	-	5			
1:1	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
2:1s	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
25b. $P2/m$	-	12	-			
28b. $Pm2_1$	-	12	-			
28c. $Pc2/m$	-	1	-			
32b. $Pc2_1$	-	1	-			
1:1	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
2:1s	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
3:1q1						
25c. $P2/m$	12	1	1			
26c. $P2/am$	12	1	-			
26d. $P2/ma$	12	1	-			
27b. $P2/a$	12	1	-			
28d. $P2cm$	1	1	1			
28e. $P2mb$	12	-	-			
29b. $P2ca$	1	1	-			
29c. $P2ab$	12	-	-			
30b. $P2na$	1	1	-			
30c. $P2an$	12	-	3			
31b. $P2/n$	1	1	-			
31c. $P2/mn$	12	-	-			
32c. $P2cb$	1	-	-			
33b. $P2/nb$	1	-	-			
33c. $P2/cn$	1	-	-			
34b. $P2nn$	1	-	3			
1:1	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
2:1s	P^2_1	B^2_1	W^2_1			
3:ss1						
4:1s1						
5:qq1						
47. $Pmmm$	123	12	1			
48. $Pnnn$	12	-	5			
49a. $Pccm$	12	1	1			
49b. $Pmaa$	1234	12	-			
50a. $Pban$	123	-	5			
50b. $Pcna$	12	1	-			
51a. $Pnma$	1234	12	-			
51b. $Pnam$	1234	12	-			
51c. $Pmcm$	12	12	-			
51d. $Pcmm$	-	1	1			
52a. $Pnna$	12	-	-			
52b. $Pbnn$	12	-	5			
52c. $Pcnn$	12	-	-			
53a. $Pnna$	12	12	-			
53b. $Pcnn$	12	1	-			
53c. $Pbnn$	1234	-	-			

Orthorhombic P (cont.)

Bravais class	9		10		11	
54a. $Pcca$	12	1	-			
54b. $Pcaa$	14	1	-			
54c. $Pbab$	1234	-	-			
55a. $Pbam$	123	-	-			
55b. $Pcma$	14	1	-			
56a. $Pccn$	12	-	-			
56b. $Pbnb$	12	-	-			
57a. $Pcam$	14	1	-			
57b. $Pmca$	12	12	-			
57c. $Pbma$	1234	-	-			
58a. $Pnmm$	12	-	-			
58b. $Pmnn$	12	-	-			
59a. $Pmnn$	123	-	-			
59b. $Pmnm$	12	12	-			
60a. $Pbcn$	12	-	-			
60b. $Pnca$	12	-	-			
60c. $Pbna$	12	-	-			
61. $Pbca$	12	-	-			
62a. $Pnma$	14	-	-			
62b. $Pbnn$	12	-	-			
62c. $Pmcn$	12	-	-			

Orthorhombic I

Bravais class	12	
1:1	P^2_1	
2:1s	P^2_1	
23. $I222$	12	
24. $I2_12_12_1$	1	
1:1	P^2_1	
2:1s	P^2_1	
3:ss1		
4:1s1		
44a. $Imm2$	123	
45a. $Iba2$	123	
46a. $Ima2$	1234	
1:1	P^2_1	
2:1s	P^2_1	
44b. $I2mm$	12	
45b. $I2cb$	1	
46b. $I2mb$	12	
46c. $I2cm$	1	
1:1	P^2_1	
2:1s	P^2_1	
3:ss1		
4:1s1		
71. $Immm$	123	
72a. $Iban$	123	
72b. $Ic2c$	1234	
73. $Ibca$	123	
74a. $Imma$	123	
74b. $Icmm$	1234	

Orthorhombic F

Bravais class	17	18
1:īīī 2:īīs	P^{222}_{222} īīī	LF^{222}_{222} īīī
22. F222	12	1
1:111 2:s1s 3:ss1	P^{222}_{111} īīī	LF^{222}_{111} īīī
42a. Fmm2	123	123
43a. Fdd2	123	-
1:īīī 1:īīī	P^{222}_{111} īīī	LF^{222}_{111} īīī
42b. F2mm	12	12
43b. F2dd	12	-
1:111 2:s1ī 3:ssī	P^{222}_{111} īīī	LF^{222}_{111} īīī
69. Fmmm	123	123
70. Fddd	123	-

Orthorhombic C

Bravais class	13	14
1:īīī 2:īīs	PC^{222}_{111} īīī	LC^{222}_{111} īīī
20a. C222 ₁	1	1
21a. C222	12	12
1:111 2:s1s 3:ss1	PC^{222}_{111} īīī	LC^{222}_{111} īīī
35a. Cmm2	123	123
36a. Cmc2 ₁	12	12
37a. Ccc2	12	12
1:īīī 2:īīsī	PC^{222}_{111} īīī	LC^{222}_{111} īīī
38a. C2mm	12	12
39a. C2mb	12	12
40a. C2cm	1	1
41a. C2cb	1	1
1:111 2:s1ī 3:ssī	PC^{222}_{111} īīī	LC^{222}_{111} īīī
63a. Cmcm	12	12
64a. Cmca	12	12
65a. Cmmm	123	123
66a. Cccm	12	12
67a. Cmca	12	12
68a. Ccca	12	12

Orthorhombic A

Bravais class	15	16
1:īīī 2:īīs	P^{222}_{111} īīī	A^{222}_{111} īīī
20b. A2,22	12	-
21b. A222	12	1

Orthorhombic A (cont.)

Bravais class	15	16
1:īīī 2:īīsī	P^{222}_{111} īīī	A^{222}_{111} īīī
35b. A2mm	12	12
36b. A2,am	12	-
36c. A2,ma	12	-
37b. A2aa	12	-
1:111 2:s1s 3:ss1 4:1ss	P^{222}_{111} īīī	A^{222}_{111} īīī
38b. Amm2	1234	14
39b. Abm2	1234	14
40b. Ama2	1234	-
41b. Aba2	1234	-
1:īīī 2:sīī	P^{222}_{111} īīī	A^{222}_{111} īīī
38c. Am2m	12	1
39c. Ac2m	12	1
40c. Am2a	12	-
41c. Ac2a	12	-
1:111 2:s1ī 3:ssī 4:1sī	P^{222}_{111} īīī	A^{222}_{111} īīī
63b. Amam	1234	-
63c. Amma	1234	-
64b. Abma	1234	-
64c. Acam	1234	-
65b. Ammm	1234	14
66b. Amaa	1234	-
67b. Acmm	1234	14
68b. Acaa	1234	-

Tetragonal P

Bravais class	19	20
1:1 2:q 3:s	P^4_1	W^4_1
75. P4	123	12
76. P4 ₁	1	1
77. P4 ₂	12	12
78. P4 ₃	1	1
1:ī 2:sī	P^4_1	W^4_1
81. P4	1	1
1:111 2:s1ī 3:qī	P^4_1	W^4_1
83. P4/m	12	1
84. P4 ₁ /m	1	1
85. P4/n	12	3
86. P4 ₂ /n	1	3
1:īīī 2:qīī 3:sīī	P^{422}_{111} īīī	W^{422}_{111} īīī
89. P422	123	12
90. P42,2	123	-
91. P4,22	1	1
92. P4,2,2	1	-

Tetragonal P (cont.)

Bravais class	19	20
93. P4,22	12	12
94. P4,2,2	12	-
95. P4,22	1	1
96. P4,2,2	1	-
1:111 2:ss1 3:1ss 4:s1s 5:qq1 6:qq2	P^{422}_{111} īīī	W^{422}_{111} īīī
99. P4mm	1234	13
100. P4bm	1234	56
101. P4,cm	13	13
102. P4,nm	13	56
103. P4cc	12	1
104. P4nc	12	5
105. P4,mc	12	1
106. P4,bc	12	5
1:īīī 2:īīs	P^{422}_{111} īīī	W^{422}_{111} īīī
111. P42m	12	12
112. P42c	1	1
113. P42,m	12	-
114. P42,c	1	-
1:īīī 2:īīsī	P^{422}_{111} īīī	W^{422}_{111} īīī
115. P4m2	12	1
116. P4c2	1	1
117. P4b2	12	1
118. P4n2	1	1
1:1īīī 2:sīīsī 3:1īīss 4:sīīs 5:qīq1 6:qīqs	P^{422}_{111} īīī	W^{422}_{111} īīī
123. P4/mmm	1234	13
124. P4/mcc	12	1
125. P4/nbm	1234	56
126. P4/nnc	12	5
127. P4/nbm	1234	-
128. P4/nmc	12	-
129. P4/nmm	1234	-
130. P4/ncc	12	-
131. P4 ₂ /mmc	12	1
132. P4 ₂ /mcm	13	13
133. P4 ₂ /nbc	12	5
134. P4 ₂ /nmm	13	56
135. P4 ₂ /mbc	12	-
136. P4 ₂ /mnm	13	-
137. P4 ₂ /nmc	12	-
138. P4 ₂ /ncm	13	-

Tetragonal I

Bravais class	21
1:1 2:q 3:s	P^4_1
79. I4	123
80. I4 ₁	12
1:ī 2:īīs	P^4_1

Tetragonal I (cont.)

Bravais class	21
82. I4	1
1:īī 2:sī	$P^{4/m}_{111}$ īīī
87. I4/m	12
88. I4/a	1
1:īīī 2:qīī 3:sīī	P^{422}_{111} īīī
97. I422	123
98. I4,22	12
1:111 2:ss1 3:1ss 4:s1s	P^{422}_{111} īīī
107. I4mm	1234
108. I4cm	1234
109. I4,md	12
110. I4,cd	12
1:īīī 2:īīsī	P^{422}_{111} īīī
119. I4m2	12
120. I4c2	1
1:īīī 2:īīs	P^{422}_{111} īīī
121. I42m	12
122. I42d	1
1:1īīī 2:sīīsī 3:1īīss 4:sīīs	P^{422}_{111} īīī
139. I4/mmm	1234
140. I4/mcm	1234
141. I4 ₁ /amd	12
142. I4 ₁ /acd	12

Trigonal R

Bravais class	22
1:1 2:s	P^3_1
146. R3	12
1:ī 2:īīs	P^3_1
148. R3	1
1:īī 2:īīsī	P^{321}_{111} īīī
155. R32	12
1:111 2:1s	P^{321}_{111} īīī
160. R3m	12
161. R3c	1
1:īī 2:īīs	P^{321}_{111} īīī

Trigonal R (cont.)

Bravais class	22
166. $R\bar{3}m$	12
167. $R3c$	1

Trigonal P

Bravais class	23	24
1:1	R^P_1	P^P_1
2:1		
143. $P3$	1	12
144. $P3_1$	1	1
145. $P3_2$	1	1
1:1	R^P_1	P^P_1
147. $P\bar{3}$	1	1
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:111		
149. $P312$	1	12
151. $P3_112$	1	1
153. $P3_212$	1	1
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:111		
150. $P321$	-	12
152. $P3_121$	-	1
154. $P3_221$	-	1

Trigonal P (cont.)

Bravais class	23	24
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:1s1		
156. $P3m1$	-	12
158. $P3c1$	-	1
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:11s		
157. $P31m$	12	12
159. $P31c$	1	1
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:11s		
162. $P\bar{3}1m$	12	12
163. $P\bar{3}1c$	1	1
1:111	R^P_{111}	P^P_{111}
2:1s1		
164. $P\bar{3}m1$	-	12
165. $P\bar{3}c1$	-	1

Hexagonal P

Bravais class	24
1:1	
2:h	
3:r	
4:s	P^P_1

Hexagonal P (cont.)

Bravais class	24
168. $P6$	1234
169. $P6_1$	1
170. $P6_2$	1
171. $P6_3$	12
172. $P6_4$	12
173. $P6_5$	12
1:1	P^P_1
174. $P\bar{6}$	1
1:11	P^P_{11}
2:11	
175. $P6/m$	12
176. $P6_1/m$	1
1:111	P^P_{111}
2:111	
3:111	
4:111	
177. $P622$	1234
178. $P6_122$	1
179. $P6_222$	1
180. $P6_322$	12
181. $P6_422$	12
182. $P6_522$	12
1:111	P^P_{111}
2:111	

Hexagonal P (cont.)

Bravais class	24
3:1ss	
4:1ss	
183. $P6mm$	1234
184. $P6cc$	14
185. $P6_1cm$	13
186. $P6_2cm$	13
1:111	P^P_{111}
2:1s1	
187. $P\bar{6}m2$	12
188. $P\bar{6}c2$	1
1:111	P^P_{111}
2:11s	
189. $P\bar{6}2m$	12
190. $P\bar{6}2c$	1
1:111	P^P_{111}
2:1s1	
3:11s	
4:11s	
191. $P6/mmm$	1234
192. $P6/mcc$	14
193. $P6_1/mcm$	13
194. $P6_2/mmc$	13

ANNEXE 3 : Conditions spéciales obtenues pour les opérations de symétrie des supergroupes d'espace (de WOLFF et al., 1981).

h k l m

Monoclinique plan (axe \vec{c})

$$0\ 0\ l\ 0 \quad l = 2n : \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$h\ k\ 0\ m \quad k = 2n : \begin{pmatrix} b \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad m = 2n : \begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$$

Monoclinique axial / orthorhombique / tétragonal (\vec{q}_1 le long de \vec{c}^*)

$$0\ 0\ l\ m \quad l = 2n : \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad m = 2n : \begin{pmatrix} 2 \\ s \end{pmatrix} ; \quad l+m = 2n : \begin{pmatrix} 2 \\ s \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$h\ 0\ 0\ 0 \quad h = 2n : \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$h\ k\ 0\ 0 \quad h = 2n : \begin{pmatrix} a \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad k = 2n : \begin{pmatrix} b \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad h+k = 2n : \begin{pmatrix} n \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$h+k = 4n : \begin{pmatrix} d \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$0\ k\ l\ m \quad k = 2n : \begin{pmatrix} b \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad k+l = 2n : \begin{pmatrix} n \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad k+l+m = 2n : \begin{pmatrix} n \\ s \end{pmatrix}$$

$$l = 2n : \begin{pmatrix} c \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad k+m = 2n : \begin{pmatrix} b \\ s \end{pmatrix} ; \quad k+l = 4n : \begin{pmatrix} d \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$m = 2n : \begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix} ; \quad l+m = 2n : \begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} ; \quad k+l+2m = 4n : \begin{pmatrix} d \\ s \end{pmatrix}$$

Tétragonal

$$0\ 0\ l\ m \quad l = 2n : \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} ; \quad l = 4n : \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad 2l+m = 4n : \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ q \end{pmatrix}$$

$$m = 2n : \begin{pmatrix} 4 \\ s \end{pmatrix} ; \quad m = 4n : \begin{pmatrix} 4 \\ q \end{pmatrix}$$

$$h\ h\ l\ m \text{ (suivant } \vec{a}-\vec{b}) \quad l = 2n : \begin{pmatrix} c \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad m = 2n : \begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix} ; \quad 2k+l = 4n : \begin{pmatrix} d \\ 1 \end{pmatrix}$$

Trigonal / hexagonal

$$0\ 0\ l\ m \quad l = 2n : \begin{pmatrix} 6 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix} ; \quad m = 2n : \begin{pmatrix} 6 \\ s \end{pmatrix} ; \quad l = 3n : \begin{pmatrix} 6 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} , \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$l = 6n : \begin{pmatrix} 6 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad 2l+m = 6n : \begin{pmatrix} 6 \\ h \\ 2 \end{pmatrix} ; \quad m = 3n : \begin{pmatrix} 6 \\ t \end{pmatrix} , \begin{pmatrix} 3 \\ t \end{pmatrix}$$

$$m = 6n : \binom{6}{h} ; 3 + m = 6n : \binom{6}{h}^3$$

$$0 \ k \ \ell \ m \quad \ell = 2n : \binom{c}{1} ; m = 2n : \binom{m}{s} ; \ell + m = 2n : \binom{c}{s}$$

$$h \ h \ \ell \ m \ (\vec{a}-\vec{b}) \quad \ell = 2n : \binom{c}{1} ; m = 2n : \binom{m}{s} ; \ell + m = 2n : \binom{c}{s}$$

Conditions particulières pour les classes de Bravais 11, 20 et 23.

Classe 11

$$0 \ k \ \ell \ m \quad k+m = 4n : \binom{b}{q} ; k+2\ell+m = 4n : \binom{n}{q}$$

$$h \ k \ 0 \ 0 \quad h+k = 4n : \binom{n}{1}$$

Classe 20

$$0 \ k \ \ell \ m \ (\vec{a}-\vec{b}) \quad \ell = 2n : \binom{c}{1} ; m = 2n : \binom{m}{s}$$

$$h \ h \ \ell \ m \ (\vec{a}) \quad \ell = 2n : \binom{c}{1} ; \ell + m = 2n : \binom{c}{s} ; 2h+m = 4n : \binom{b}{q}$$

$$2h+2\ell+m = 4n : \binom{n}{q}$$

Classe 23

$$0 \ k \ \ell \ m \ (2\vec{a}-\vec{b}) \quad \ell = 2n : \binom{c}{1} ; m = 2n : \binom{m}{s}$$

ANNEXE 4 : Facteurs de structure observés F_o ($\times 10$) et calculés F_c ($\times 10$)
des reflexions principales ($h,k,l,0$) et satellites ($h,k,l,\pm 1$)
de TMAT CuBr à $T = 252$ K.

H	K	L	M	10F0	10FC	H	K	L	M	10F0	10FC	H	K	L	M	10F0	10FC
4	0	0	0	1964	1964	5	1	1	0	822	845	4	9	1	0	176	174
6	0	0	0	785	821	6	1	1	0	726	724	0	0	2	0	507	507
8	0	0	0	522	543	7	1	1	0	663	672	2	0	2	0	788	788
10	0	0	0	444	397	10	1	1	0	481	439	3	0	2	0	1627	1772
12	1	0	0	473	485	11	1	1	0	212	211	4	0	2	0	322	312
10	1	0	0	586	569	12	1	1	0	143	165	5	0	2	0	2229	2315
8	1	0	0	111	91	12	2	1	0	288	279	6	0	2	0	363	367
6	1	0	0	448	488	11	2	1	0	597	601	8	0	2	0	108	85
4	1	0	0	1937	1824	10	2	1	0	309	315	9	0	2	0	254	239
2	1	0	0	603	429	9	2	1	0	436	420	10	0	2	0	190	171
0	2	0	0	1728	2006	8	2	1	0	406	431	12	0	2	0	166	176
2	2	0	0	1505	1404	7	2	1	0	1095	1060	13	0	2	0	239	269
4	2	0	0	190	162	6	2	1	0	1611	1566	12	1	2	0	167	191
8	2	0	0	178	194	5	2	1	0	548	550	11	1	2	0	465	476
10	2	0	0	727	713	4	2	1	0	660	655	10	1	2	0	347	338
14	2	0	0	153	153	3	2	1	0	691	705	9	1	2	0	380	402
12	3	0	0	359	395	2	2	1	0	1797	1589	8	1	2	0	304	307
10	3	0	0	566	555	1	2	1	0	655	634	7	1	2	0	732	685
8	3	0	0	367	379	0	3	1	0	81	64	5	1	2	0	586	533
6	3	0	0	974	937	1	3	1	0	808	818	4	1	2	0	606	602
4	3	0	0	104	136	2	3	1	0	519	403	2	1	2	0	437	466
2	3	0	0	231	328	3	3	1	0	98	111	1	1	2	0	283	455
0	3	0	0	103	126	4	3	1	0	226	225	0	2	2	0	1598	1848
2	4	0	0	1706	1677	5	3	1	0	503	496	1	2	2	0	1528	1341
4	4	0	0	1466	1355	6	3	1	0	524	454	2	2	2	0	1681	1538
6	4	0	0	335	366	7	3	1	0	330	294	3	2	2	0	1632	1807
10	4	0	0	268	253	9	3	1	0	138	137	4	2	2	0	236	190
12	5	0	0	150	195	10	3	1	0	448	479	5	2	2	0	1061	1064
10	5	0	0	188	199	11	3	1	0	180	216	6	2	2	0	193	199
8	5	0	0	132	197	11	4	1	0	233	252	8	2	2	0	229	210
6	5	0	0	153	260	4	4	1	0	360	356	9	2	2	0	493	530
4	5	0	0	782	769	5	4	1	0	426	422	11	2	2	0	295	363
2	5	0	0	357	356	4	4	1	0	749	719	11	3	2	0	403	416
0	6	0	0	335	406	3	4	1	0	1064	996	10	3	2	0	229	207
2	6	0	0	178	247	2	4	1	0	103	135	7	3	2	0	996	1020
10	6	0	0	214	192	0	5	1	0	1086	1155	6	3	2	0	238	238
10	7	0	0	227	231	1	5	1	0	1036	1117	5	3	2	0	848	777
8	7	0	0	258	321	2	5	1	0	252	268	4	3	2	0	772	693
6	7	0	0	471	453	3	5	1	0	667	695	3	3	2	0	560	520
4	7	0	0	391	456	4	5	1	0	560	526	2	3	2	0	433	372
2	7	0	0	344	366	5	5	1	0	590	523	1	3	2	0	1221	1061
0	8	0	0	432	475	6	5	1	0	388	351	0	3	2	0	79	158
2	8	0	0	313	343	11	6	1	0	182	175	0	4	2	0	407	447
4	8	0	0	235	223	10	6	1	0	187	153	1	4	2	0	1653	1698
6	8	0	0	179	145	9	6	1	0	215	192	2	4	2	0	285	298
6	9	0	0	177	214	8	6	1	0	288	225	3	4	2	0	778	724
2	9	0	0	151	162	7	6	1	0	368	338	4	4	2	0	230	194
12	9	1	0	193	228	6	6	1	0	348	354	5	4	2	0	1562	1425
11	0	1	0	514	543	5	6	1	0	421	293	6	4	2	0	133	66
10	0	1	0	124	172	4	6	1	0	267	250	7	4	2	0	205	202
8	0	1	0	545	631	2	6	1	0	309	356	9	4	2	0	138	143
7	0	1	0	211	229	1	6	1	0	139	156	10	4	2	0	135	96
6	0	1	0	153	214	0	7	1	0	365	429	10	5	2	0	137	156
5	0	1	0	385	362	2	7	1	0	280	255	9	5	2	0	207	227
4	0	1	0	1572	1512	4	7	1	0	200	191	8	5	2	0	245	233
2	0	1	0	444	437	0	8	1	0	120	113	6	5	2	0	195	173
0	1	1	0	359	1229	0	9	1	0	359	306	5	5	2	0	299	293

2	1	1	0	726	584
3	1	1	0	756	703
4	1	1	0	736	643

1	9	1	0	265	267
2	9	1	0	401	419
3	9	1	0	282	327

3	5	2	0	380	372
1	5	2	0	141	137
0	5	2	0	108	40

H	K	L	M	10FO	10FC
0	6	2	0	364	413
1	6	2	0	208	275
2	6	2	0	331	364
3	6	2	0	143	132
5	6	2	0	199	176
2	7	2	0	151	207
7	7	2	0	325	402
5	7	2	0	449	484
4	7	2	0	164	166
3	7	2	0	371	441
1	8	2	0	361	294
3	8	2	0	335	373
5	8	2	0	217	190
5	9	2	0	166	164
12	0	3	0	244	213
9	0	3	0	775	817
8	0	3	0	118	146
7	0	3	0	517	564
6	0	3	0	691	650
5	0	3	0	573	586
4	0	3	0	129	129
3	0	3	0	964	951
2	0	3	0	1446	1433
1	0	3	0	1233	1193
0	1	3	0	1374	1569
3	1	3	0	461	449
4	1	3	0	946	949
5	1	3	0	1075	1100
6	1	3	0	1118	1086
8	1	3	0	355	331
9	1	3	0	233	279
10	1	3	0	570	564
13	1	3	0	188	184
12	2	3	0	241	256
11	2	3	0	213	212
10	2	3	0	173	238
7	2	3	0	893	904
6	2	3	0	1046	1073
5	2	3	0	1431	1396
4	2	3	0	497	572
3	2	3	0	1255	1083
2	2	3	0	1320	1306
1	2	3	0	1758	1648
0	3	3	0	790	866
1	3	3	0	948	891
2	3	3	0	103	121
3	3	3	0	898	841
4	3	3	0	773	756
5	3	3	0	545	555
6	3	3	0	721	704
7	3	3	0	165	189
8	3	3	0	255	259
9	3	3	0	277	281
10	3	3	0	410	458
9	4	3	0	413	389
7	4	3	0	378	322
6	4	3	0	337	359

H	K	L	M	10FO	10FC
1	4	3	0	412	412
0	5	3	0	807	811
1	5	3	0	690	703
2	5	3	0	410	363
3	5	3	0	427	420
4	5	3	0	508	537
5	5	3	0	589	518
6	5	3	0	467	459
3	5	3	0	234	206
10	5	3	0	237	249
7	6	3	0	259	250
6	6	3	0	263	290
5	6	3	0	941	399
4	6	3	0	283	283
3	6	3	0	158	195
2	6	3	0	319	331
1	6	3	0	286	309
0	7	3	0	144	166
1	7	3	0	516	533
2	7	3	0	120	162
3	7	3	0	322	347
4	7	3	0	143	128
6	7	3	0	147	162
0	9	3	0	245	195
1	9	3	0	316	318
2	9	3	0	245	257
3	9	3	0	302	303
1	0	4	0	1269	1259
2	0	4	0	700	747
3	0	4	0	699	584
4	0	4	0	1770	1686
5	0	4	0	741	729
6	0	4	0	1175	1194
7	0	4	0	701	763
9	0	4	0	460	500
10	0	4	0	442	423
11	0	4	0	195	189
12	0	4	0	236	267
12	1	4	0	237	259
8	1	4	0	281	303
7	1	4	0	346	342
6	1	4	0	899	913
5	1	4	0	868	872
4	1	4	0	390	423
3	1	4	0	881	812
2	1	4	0	1297	1248
1	1	4	0	730	713
0	2	4	0	301	259
1	2	4	0	768	782
2	2	4	0	1326	1366
3	2	4	0	848	866
4	2	4	0	284	272
5	2	4	0	988	971
6	2	4	0	577	520
7	2	4	0	479	521
8	2	4	0	202	125
10	2	4	0	518	541

H	K	L	M	10FO	10FC
5	3	4	0	331	300
4	3	4	0	359	318
3	3	4	0	144	137
2	3	4	0	918	836
1	3	4	0	142	139
0	4	4	0	1307	1407
1	4	4	0	534	518
2	4	4	0	864	773
4	4	4	0	1101	1013
5	4	4	0	371	377
6	4	4	0	563	568
7	4	4	0	334	357
9	4	4	0	249	285
10	4	4	0	221	220
9	5	4	0	149	177
8	5	4	0	155	187
7	5	4	0	306	315
5	5	4	0	698	687
4	5	4	0	279	278
3	5	4	0	450	455
2	5	4	0	123	136
1	5	4	0	245	246
1	6	4	0	255	271
2	6	4	0	255	265
3	6	4	0	390	353
5	6	4	0	361	336
7	6	4	0	156	144
6	7	4	0	288	319
5	7	4	0	130	97
4	7	4	0	220	285
3	7	4	0	180	200
2	7	4	0	285	270
0	8	4	0	325	283
1	8	4	0	165	103
2	8	4	0	287	303
4	8	4	0	174	198
11	0	5	0	368	366
8	0	5	0	483	533
7	0	5	0	691	687
6	0	5	0	772	774
5	0	5	0	611	638
4	0	5	0	2103	2056
3	0	5	0	263	291
2	0	5	0	1166	1113
1	0	5	0	866	815
0	1	5	0	1454	1558
1	1	5	0	460	466
2	1	5	0	245	247
3	1	5	0	265	318
5	1	5	0	1183	1224
6	1	5	0	241	269
7	1	5	0	174	201
8	1	5	0	664	712
9	1	5	0	304	321
10	1	5	0	140	145
11	1	5	0	154	159
12	2	5	0	201	192

5	4	3	0	341	334	12	2	4	0	145	134	11	2	5	0	293	327
3	4	3	0	173	157	12	3	4	0	166	227	10	2	5	0	298	243
2	4	3	0	526	494	6	3	4	0	904	904	9	2	5	0	149	174

H	K	L	M	10FO	10FC	H	K	L	M	10FO	10FC	H	K	L	M	10FO	10FC
8	2	5	0	356	356	11	1	6	0	431	449	1	1	7	0	191	262
7	2	5	0	470	489	10	1	6	0	207	226	2	1	7	0	607	562
6	2	5	0	771	759	8	1	6	0	168	189	3	1	7	0	602	583
5	2	5	0	218	243	7	1	6	0	380	363	4	1	7	0	497	404
4	2	5	0	124	190	6	1	6	0	244	243	5	1	7	0	128	145
2	2	5	0	122	169	5	1	6	0	341	339	7	1	7	0	370	405
1	2	5	0	728	651	4	1	6	0	621	608	10	1	7	0	323	281
0	3	5	0	270	275	3	1	6	0	1104	1063	12	2	7	0	230	261
1	3	5	0	692	656	2	1	6	0	114	153	10	2	7	0	267	293
2	3	5	0	550	508	1	1	6	0	215	247	9	2	7	0	165	124
3	3	5	0	276	306	0	2	6	0	1402	1403	7	2	7	0	348	418
4	3	5	0	273	371	1	2	6	0	509	496	5	2	7	0	507	511
5	3	5	0	936	888	2	2	6	0	1392	1385	4	2	7	0	999	951
6	3	5	0	223	242	3	2	6	0	570	636	3	2	7	0	234	219
7	3	5	0	142	181	4	2	6	0	859	870	2	2	7	0	165	226
3	3	5	0	415	425	5	2	6	0	222	221	1	2	7	0	501	524
9	3	5	0	140	181	6	2	6	0	540	531	0	3	7	0	1483	1540
10	3	5	0	211	230	7	2	6	0	596	605	1	3	7	0	534	559
11	4	5	0	193	206	11	3	6	0	336	346	2	3	7	0	713	673
8	4	5	0	329	358	10	3	6	0	142	108	3	3	7	0	710	704
7	4	5	0	410	406	7	3	6	0	386	396	4	3	7	0	460	500
6	4	5	0	335	406	5	3	6	0	121	137	7	3	7	0	220	217
5	4	5	0	203	252	3	3	6	0	651	663	10	3	7	0	146	153
4	4	5	0	1049	1006	1	3	6	0	384	373	12	4	7	0	164	175
2	4	5	0	615	550	1	4	6	0	1208	1106	10	4	7	0	279	262
1	4	5	0	324	408	3	4	6	0	263	282	9	4	7	0	280	288
0	5	5	0	831	879	5	4	6	0	457	490	8	4	7	0	189	180
1	5	5	0	284	248	6	4	6	0	317	361	7	4	7	0	260	248
2	5	5	0	546	512	7	4	6	0	244	263	6	4	7	0	348	371
3	5	5	0	243	209	8	4	6	0	212	217	5	4	7	0	354	351
4	5	5	0	153	209	10	4	6	0	253	234	4	4	7	0	173	252
5	5	5	0	692	496	11	5	6	0	149	146	3	4	7	0	418	414
7	5	5	0	197	222	10	5	6	0	166	163	1	4	7	0	129	110
8	5	5	0	253	301	8	5	6	0	237	282	0	5	7	0	520	503
9	5	5	0	174	189	7	5	6	0	129	161	1	5	7	0	210	181
2	6	5	0	157	148	6	5	6	0	338	358	2	5	7	0	123	138
7	6	5	0	201	225	5	5	6	0	128	173	4	5	7	0	182	200
6	6	5	0	193	164	4	5	6	0	475	465	7	5	7	0	140	157
5	6	5	0	157	172	3	5	6	0	439	393	8	5	7	0	135	110
4	6	5	0	143	103	2	5	6	0	403	370	10	5	7	0	220	177
0	7	5	0	453	478	0	6	6	0	502	519	5	6	7	0	177	147
1	7	5	0	237	219	2	6	6	0	503	478	1	6	7	0	182	149
2	7	5	0	359	358	4	6	6	0	274	256	0	7	7	0	430	409
3	7	5	0	217	243	6	6	6	0	280	261	1	7	7	0	337	357
4	7	5	0	311	241	1	8	6	0	139	166	2	7	7	0	258	297
5	7	5	0	221	189	3	8	6	0	178	208	3	7	7	0	309	296
0	9	5	0	163	171	4	9	6	0	149	178	4	7	7	0	188	203
2	9	5	0	200	247	13	0	7	0	151	165	0	0	8	0	628	669
0	0	6	0	442	534	12	0	7	0	294	287	1	0	8	0	416	493
1	0	6	0	1852	1951	10	0	7	0	429	449	2	0	8	0	472	466
2	0	6	0	175	111	9	0	7	0	480	552	4	0	8	0	211	266
3	0	6	0	444	466	8	0	7	0	323	325	5	0	8	0	143	148
4	0	6	0	130	139	7	0	7	0	351	349	6	0	8	0	406	420
5	0	6	0	694	679	6	0	7	0	676	613	9	0	8	0	164	169
6	0	6	0	539	498	5	0	7	0	466	484	10	0	8	0	368	368
7	0	6	0	603	595	4	0	7	0	658	633	11	0	8	0	231	232
8	0	6	0	359	364	3	0	7	0	924	863	11	1	8	0	243	239

10	0	6	0	374	363
11	0	6	0	145	143
12	1	0	0	169	184

2	0	7	0	335	353
1	0	7	0	117	233
0	1	7	0	1614	1856

9	1	8	0	379	401
8	1	8	0	174	151
7	1	8	0	297	313

H	K	L	M	10F0	10FC
6	1	8	0	467	473
4	1	8	0	177	189
3	1	8	0	501	471
2	1	8	0	553	482
1	1	8	0	113	183
0	2	8	0	204	123
1	2	8	0	1614	1576
2	2	8	0	592	624
3	2	8	0	963	920
5	2	8	0	370	348
6	2	8	0	203	197
8	2	8	0	181	163
10	2	8	0	206	265
9	3	8	0	230	261
8	3	8	0	126	130
5	3	8	0	251	267
5	3	8	0	144	154
4	3	8	0	135	116
3	3	8	0	552	483
2	3	8	0	265	278
1	3	8	0	250	239
0	4	8	0	324	366
1	4	8	0	186	219
3	4	8	0	116	171
4	4	8	0	160	135
6	4	8	0	189	231
10	4	8	0	178	160
11	4	8	0	164	137
9	5	8	0	231	244
7	5	8	0	273	248
6	5	8	0	145	153
5	5	8	0	315	308
2	5	8	0	143	194
1	6	8	0	473	454
2	6	8	0	186	184
3	6	8	0	363	349
5	6	8	0	232	214
3	7	8	0	181	190
11	0	9	0	154	154
10	0	9	0	321	337
8	0	9	0	401	476
7	0	9	0	657	600
5	0	9	0	643	624
4	0	9	0	279	347
3	0	9	0	529	502
2	0	9	0	329	302
1	0	9	0	448	533
0	1	9	0	520	577
2	1	9	0	893	831
5	1	9	0	624	585
6	1	9	0	126	140
7	1	9	0	123	149
9	1	9	0	185	226
9	2	9	0	217	223
8	2	9	0	205	232
7	2	9	0	133	181
6	2	9	0	341	347

H	K	L	M	10F0	10FC
0	3	9	0	541	587
1	3	9	0	252	295
2	3	9	0	757	778
3	3	9	0	156	143
5	3	9	0	484	462
10	4	9	0	189	190
8	4	9	0	318	320
7	4	9	0	345	343
5	4	9	0	295	329
4	4	9	0	233	236
3	4	9	0	220	256
1	4	9	0	232	271
0	5	9	0	200	199
1	5	9	0	150	119
2	5	9	0	209	256
5	5	9	0	232	209
0	7	9	0	318	307
1	7	9	0	210	182
2	7	9	0	206	229
3	7	9	0	179	175
5	7	9	0	148	114
6	8	9	0	168	97
0	0	10	0	246	312
1	0	10	0	415	340
3	0	10	0	527	446
4	0	10	0	131	121
5	0	10	0	396	420
6	0	10	0	467	458
8	0	10	0	429	441
10	0	10	0	224	233
9	1	10	0	291	288
6	1	10	0	253	278
5	1	10	0	211	213
4	1	10	0	501	488
2	1	10	0	468	441
1	1	10	0	517	538
0	2	10	0	490	491
1	2	10	0	195	240
2	2	10	0	511	495
3	2	10	0	351	380
4	2	10	0	423	437
5	2	10	0	318	313
6	2	10	0	404	439
8	2	10	0	248	250
9	3	10	0	215	237
6	3	10	0	140	148
4	3	10	0	200	205
2	3	10	0	290	251
1	3	10	0	352	355
1	4	10	0	147	182
3	4	10	0	257	217
5	4	10	0	184	197
6	4	10	0	280	288
8	4	10	0	244	237
6	5	10	0	195	210
4	5	10	0	230	253
2	5	10	0	242	260

H	K	L	M	10F0	10FC
4	6	10	0	178	148
6	6	10	0	190	157
9	0	11	0	172	194
6	0	11	0	414	392
5	0	11	0	456	458
4	0	11	0	232	243
3	0	11	0	501	564
2	0	11	0	504	473
0	1	11	0	173	171
2	1	11	0	255	255
3	1	11	0	429	391
4	1	11	0	267	240
5	1	11	0	280	251
6	1	11	0	235	201
7	1	11	0	472	458
8	2	11	0	232	214
5	2	11	0	329	283
4	2	11	0	169	160
3	2	11	0	342	338
2	2	11	0	124	193
0	3	11	0	309	285
3	3	11	0	313	325
4	3	11	0	244	238
5	3	11	0	253	254
6	3	11	0	147	164
7	3	11	0	359	324
6	4	11	0	197	205
5	4	11	0	282	289
3	4	11	0	267	254
2	4	11	0	241	272
2	5	11	0	160	157
3	5	11	0	219	198
5	5	11	0	171	145
7	5	11	0	160	149
0	7	11	0	161	144
2	0	12	0	217	183
3	0	12	0	152	136
4	0	12	0	195	255
5	0	12	0	308	282
6	0	12	0	200	236
7	0	12	0	134	143
8	0	12	0	305	335
4	1	12	0	556	508
2	1	12	0	163	184
0	2	12	0	333	272
1	2	12	0	249	288
3	2	12	0	326	351
5	2	12	0	288	278
6	2	12	0	237	238
8	2	12	0	381	354
4	3	12	0	472	422
2	3	12	0	203	195
5	4	12	0	159	149
8	4	12	0	177	186
4	5	12	0	137	158
1	6	12	0	144	132
3	0	13	0	227	239

4 2 9 0 169 144
 2 2 9 0 545 537
 1 2 9 0 200 230

1 5 10 0 204 196
 0 6 10 0 262 255
 2 6 10 0 302 257

0 1 13 0 158 148
 1 1 13 0 291 268
 2 1 13 0 459 416

H	K	L	M	10FO	10FC
4	1	13	0	146	192
7	1	13	0	234	225
5	2	13	0	266	255
4	2	13	0	199	181
3	2	13	0	376	357
1	3	13	0	230	246
2	3	13	0	308	344
6	3	13	0	145	145
7	3	13	0	167	192
0	5	13	0	188	122
2	5	13	0	274	221
0	0	14	0	368	353
1	0	14	0	269	246
3	0	14	0	402	367
4	1	14	0	151	131
2	1	14	0	175	169
1	1	14	0	165	187
0	2	14	0	329	392
2	2	14	0	193	208
3	2	14	0	245	246
7	2	14	0	172	154
1	4	14	0	179	164
3	4	14	0	245	205
5	0	15	0	144	89
3	0	15	0	156	145
1	0	15	0	151	164
0	1	15	0	128	114
1	1	15	0	273	267
2	1	15	0	206	201
3	1	15	0	248	235
1	3	15	0	173	199
2	3	15	0	148	138
3	3	15	0	162	157
0	0	16	0	230	246
2	0	16	0	298	280
0	2	16	0	136	159
2	2	16	0	215	211
1	1	17	0	155	125
7	1	1	-1	166	150
5	1	1	-1	234	209
4	1	1	-1	472	400
3	1	1	-1	294	343
0	2	1	-1	435	547
1	2	1	-1	244	262
2	2	1	-1	145	128
3	2	1	-1	132	130
6	2	1	-1	251	117
7	2	1	-1	192	218
8	2	1	-1	263	242
7	3	1	-1	234	208
6	3	1	-1	338	381
5	3	1	-1	223	238
4	3	1	-1	297	360
2	3	1	-1	207	185
1	3	1	-1	227	219
0	3	1	-1	166	73
0	4	1	-1	649	818

H	K	L	M	10FO	10FC
4	4	1	-1	428	338
5	4	1	-1	366	339
6	4	1	-1	218	214
0	5	1	-1	194	19
1	5	1	-1	228	284
3	5	1	-1	387	351
4	5	1	-1	493	500
5	5	1	-1	205	232
6	5	1	-1	236	190
1	6	1	-1	248	272
0	6	1	-1	444	505
8	1	2	-1	473	468
7	1	2	-1	189	87
6	1	2	-1	419	426
4	1	2	-1	410	307
3	1	2	-1	161	246
2	1	2	-1	132	255
0	1	2	-1	158	225
0	2	2	-1	145	80
2	2	2	-1	110	106
3	2	2	-1	286	265
4	2	2	-1	199	296
5	2	2	-1	186	126
6	2	2	-1	216	287
8	3	2	-1	191	176
7	3	2	-1	200	219
6	3	2	-1	510	458
5	3	2	-1	205	224
4	3	2	-1	456	483
1	3	2	-1	528	480
0	3	2	-1	782	776
0	4	2	-1	336	330
1	4	2	-1	133	104
2	4	2	-1	243	186
3	4	2	-1	253	317
4	4	2	-1	400	370
5	4	2	-1	300	369
6	4	2	-1	233	239
3	5	2	-1	187	164
1	5	2	-1	238	170
0	5	2	-1	769	756
3	6	2	-1	219	192
4	6	2	-1	281	294
3	1	3	-1	192	137
7	1	3	-1	271	316
7	2	3	-1	179	171
5	2	3	-1	159	165
2	2	3	-1	339	353
1	2	3	-1	127	188
0	2	3	-1	175	161
0	3	3	-1	138	134
1	3	3	-1	455	379
2	3	3	-1	420	498
3	3	3	-1	218	196
4	3	3	-1	317	331
6	3	3	-1	421	354
6	4	3	-1	398	475

H	K	L	M	10FO	10FC
1	4	3	-1	521	458
0	4	3	-1	131	155
0	5	3	-1	273	264
1	5	3	-1	322	309
2	5	3	-1	195	186
3	5	3	-1	260	233
3	6	3	-1	184	183
2	6	3	-1	316	308
7	1	4	-1	428	355
5	1	4	-1	194	258
3	1	4	-1	575	483
2	1	4	-1	176	158
1	1	4	-1	287	330
1	2	4	-1	417	376
2	2	4	-1	124	95
5	2	4	-1	264	272
7	2	4	-1	244	231
7	3	4	-1	333	333
6	3	4	-1	165	207
5	3	4	-1	914	792
4	3	4	-1	176	134
2	3	4	-1	181	226
1	3	4	-1	274	197
0	3	4	-1	341	346
0	4	4	-1	221	208
1	4	4	-1	441	501
5	4	4	-1	240	200
5	5	4	-1	378	353
3	5	4	-1	305	252
0	6	4	-1	178	133
1	6	4	-1	335	360
2	1	5	-1	245	337
6	1	5	-1	278	303
8	1	5	-1	187	185
6	2	5	-1	168	205
3	2	5	-1	204	191
2	2	5	-1	241	261
1	3	5	-1	260	246
2	3	5	-1	426	389
5	3	5	-1	151	150
6	3	5	-1	199	189
6	4	5	-1	416	343
5	4	5	-1	326	344
4	4	5	-1	409	333
1	4	5	-1	365	346
0	4	5	-1	249	300
0	5	5	-1	230	243
1	5	5	-1	221	188
2	5	5	-1	431	429
3	5	5	-1	233	219
2	6	5	-1	250	252
7	1	6	-1	168	196
6	1	6	-1	342	310
4	1	6	-1	378	330
2	1	6	-1	377	398
3	2	6	-1	180	156
6	2	6	-1	199	218

1	4	1	-1	549	574
2	4	1	-1	226	145
3	4	1	-1	210	239

5	4	3	-1	573	476
4	4	3	-1	414	402
2	4	3	-1	168	163

6	3	6	-1	329	303
5	3	6	-1	249	203
4	3	6	-1	470	472

H	K	L	M	10F0	10FC
4	3	6	-1	246	215
0	3	6	-1	777	705
0	4	6	-1	485	393
1	4	6	-1	243	257
3	4	6	-1	243	153
4	4	6	-1	351	362
5	4	6	-1	200	165
3	5	6	-1	172	195
2	5	6	-1	304	213
0	5	6	-1	333	359
7	1	7	-1	203	171
6	2	7	-1	176	202
5	2	7	-1	174	163
1	2	7	-1	237	236
1	3	7	-1	244	352
3	3	7	-1	287	341
4	3	7	-1	210	178
5	4	7	-1	270	228
4	4	7	-1	203	273
2	4	7	-1	186	174
1	4	7	-1	459	373
0	4	7	-1	432	461
0	5	7	-1	352	220
1	5	7	-1	223	213
5	1	8	-1	204	229
3	1	8	-1	388	328
1	1	8	-1	217	205
2	2	8	-1	148	128
5	3	8	-1	346	322
1	3	8	-1	493	430
0	3	8	-1	312	360
3	4	8	-1	231	254
0	5	8	-1	220	222
7	1	0	1	543	513
4	1	0	1	244	244
3	1	0	1	260	266
2	1	0	1	145	225
1	1	0	1	225	212
0	2	0	1	178	174
1	2	0	1	235	238
2	2	0	1	226	216
3	2	0	1	428	304
7	2	0	1	233	240
6	3	0	1	340	292
5	3	0	1	710	615
2	3	0	1	266	351
1	3	0	1	379	417
0	3	0	1	222	225
0	4	0	1	340	406
1	4	0	1	316	409
2	4	0	1	321	334
3	4	0	1	294	267
4	4	0	1	246	264
5	5	0	1	277	273
4	5	0	1	184	233
2	5	0	1	275	320
1	5	0	1	497	551

H	K	L	M	10F0	10FC
4	1	1	1	230	243
5	1	1	1	243	305
6	2	1	1	183	133
5	2	1	1	213	212
3	2	1	1	384	337
1	2	1	1	113	145
0	2	1	1	204	207
0	3	1	1	337	270
1	3	1	1	690	656
2	3	1	1	297	142
3	3	1	1	406	380
4	3	1	1	169	192
5	3	1	1	341	416
6	3	1	1	348	323
7	3	1	1	306	260
6	4	1	1	170	213
5	4	1	1	737	654
4	4	1	1	302	335
3	4	1	1	262	173
2	4	1	1	275	232
1	4	1	1	130	59
0	4	1	1	541	635
0	5	1	1	372	326
1	5	1	1	409	384
3	5	1	1	184	119
4	5	1	1	288	252
8	1	2	1	268	303
7	1	2	1	291	288
5	1	2	1	136	134
0	1	2	1	135	155
0	2	2	1	184	85
1	2	2	1	153	63
2	2	2	1	414	408
3	2	2	1	266	180
6	3	2	1	558	561
5	3	2	1	172	134
4	3	2	1	353	384
3	3	2	1	202	220
2	3	2	1	469	420
1	3	2	1	319	299
0	3	2	1	177	99
1	4	2	1	266	332
2	4	2	1	511	514
5	4	2	1	236	319
6	4	2	1	381	363
4	5	2	1	290	278
3	5	2	1	188	192
2	5	2	1	228	216
0	5	2	1	438	398
1	1	3	1	193	275
2	1	3	1	178	266
3	1	3	1	196	330
4	1	3	1	494	490
5	1	3	1	211	250
6	1	3	1	170	202
7	2	3	1	168	149
6	2	3	1	157	106

H	K	L	M	10F0	10FC
0	2	3	1	255	269
0	3	3	1	230	266
1	3	3	1	330	322
2	3	3	1	369	444
3	3	3	1	187	194
5	3	3	1	379	428
6	3	3	1	391	390
6	4	3	1	239	214
5	4	3	1	436	432
4	4	3	1	258	206
3	4	3	1	198	81
1	4	3	1	174	238
0	4	3	1	261	362
1	5	3	1	307	281
3	5	3	1	173	202
4	5	3	1	477	491
7	1	4	1	295	231
6	1	4	1	241	315
4	1	4	1	140	91
2	1	4	1	322	199
1	1	4	1	137	127
1	2	4	1	261	240
3	2	4	1	179	243
4	2	4	1	346	316
7	2	4	1	183	181
5	3	4	1	453	363
4	3	4	1	256	154
3	3	4	1	140	126
2	3	4	1	270	291
1	3	4	1	286	242
0	4	4	1	263	223
1	4	4	1	268	320
3	4	4	1	279	268
4	4	4	1	290	339
1	5	4	1	379	357
0	5	4	1	293	313
3	1	5	1	399	401
5	1	5	1	332	259
6	1	5	1	183	303
3	2	5	1	179	244
0	3	5	1	257	356
1	3	5	1	257	295
4	3	5	1	379	389
4	4	5	1	208	261
3	4	5	1	218	203
2	4	5	1	308	231
1	4	5	1	300	204
0	4	5	1	563	623
0	5	5	1	259	87
6	1	6	1	189	46
1	1	6	1	209	179
6	2	6	1	168	193
3	3	6	1	374	347
1	3	6	1	598	528
0	3	6	1	379	422
0	4	6	1	304	278
1	4	6	1	250	271

0	5	0	1	254	194
0	1	1	1	96	53
3	1	1	1	252	338

5	2	3	1	273	288
2	2	3	1	282	240
1	2	3	1	243	209

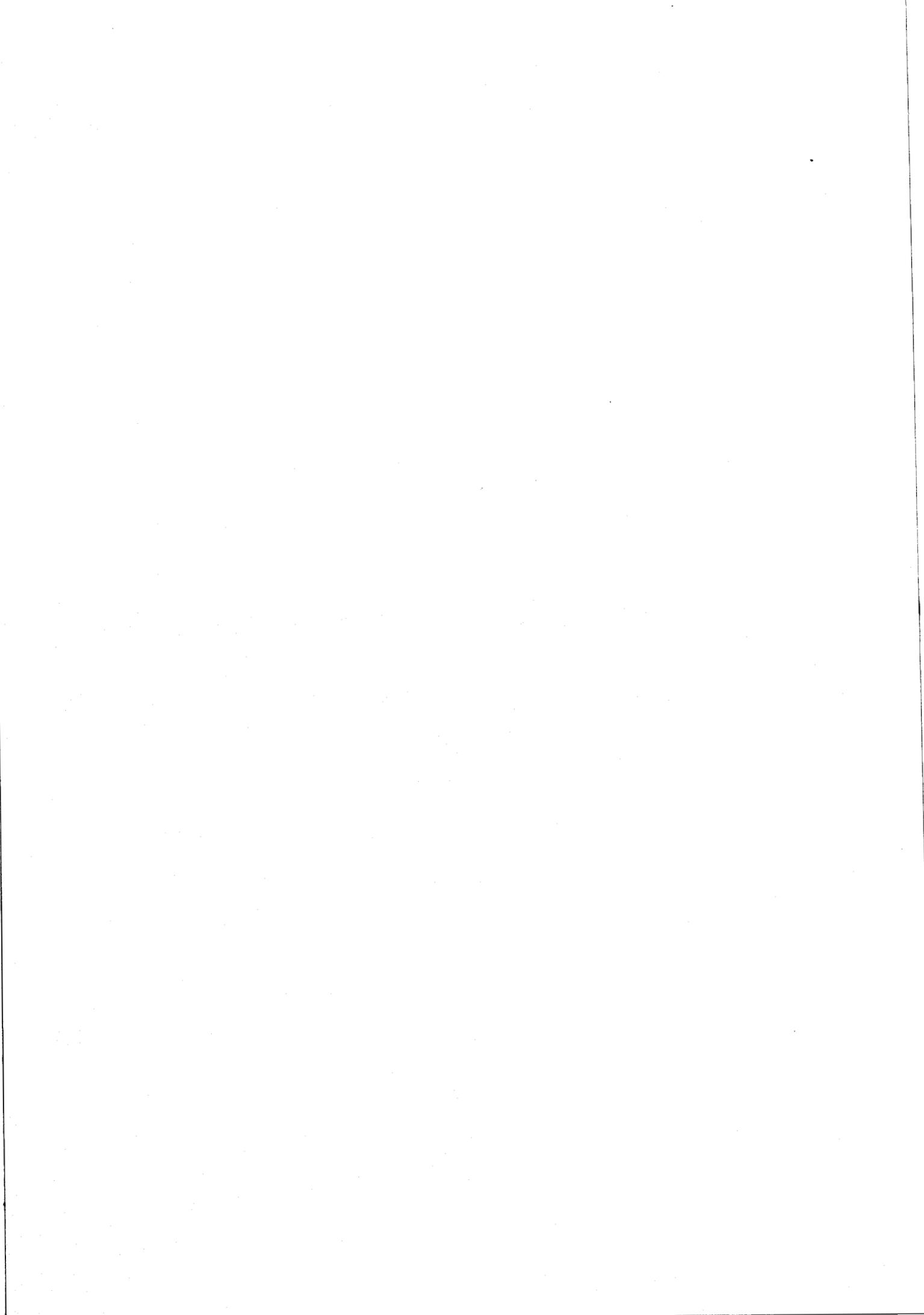
4	4	6	1	396	405
0	5	6	1	434	433
3	1	7	1	169	335

H	K	L	M	10FO	10FC
4	1	7	1	204	136
5	1	7	1	250	279
2	2	7	1	370	321
2	3	7	1	367	368

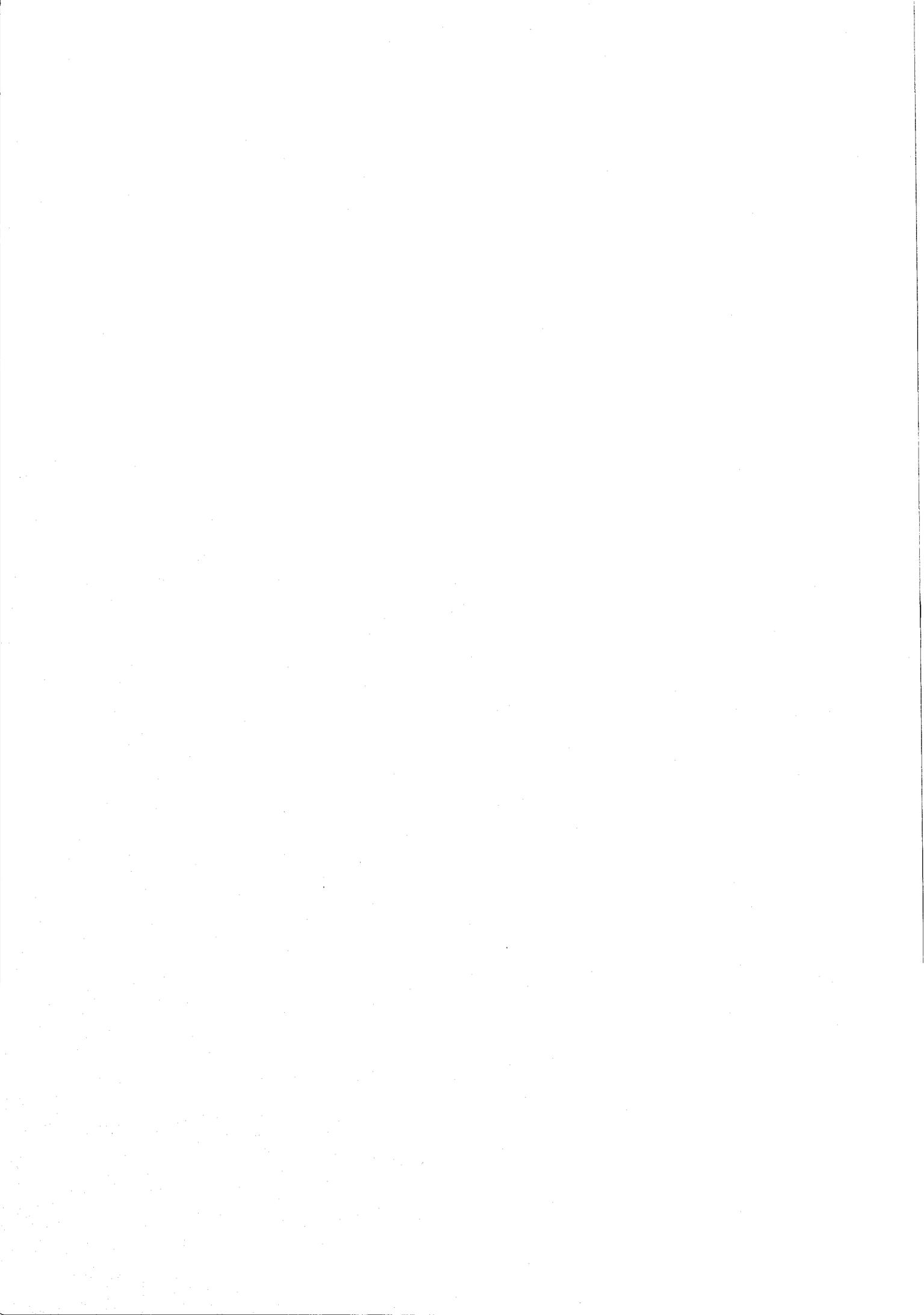
H	K	L	M	10FO	10FC
3	3	7	1	307	282
2	4	7	1	321	318
1	4	7	1	326	338
5	1	8	1	234	96

H	K	L	M	10FO	10FC
2	1	8	1	180	115
1	1	8	1	184	175
2	3	8	1	303	303
0	3	8	1	321	313





Bibliographie



ANDRE D., FOURME R. et RENAUD M.

ORION program (1971).

CLAY R., MURRAY-RUST J. et MURRAY-RUST P.

Acta Cryst. (1975) B31, 289.

CRUICKSHANK D.W.J.

Acta Cryst. (1956) 9, 1005.

DURAND D., DENOYER F., LAMBERT M., BERNARD L. et CURRAT R.

J. Physique (1982) 43, 149.

GESI K.

J.Phys.Soc.Jpn (1982a) 51, 203.

GESI K.

J.Phys.Soc.Jpn (1982b) 51, 1043.

GESI K.

J.Phys.Soc.Jpn (1982c) 51, 2051.

GESI K.

J.Phys.Soc.Jpn (1982d) 51, 2532.

GESI K.

J.Phys.Soc.Jpn (1983) 52, 2534.

GESI K. et OZAWA K.

J.Phys.Soc.Jpn (1982) 51, 2205.

GESI K. et OZAWA K.

J.Phys.Soc.Jpn (1983) 52, 2440.

GUINIER A.

Théorie et techniques de la radiocristallographie (1964 : DUNOD)

HASEBE K., MASHIYAMA H. et TANISAKI S.

J.Phys.Soc.Jpn (1980) 49, 1633.

HASEBE K., MASHIYAMA H., TANISAKI S. et GESI K.
J.Phys.Soc.Jpn (1982) 51, 1045.

IIZUMI M., AXE J.D., SHIRANE G. et SHIMAOKA K.
Phys.Rev. (1977) B15, 4392.

International Tables for X-Ray Crystallography. Vol.IV
Birmingham : Kynoch Press.

JANNER A. et JANSSEN T.
Acta Cryst. (1980a) A36, 399.

JANNER A. et JANSSEN T.
Acta Cryst. (1980b) A36, 408.

JOHNSON C.K.
ORTEP II (1976). Report ORNL-S138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

KALLEL A., BATS J.W. et DAOUD A.
Acta Cryst. (1981) B37, 676.

KAMENAR B. et NAGL A.
Acta Cryst. (1976) B32, 1414.

LEFEBVRE J.
Thèse de 3ème Cycle (1971). Université Lille I.

MARION G., ALMAIRAC R., RIBET M., STEIGENBERGER U. et VETTIER C.
J. Physique (1984) 45, 929.

MASHIYAMA H.
J.Phys.Soc.Jpn (1981) 50, 2655.

MASHIYAMA H. et TANISAKI S.
Phys.Lett. (1980) 76A, 347.

MATSUNAGA H.
J.Phys.Soc.Jpn (1982) 51, 864.

MATSUNAGA H., ITOH K. et NAKAMURA E.
Acta Cryst. (1982) B38, 898.

MIYAHARA S.
J.Phys.Soc.Jpn (1959) 14, 106

OVERHAUSER A.W.
Phys.Rev. (1971) B3, 3173.

PERRET R., BEAUCAMPS Y., GODEFROY G., MURALT P., EHRENSPERGER M., AREND H.
et ALTERMATT D.
J.Phys.Soc.Jpn (1983) 52, 2523.

SATO T., OSAKA T. et MAKITA Y.
J.Phys.Soc.Jpn (1983) 52, 3297

SAWADA S., SHIROISHI Y., YAMAMOTO A., TAKASHIGE M. et MATSUO
J.Phys.Soc.Jpn (1977) 43, 2099.

SAWADA S., SHIROISHI Y., YAMAMOTO A., TAKASHIGE M. et MATSUO M.
Phys.Lett. (1978a) 67A, 56.

SAWADA S., SHIROISHI Y., YAMAMOTO A., TAKASHIGE M. et MATSUO M.
J.Phys.Soc.Jpn (1978b) 44, 687.

SAWADA A., SUGIYAMA J., WADA M. et ISHIBASHI Y.,
J.Phys.Soc.Jpn (1980) 48, 1773.

SHOMAKER V. et TRUEBLOOD K.N.
Acta Cryst. (1968) B24, 63.

SCOTT R.A. et SHERAGA H.A.
J.Chem.Phys. (1965) 42, 2209.

SHELDRIK G.M.
SHELX 76 (1976). Program for crystal structure determination.
Univ. of Cambridge, England.

SHIMIZU H., ODURI A., ABE N., YASUDA N., FUJIMOTO S., SAWADA S.,
SHIROISHI Y. et TAKASHIGE M.
Solid State Commun. (1979) 29, 125.

SHIMIZU H., ABE N., KOKUBO N., YASUDA N., FUJIMOTO S., YAMAGUSHI T. et
SAWADA S.
Solid State Commun. (1980a) 34, 363.

SHIMIZU M., KOKUBO N., YASUDA N. et FUJIMOTO S.
J.Phys.Soc.Jpn (1980b) 49, 223.

TEMPLETON D. et TEMPLETON L.
ABSORB. (1973). An analytical absorption correction program
Univ. of California, Berkeley.

TERAUCHI H. et YAMADA Y.
J.Phys.Soc.Jpn (1972) 33, 446.

WADA M., SUZUKI M., SAWADA A., ISHIBASHI Y. et GESI K.
J.Phys.Soc.Jpn (1981) 50, 1813.

WIESNER J.R., SRIVASTAVA R.C., KENNARD C.H.L., DI VAIRA M. et LINGAFELTER E.C.
Acta Cryst. (1967) 23, 565.

WOLFF P.M. De
Acta Cryst. (1974) A30, 777.

WOLFF P.M. De
Acta Cryst. (1977) A33, 493.

WOLFF P.M. De, JANSSEN T. et JANNER A.
Acta Cryst. (1981) A37, 625.

YAMADA Y. et HAMAYA N.
J.Phys.Soc.Jpn (1983) 52, 3466.

YAMAMOTO A.
Acta Cryst. (1982a) B38, 1446.

YAMAMOTO A.
Acta Cryst. (1982b) B38, 1451.



RESUME

Ce mémoire présente l'étude par diffraction des rayons X des différentes phases des composés tétraméthylammonium tétrabromocuprate et -zincate (notés respectivement TMAT CuBr et TMAT ZnBr), membres de la famille de cristaux moléculaires A_2BX_4 .

Les structures des deux composés dans leur phase haute température ont été résolues. Celles-ci, de même groupe spatial $Pnma$, mettent en évidence les caractéristiques essentielles suivantes :

- Les facteurs d'agitation thermique des deux composés apparaissent anormalement élevés, rejoignant en cela les observations faites sur leur isomorphe chloré.

- Les tétraèdres lourds BBr_4 sont déformés par rapport au tétraèdre parfait.

Les origines de ces distorsions sont cependant différentes : le tétraèdre $ZnBr_4$ est simplement soumis au champ cristallin alors que la déformation plus importante du tétraèdre $CuBr_4$ est due à l'effet Jahn-Teller.

La phase basse température de TMAT ZnBr est marquée par l'existence de deux domaines provoquée par la perte du plan miroir du groupe spatial $Pnma$ de la phase haute température. La résolution de cette structure a en outre permis de confirmer le caractère de désordre de la phase haute température initialement pressentie.

Enfin, la phase incommensurable de TMAT CuBr a été caractérisée par l'évolution du vecteur d'onde de la modulation et par la détermination de la structure cristalline.

Ce dernier point a pu être réalisé en faisant appel au formalisme de DE WOLFF qui définit un espace à $(3+1)$ dimensions dans lequel la périodicité du cristal est restaurée.

MOTS CLES : Diffraction RX - Diffractomètre 4 cercles - Tétraméthylammonium zinc et cuivre bromure mixte - Cristal moléculaire - Transition phase - Ordre désordre - Phase incommensurable - Groupe superspace - Domaines - Structure cristalline.