

50376
1986
169

50376
1986
169

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Dominique MAGNIER



STRUCTURE ET THERMODYNAMIQUE DE CRISTAUX MIXTES DE CYANO ET CHLOROADAMANTANE

Soutenu le 1er Octobre 1986 devant la Commission d'Examen

Président :	R. FOURET,	Professeur UST Lille I
Rapporteur :	H.A.J. OONK,	Professeur Université d'Utrecht
Rapporteur :	H. FONTAINE,	Professeur UST Lille I
Invité :	D. LALART,	Ingénieur de Recherche CDF Chimie
Invité :	M. FOULON,	Maître de Conférence UST Lille I

A mes parents,

A Myriam

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille - Flandres - Artois dans le laboratoire de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (U.A. 801).

Je remercie Monsieur le Professeur FOURET de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et de l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

J'adresse l'expression de ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur OONK de l'Université d'Utrecht qui m'a fait bénéficier de son aide efficace et de ses grandes compétences scientifiques. Je le remercie pour l'amitié qu'il m'a témoigné et pour l'honneur qu'il m'a accordé en se déplaçant pour juger ce travail.

Monsieur le Professeur FONTAINE m'a prodigué de nombreux encouragements et a accepté de juger ce travail ; qu'il en soit sincèrement remercié.

Monsieur FOULON, Maître de Conférence, m'a fait profiter de ses compétences en DSC et en résolution de structure cristallographique. Son aide précieuse et constante a permis l'aboutissement de ce travail. Je lui en suis très redevable et tiens à lui exprimer ma reconnaissance.

Monsieur LALART, Ingénieur de recherche à C.D.F. CHIMIE, a accepté de faire partie de mon jury. J'en suis extrêmement honoré et je le remercie vivement.

Je tiens à remercier J.P. CAVROT et C. BOUCHERON du Laboratoire de Physique des Polymères pour les discussions fructueuses sur l'état vitreux et pour l'assistance technique qu'ils m'ont accordée.

J'adresse également mes remerciements à M. MARTIN et D. DEBUT (Laboratoire de Chimie Organique et I.U.T. de Lille) qui m'ont initié à la chromatographie.

M. MULLER et D. PREVOST ont synthétisé et purifié les composés. L'élaboration de la méthode d'obtention des mélanges par fusion leur doit beaucoup. Qu'ils trouvent dans ces lignes l'expression de ma chaleureuse et amicale reconnaissance.

Je remercie C. GORS pour son aide efficace et pour sa participation à de nombreuses expériences ; je l'associe à V. WARIN dans ma gratitude pour leur soutien dans les moments difficiles.

J.P. AMOUREUX m'a communiqué ses données de diffraction X sur le chloroadamantane. Qu'il en soit remercié.

Que tous les collègues du Laboratoire soient remerciés pour leur contribution, d'une manière ou d'une autre, à ce travail.

Un grand merci à l'ensemble du personnel de l'U.F.R. de Physique Fondamentale et plus particulièrement à Madame DUPONT pour la dactylographie, à Monsieur RAFFAUD pour la réalisation parfaite des dessins de ce mémoire et à Monsieur FAUQUEMBERGUE et son équipe pour la reproduction de cette thèse.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
PARTIE A : GENERALITES SUR LA DIFFRACTION X, MODELISATION DES RESULTATS, RAPPELS ET COMPLEMENTS SUR LES COMPOSES PURS.	
CHAPITRE 1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODELISATION DES RESULTATS DE DIFFRACTION X.	
1.1. Le diffractomètre automatique.....	7
1.2. La chambre basse température.....	11
1.3. Collections de données et obtention des facteurs de structure.....	13
1.4. Modèles utilisés pour la résolution des structures.....	22
CHAPITRE 2. LE CYANOADAMANTANE.	
2.1. Généralités.....	31
2.2. Analyse calorimétrique différentielles.....	31
2.3. Structures des différentes phases.....	33
2.4. Relaxation diélectrique.....	34
2.5. R.M.N. et diffusion incohérente des neutrons.....	36
2.6. Diffusion des rayons X et diffusion cohérente élastique des neutrons.....	38
2.7. Propriétés de la phase vitreuse aux très basses tempé- ratures.....	38
CHAPITRE 3. LE CHLOROADAMANTANE ET COMPARAISON AVEC LE CYANOADAMANTANE.	
3.1. Généralités.....	45
3.2. Structure de la phase plastique.....	47
3.3. Structure de la phase ordonnée.....	51
3.4. Récapitulation et comparaison des principaux résultats relatifs au chloroadamantane et du cyanoadamantane.....	56

PARTIE B : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

CHLOROADAMANTANE (X) - CHANOADAMANTANE (1-X).

CHAPITRE 4. ASPECTS EXPERIMENTAUX : REALISATION DES MELANGES ET
CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.

4.1. Fabrication des mélanges de Cl-Adm _(x) - CN-Adm _(1-x)	63
4.2. Aspects expérimentaux de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	68

CHAPITRE 5. RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE.

5.1. Généralités.....	77
5.2. Equilibre isobare d'un mélange binaire.....	88

CHAPITRE 6. ANALYSE DES RESULTATS CONCERNANT LA THERMODYNAMIQUE ET
LA DSC.

6.1. Courbe de fusion.....	95
6.2. Diagramme des phases solides.....	100
6.3. Influence des paramètres caractéristiques du traitement thermique.....	129
6.4. Conclusion.....	146

PARTIE C : ETUDES STRUCTURALES DES MELANGES CN-Adm - Cl-Adm.

CHAPITRE 7. ETUDES STRUCTURALES DES MELANGES CN-Adm_(1-x) Cl,Adm_(x).

7.1. Fabrication des monocristaux de mélanges cyanoadamantane- chloroadamantane.....	153
7.2. Conditions expérimentales.....	153
7.3. Etude de la dilatation.....	158
7.4. Affinement des structures.....	166

CONCLUSION.....	199
-----------------	-----

REFERENCES.....	201
-----------------	-----

	Pages
ANNEXE 1.....	206
ANNEXE 2.....	207
ANNEXE 3.....	208

INTRODUCTION

Ce travail est une contribution aux études réalisées dans le Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, par différentes techniques expérimentales, des cristaux à désordre orientationnel ou cristaux plastiques suivant la dénomination de TIMMERMANS [1] (les déformations plastiques de ces matériaux sont atteintes, en effet, sous des contraintes constantes faibles).

Dans ces cristaux, les molécules, de forme généralement globulaire, sont situées aux noeuds d'un réseau cristallin et présentent un désordre d'orientation en dessous des températures de fusion de ces substances. Normalement, à une température plus basse, le cristal plastique subit une transition de phase vers un état ordonné.

Dans un certain nombre de cas, la phase plastique peut être suffisamment "surfondue" lors de son refroidissement (que l'on assimilera à une trempe, même si parfois ce refroidissement est lent) et l'on observe alors un processus de vitrification semblable à celui observé sur les liquides. Comme dans le cas d'un verre ordinaire, la phase plastique est rendue métastable par refroidissement et se transforme finalement en "verre". Cette phase vitreuse possède la plupart des propriétés des verres usuels, mais sa structure conserve le caractère cristallin de la phase plastique dont elle est l'image gelée. SEKI et SUGA qui ont étudié extensivement le phénomène de transition vitreuse dans ces systèmes ([2] et [3]), ont désigné par "cristal vitreux" (glassy crystal) l'état obtenu au dessous de la température de transition vitreuse (T_g).

Etant donné la relative simplicité du désordre dans les "cristaux vitreux", ces composés présentent un intérêt considérable. Une théorie microscopique de ces systèmes devrait être en principe plus simple à construire que dans le cas des verres normaux.

Parmi les composés étudiés au Laboratoire, le cyanoadamantane présente une phase plastique qui peut être surfondue puis transformée en phase vitreuse par refroidissement à partir de la température ambiante jusqu'à 90 K [4].

Ce mémoire est donc, plus précisément, une extension des nombreux travaux entrepris sur ce cristal vitreux. Nous avons obtenu, en mélangeant le chloroadamantane avec le cyanoadamantane, une gamme importante de nouveaux matériaux de proportions différentes : les différences de forme des molécules, des encombrements stériques, des moments dipolaires et des mouvements monomoléculaires pouvaient nous faire espérer une grande diversité des propriétés de ces systèmes ; de plus, l'absence de phase vitreuse pour le chloroadamantane pouvait permettre une meilleure compréhension des mécanismes de la transition vitreuse grâce à l'existence d'état vitreux pour des concentrations limitées en cyanoadamantane.

Des études thermodynamiques et structurales ont d'abord été entreprises sur ces mélanges afin d'établir des bases solides en vue d'études ultérieures pour d'autres techniques. Ces études préliminaires constituent l'essentiel de notre travail.

Ce mémoire est divisé en trois parties.

Dans la partie A, nous présentons le système diffractométrique et les modèles utilisés pour la résolution des structures cristallographiques (chapitre I). Dans les chapitres II et III, nous rappelons les résultats déjà connus concernant le cyanoadamantane et le chloroadamantane ; nous apportons aussi quelques compléments sur le chloroadamantane. La comparaison des propriétés des molécules précédenes clôture cette première partie.

Dans la partie B, après la description de la fabrication des mélanges et des rappels sur les différentes techniques expérimentales employées (chapitre IV), nous abordons l'étude thermodynamique des mélanges cyanoadamantane_(1-x) - chloroadamantane_(x). Cette étude commence par quelques rappels théoriques concernant en particulier les systèmes binaires (chapitre V). Dans le chapitre VI nous présentons les différents résultats obtenus au cours de nos expériences calorimétriques ; des hypothèses de diagramme de phase sont avancées et nous montrons les effets des traitements thermiques sur les matériaux analysés.

Dans la partie C, nous exposons les résultats de diffraction X sur des monocristaux de mélange (chapitre VII). Une étude sur toute la gamme de concentration n'a pas pu être effectuée mais les variations de volumes sont présentées

pour $x \leq 0.6$ et $x = 1$.

Les affinements des structures des phases plastique et vitreuse sont ensuite exposés. Des études comparatives en fonction de la concentration ou de la température sont mises en évidence.

Dans la conclusion, nous effectuons une synthèse des principaux résultats et nous présentons les perspectives offertes par ce mémoire.

PARTIE A

GENERALITES SUR LA DIFFRACTION X
MODELISATION DES RESULTATS

RAPPELS ET COMPLEMENTS SUR LES COMPOSES PURS

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODELISATION
DES RESULTATS DE DIFFRACTION X.

1.1. Le diffractomètre automatique.

1.1.1. La production des rayons X.

1.1.2. La détection et le comptage.

1.1.3. Le goniomètre à 4 cercles.

1.1.4. L'ordinateur.

1.2. La chambre basse-température.

1.3. Collections de données et obtention des facteurs de structure.

1.3.1. Conditions expérimentales.

1.3.2. Correction des intensités observées - obtention des
facteurs de structure.

1.4. Modèles utilisés pour la résolution des structures.

1.4.1. Modèle de Frenkel.

1.4.2. Modèle de densité électronique cylindrique.

1.4.3. Programmes d'affinement.

1.1. LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur le diffractomètre à quatre cercles PHILIPS PW 1100 du Laboratoire qui est un système entièrement automatique.

Celui-ci comporte quatre parties principales :

1.1.1. La production des rayons X.

Un générateur de haute tension stabilisée alimente un tube à rayons X d'une puissance maximum de 2000 W. Nous avons utilisé une anticathode au Molybdène. Le faisceau incident de rayons X monochromatique (raie K_{α} , longueur d'onde $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) est obtenu par réflexion sur une lame de graphite (réflexion 200) ; un collimateur permet de limiter le diamètre du faisceau (des collimateurs de diamètre de 0.5 à 0.8 mm ont été utilisés).

1.1.2. La détection et le comptage.

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation connecté à une baie de comptage ; un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur. La largeur des fentes est telle que tout le faisceau diffracté peut pénétrer dans le compteur. (En général, des fentes de 1° de largeur sur 1° de hauteur sont mises en place lors des collections de données). La diffusion parasite est ainsi éliminée.

1.1.3. Le goniomètre à quatre cercles (Fig. 1.1).

Ce dispositif mécanique possède quatre rotations autour de son axe : 3 d'entre elles concernent directement le cristal (angles ω , χ , ϕ), la dernière (angle 2θ) est relative au détecteur. Ces rotations permettent de placer une famille de plans réticulaires, en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d(h,k,l) \sin \theta$$

1.1.4. L'ordinateur.

Ce matériel, de faible capacité (8K), sert de module de commande de l'automatisme du goniomètre ; une bibliothèque de programmes enregistrés sur cassette, permet d'en étendre les possibilités. Les programmes essentiellement utilisés sont :

* "PEAK HUNTING" qui permet l'exploration systématique d'une partie d'espace défini par l'expérimentateur pour les limites des angles ω, χ, ϕ . Le calculateur cherche et accumule 25 réflexions sélectives au maximum. Il détermine grâce à elles la matrice d'orientation (UB), de la manière suivante :

- mesure des angles ω, χ, ϕ correspondants à chaque tache de diffraction ($\omega = \theta$)
- passage des coordonnées sphériques au coordonnées cartésiennes (Figure 1.2) :

$$\begin{aligned}x &= 2 \sin \theta \cos \chi \sin \phi \\y &= 2 \sin \theta \cos \chi \cos \phi \\z &= - 2 \sin \theta \sin \chi\end{aligned}$$

- On peut ainsi bâtir le réseau réciproque du cristal autour de l'origine, en choisissant comme vecteurs de base de ce réseau, les trois noeuds les plus proches de l'origine qui sont linéairement indépendants, soit :

$$\vec{a}^* = \begin{bmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{bmatrix} \quad \vec{b}^* = \begin{bmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{bmatrix} \quad \vec{c}^* = \begin{bmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{bmatrix}$$

on forme ensuite la matrice (UB) définie par :

$$(UB) = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix} \times \frac{1}{\lambda}$$

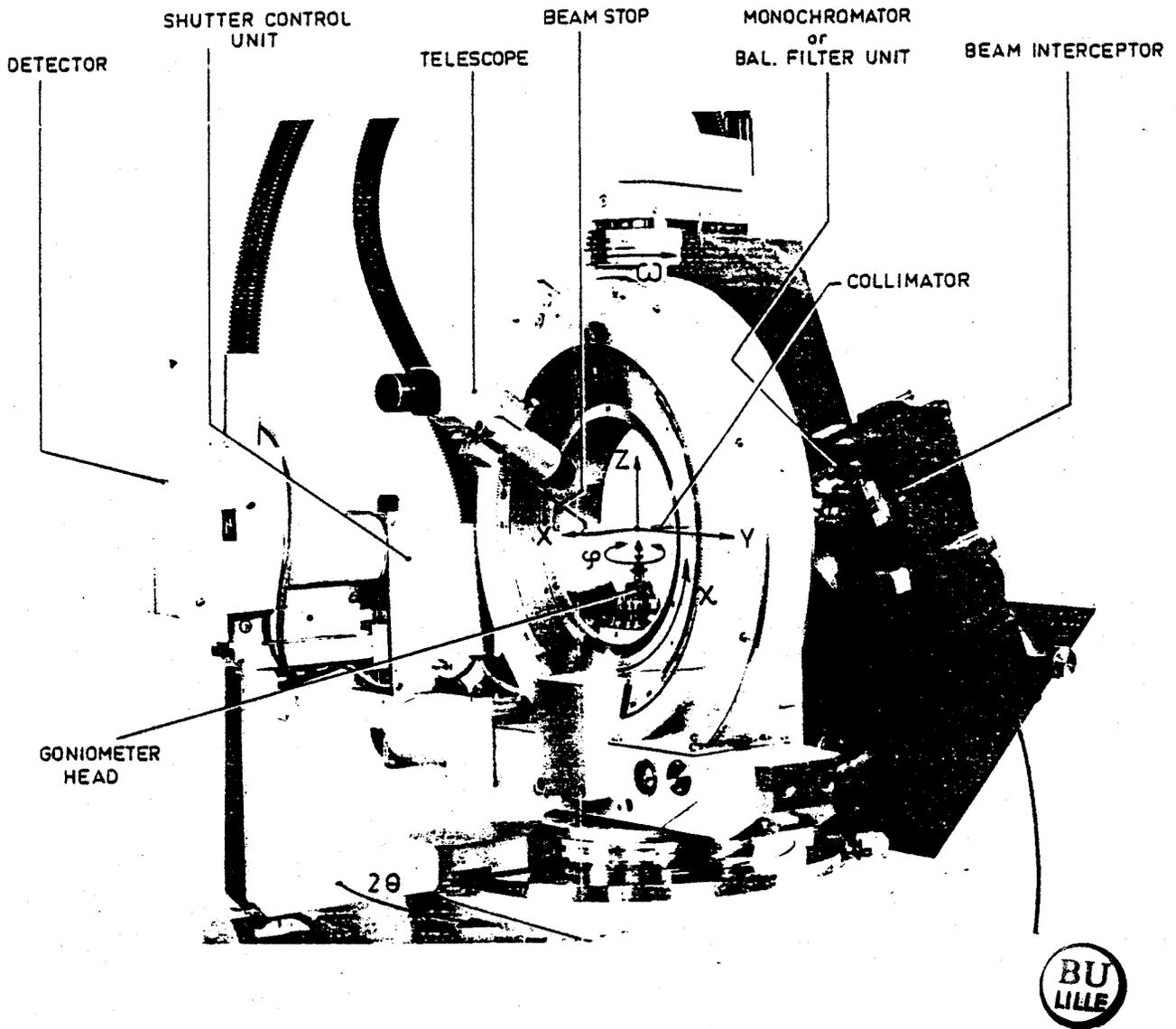


Figure 1.1. : Goniometer in zero position.

XYZ is coordinate system of reciprocal space.

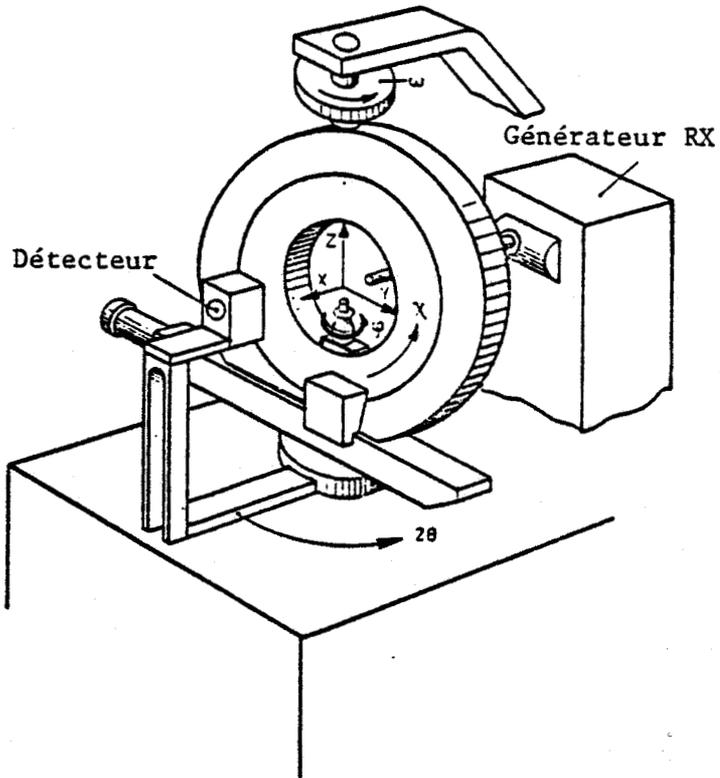


Figure 1.2. : Positions des axes X, Y, Z .
par rapport aux angles ω, χ, ϕ .

La connaissance des x, y, z et de la matrice (UB) définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = (UB) \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

Les paramètres de la maille sont ensuite déterminés.

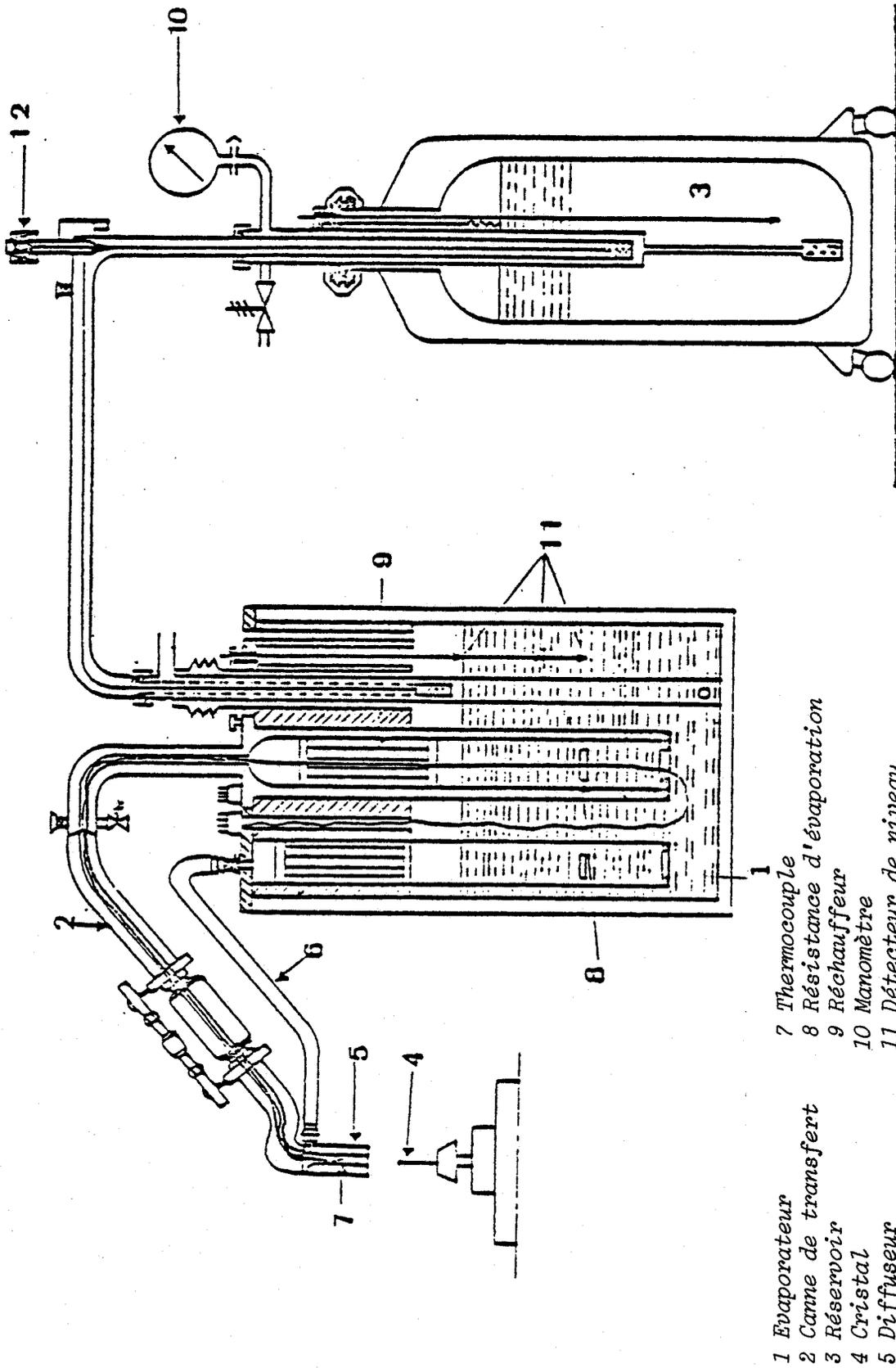
Dès lors on peut tester la qualité et la mosaïcité du cristal en enregistrant le profil et la largeur de quelques raies convenablement sélectionnées. Les paramètres de la collection de données sont alors choisis en fonction du réseau cristallin et des études précédentes.

* "DATA COLLECTION" qui permet l'enregistrement de l'intensité intégrée des réflexions. Dans les conditions standards et pour une réflexion mesurée, d'angle de Bragg θ_0 , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée d'un angle 2ε dépendant de la mosaïcité du cristal étudié. Pendant le temps t de la rotation, de $\theta_0 - \varepsilon$ à $\theta_0 + \varepsilon$, du cristal, le compteur intègre une intensité I_m puis mesure successivement, pendant un temps t' égal à $\frac{t}{2}$, les bruits de fond en $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$: IBF1 et IBF2. L'intensité intégrée de la réflexion est alors $I = I_m - (IBF1 - IBF2)$.

1.2. LA CHAMBRE BASSE-TEMPERATURE.

Le dispositif cryogénique (Fig. 1.3) Leybold-Heraus est utilisé pour tremper les échantillons et pour effectuer les mesures en température de 100 K à la température ambiante.

De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition d'azote liquide dans l'évaporateur (1). Ce gaz, s'écoulant dans une canne à double paroi (2) est dirigé sur le cristal (4) par l'intermédiaire du diffuseur (5).



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

Figure 1.3. : Chambre basse température.



Pour éviter la formation de givre, toujours extrêmement gênante, sur la tête goniométrique, un jet d'azote à température légèrement supérieure à 0°C sort du diffuseur coaxialement au gaz précédent (6). Le niveau d'azote liquide est maintenu constant dans l'évaporateur par un dispositif de détection à trois résistances en platine (11), asservi à la commande de l'électrovanne (12) qui permet la liaison de l'évaporateur aux réservoirs (3). La canne de transfert (2) est reliée par un soufflet métallique souple facilitant le réglage du flux de gaz sur le cristal. La température de la veine gazeuse froide est contrôlée par un thermocouple (7) commandant un régulateur "tout ou rien".

On peut obtenir grâce à ce dispositif une trempe quasi instantanée du cristal dans le cas où l'on plonge celui-ci sous le flux gazeux régulé à 100 K.

1.3. COLLECTIONS DE DONNEES ET OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE.

1.3.1. Conditions expérimentales.

La puissance appliquée au tube à rayons X a été fixée à 1500 W (50 KV, 30 mA) pour toutes les expériences. Les intensités intégrées des raies de diffraction ont été mesurées par balayage $\theta - 2\theta$ pour des largeurs de balayage (SWD) variant de 1.2 à 1.5°, à des vitesses (SPE) variant de 0.008 à 0.024 degré par seconde.

La maille élémentaire est cubique (ce qui est le cas de la plupart des cristaux plastiques), ceci quelquesoit la concentration x en chloroadamantane et aussi bien pour les phases plastiques que pour les phases trempées vitreuses. De plus une étude détaillée des extinctions systématiques aboutit aux conclusions suivantes :

$$h + k = 2n+1, \quad k + \ell = 2n+1, \quad \ell + h = 2n+1$$

Les intensités $I(h, k, \ell)$ et $I(\bar{k}, h, \ell)$ sont égales.

On en déduit que le réseau est toujours cubique à faces centrées et qu'il comporte un axe 4 ou $\bar{4}$. Parmi les trois groupes spatiaux envisageables (Fm3m,

F43m, F432), l'affinement des structures décrites dans la suite de ce mémoire, a montré que les deux dernières possibilités doivent être écartées. Le groupe spatial moyen est dans tous les cas Fm3m, le nombre de réflexions mesurées a été limité par la valeur maximale du vecteur de diffusion ($\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$), celle ci variant de 1.24 \AA^{-1} à 1.88 \AA^{-1} (θ variant de 26° à 42°) pour les différentes collections de données.

Pour chaque enregistrement nous avons mesuré périodiquement (1 heure) l'intensité de trois réflexions de référence de façon à contrôler la stabilité du flux incident. Aucune variation significative de leur intensité n'a été observée.

1.3.2. Correction des intensités observées - obtention des facteurs de structure.

a) Intensité diffusée élastiquement.

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière se caractérise particulièrement par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde dû à ce que les électrons des atomes vibrent sous l'action du champ électrique du rayonnement incident (diffusion élastique). Les noeuds du réseau cristallin constituent ainsi des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent pour donner des pics de diffraction (réflexions de Bragg) suivant des directions privilégiées.

Si \vec{s} et \vec{s}_0 sont des vecteurs unitaires pris le long des directions des faisceaux diffusés et incidents, l'intensité diffusée suivant \vec{s} par un cristal de petites dimensions est donnée par l'expression suivante (A. GUINIER [5]) :

$$I(\vec{s}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{s})|^2 \int |G(\vec{s})^2| dv$$

avec l'intégrale étendue au domaine de réflexion :

E est l'énergie reçue par le détecteur

ω est la vitesse de rotation du cristal

I_0 est l'intensité de l'onde incidente

a_e est la longueur de diffusion de l'électron
 LP est le facteur de Lorentz - polarisation
 \vec{S} est le vecteur de diffusion ; $|\vec{S}| = \left| \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$
 $F(\vec{S})$ est le facteur de structure,

G est la fonction d'interférence qui n'a de valeurs différentes de zéro qu'à l'intérieur d'un domaine centré sur un noeud du réseau réciproque tel que $\vec{S} = \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque. On montre que :

$$\int |G(\vec{H})|^2 dv = \frac{V}{V_m} = N$$

où V est le volume du cristal, V_m celui de la maille du réseau cristallin et N le nombre de mailles total.

On en déduit d'une manière générale :

$$I(\vec{H}) = I_0 a_e^2 \cdot LP \cdot N \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (1.3.1)$$

b) Correction de l'absorption.

Les coefficients d'absorption linéaires pour la raie K_{α} du molybdène du cyanoadamantane ($\mu\lambda = 0.733 \text{ cm}^{-1}$) et du chloroadamantane ($\mu\lambda = 3.285 \text{ cm}^{-1}$) sont faibles. De plus les cristaux utilisés ont toujours été de petites tailles (au maximum $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) et les corrections d'absorption à apporter aux intensités sont toujours négligeables et n'ont pas été effectuées.

c) Facteur de Lorentz - polarisation (LP = L X P).

Les intensités des raies enregistrées ont été systématiquement corrigées du facteur de Lorentz (L) et du facteur de polarisation (P).

Le facteur de Lorentz tient compte du fait que lorsque le cristal tourne d'un angle $d\theta = \omega dt$, les noeuds du réseau rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes. On montre que :

$$L = 1/\sin 2\theta$$

Le terme de polarisation traduit le fait que lors d'une réflexion, le facteur de réflexion de la composante de l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est différent de celui de la composante parallèle.

Pour un faisceau incident non polarisé d'intensité unité, le terme de polarisation est pour un angle d'incidence θ

$$P = \frac{1}{2} + \frac{\cos^2 2\theta}{2} = P_{\perp} + P_{\parallel}$$

Dans le cas du diffractomètre PW 1100, le faisceau incident se réfléchit d'abord sur le monochromateur, le plan d'incidence étant vertical ; le faisceau monochromatique ainsi obtenu, se réfléchit ensuite sur le cristal ; le plan d'incidence est alors horizontal. Le facteur de polarisation est dans ce cas :

$$P = \frac{Q + \cos^2 2\theta}{1 + Q} \quad \text{avec} \quad Q = \cos^2 2\alpha$$

où α est l'angle d'incidence sur le monochromateur ($\alpha = 0.95563$)
et θ l'angle d'incidence sur le cristal.

On applique évidemment l'inverse du facteur de Lorentz - polarisation à $I_{\text{mesuré}}$ pour obtenir l'intensité vraie I à une constante multiplicative près ($I_0 \times a_e^2 \times N$) d'où l'on tire le facteur de structure $F(\vec{H}) = \sqrt{I(\vec{H})}$.

d) Le facteur de structure.

La densité électronique $\rho(\vec{R})$ dans le cristal s'exprime à partir du facteur de structure par la transformée de FOURIER suivante :

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{R}) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (1.3.2)$$

Il est pratique de répartir $\rho(\vec{R})$ dans un milieu tri périodique en une série de distributions atomiques $\rho_j(\vec{R})$ centrées sur les noyaux j .

Du fait des mouvements atomiques des noyaux liés à l'agitation thermique, au désordre d'orientation ou de translation, $\rho_j(\vec{R})$ peut être exprimée comme le produit de convolution suivant : [6]

$$\rho_j(\vec{R}) = \rho_j^0(\vec{R}) \times P_j(\vec{R}) \quad (1.3.3)$$

où $\rho_j^0(\vec{R})$ représente la densité électronique statique et $P_j(\vec{R})$ la probabilité d'avoir l'atome j en \vec{R} .

En portant (1.3.3) dans (1.3.2) on arrive à l'expression suivante du facteur de structure

$$F(\vec{H}) = \sum_{j \in \text{maille}} f_j(\vec{H}) \cdot \int P_j(\vec{R}) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (1.3.4)$$

(Somme sur tous les atomes de la maille).

On met ainsi en évidence le facteur de diffusion, f_j , de l'atome j

$$f_j(\vec{H}) = \int \rho_j^0 e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (1.3.5)$$

Les systèmes étudiés étant formés d'atomes regroupés en des molécules rigides nous pouvons écrire le facteur de structure sous la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n f_k(\vec{H}) \int_{\text{maille}} P_k^i(\vec{R}) e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (1.3.6)$$

La première somme porte sur le nombre de molécules et la seconde sur le nombre d'atomes de la molécule.

Le terme $P_k^i(\vec{R})$ devrait rendre compte :

- dans une phase ordonnée des déplacements thermiques des atomes ;
- dans une phase désordonnée de ces mêmes déplacements thermiques ainsi que du désordre d'orientation moléculaire.

Dans les affinements des diverses structures (dans la phase plastique et dans la phase vitreuse) nous avons utilisé la conception mécaniste (due à WILLIS et PAWLEY [7]) qui consiste à introduire directement les tenseurs d'agitation thermique des molécules sans passer par l'intermédiaire des coefficients d'agitation thermique des atomes [Voir §.- 1.4]. Les molécules sont donc considérées comme des blocs rigides (CRUICKSHANK [8]). Le traitement de ce modèle est effectué à l'aide du formalisme de SCHOMAKER et TRUEBLOOD [9]).

Les avantages de tels affinements sont nombreux ; en effet on restreint le nombre de paramètres à affiner ce qui permet généralement une convergence rapide et donc un gain de temps appréciable dans le calcul. De plus cette procédure d'affinement est nécessaire, étant donné le faible nombre de raies significatives. On admet que le nombre de facteurs de structure observés doit être au moins cinq fois supérieur au nombre de paramètres affinés.

e) Affinement et facteur de reliabilité.

La détermination de chaque structure est obtenue en affinant les paramètres suivants :

- les positions des atomes
- les facteurs d'agitation thermique
- le facteur d'échelle

La position des atomes est déterminée soit par "Patterson" soit par analogie à d'autres structures isomorphes;

On compare les valeurs observées $|F_o|$ (facteurs de structure obtenus après décodage des intensités expérimentales) et les valeurs calculées $|F_c|$ des modules des facteurs de structure.

Pour effectuer cette comparaison on multiplie les $|F_{ci}|$ par un coefficient, a , appelé facteur d'échelle. Le facteur de structure observé s'écrit donc :

$$F_{oi}(\vec{H}) = a F_{ci}(\vec{H})$$

Une méthode d'affinement par moindres carrés et par matrice entière [10] a été utilisée pour déterminer l'ensemble des paramètres cités plus haut.

Dans cette méthode, les facteurs calculés à partir des n paramètres connus ou fixés arbitrairement sont comparés aux facteurs observés. Les grandeurs de départ sont identifiées par l'indice o . On minimise la fonction M dépendant des n paramètres à partir de m facteurs de structure

$$M = \sum_{i=1}^m W_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2 \quad (1.3.8)$$

W_i étant le poids affecté à chaque réflexion i

Pour un ensemble de paramètres très peu éloignés de ceux de départ, on effectue le développement de Taylor suivant en se limitant au 1^{er} ordre :

$$|F_{ci}| = |F_{ci}^o| + \sum_{r=1}^n (p_r - p_r^o) \left(\frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right) \quad (1.3.9)$$

si les paramètres p_j représentent les valeurs exactes, on a :

$$|F_{oi}| = |F_{ci}| \text{ si les } |F_{ci}| \text{ ont été remis à l'échelle des } |F_{oi}|$$

et

$$|F_{oi}| - |F_{ci}^o| = \sum_{r=1}^n (p_r - p_r^o) \left(\frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right)_o \quad (1.3.10)$$

La minimisation de M conduit à n^2 équations normales.

Pour le paramètre p_r on obtient ainsi la relation

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^m W_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|^o) \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \\ & = \sum_{s=1}^n \left(\sum_{i=1}^m W_i \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} \right) (p_s - p_s^o) \quad (1.3.11) \end{aligned}$$

On peut simplifier cette relation en écrivant [11] :

$$\sum_s C_{sr} \delta_s = d_r \quad (1.3.12)$$

$$\text{avec } C_{sr} = \sum_{i=1}^m W_i \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial p_r} = \sum_{i=1}^m W_i a_{is} \times a_{ir} \quad (1.3.13)$$

$$\delta_s = (p_s - p_s^0)$$

$$\text{et } d_r = - \sum_{i=1}^m W_i \Delta a_{ir} \quad \text{avec } \Delta = |F_{oi}| - |F_{ci}|^0 \quad (1.3.14)$$

On peut écrire ainsi l'ensemble des équations (1.3.12) sous la forme matricielle :

$$(C_{s,r}) (\delta_s) = (d_r) \quad (1.3.15)$$

La forme analytique du facteur de structure calculé étant connue, on peut en déduire les coefficients a_{is} . Connaissant les a_{is} , l'inversion de la matrice $(C_{s,r})$ permet de trouver les δ_s recherchés.

Après chaque cycle d'affinement, le calcul des facteurs de reliabilité (R et R_w) est effectué afin de juger la progression de la convergence de l'affinement. R et R_w sont donnés par :

$$R = \sum_{i=1}^m \frac{||F_{oi}| - |F_{ci}||}{\sum_{i=1}^m |F_{oi}|} \quad (1.3.16)$$

$$R_w = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m W_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2}{\sum_{i=1}^m W_i |F_{oi}|^2} \right\}^{1/2} \quad (1.3.17)$$

L'étude de la reliabilité de la structure peut être complétée par le calcul du facteur G "Goodness of fit" :

$$G = \frac{\sum_{i=1}^m w_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2}{m - n} \quad (1.3.18)$$

Ce facteur doit tendre vers 1 dans un affinement correct.

f) Schémas de pondération.

Nous avons utilisé lors des affinements plusieurs types de pondération :

i) ponds sur les valeurs observées

On peut rendre compte de la précision des valeurs observées par le poids $\omega_1(F_0) = 1/\sigma_c^2(F_0)$ où σ_c est la déviation standard de F_0 .

$$\sigma_c(F_0) = \frac{\sqrt{I + BF_1 + BF_2}}{2\sqrt{I - BF_1 - BF_2}}$$

BF_1 et BF_2 étant les bruits de fond à droite et à gauche de la réflexion mesurée.

Ce poids est donc uniquement de nature expérimentale et ne tient pas compte des intensités observées.

ii) pondération avec réduction de la contribution des très fortes réflexions.

On remarque dans toutes les collections de données corrigées que la somme des intensités diffractées correspondant aux quatre réflexions 200, 111, 400 et 311, représente une grosse proportion de l'intensité diffractée totale. (90 % de l'intensité totale pour la phase plastique du cyanoadamantane). Nous avons donc introduit un poids $\omega_2(F_0) = 1/\sigma_E^2(F_0)$ avec $\sigma_E = \sqrt{\sigma_c^2 + E^2 F_0^2}$. Le coefficient E (de l'ordre de 10^{-2}) réduit ainsi la grosse influence des fortes réflexions sur l'affinement.

iii) pondération du type précédent avec prise en compte de la multiplicité des réflexions de Bragg [12].

L'affinement étant effectué sur des raies indépendantes il faut dans le schéma de pondération introduire leur multiplicité m afin de générer artifi-

ficiellement l'ensemble des facteurs de structure mesurables dans la sphère d'Ewald. Dans le système cubique les multiplicités sont très différentes : par exemple $m = 48$ pour $h \neq k$, $k \neq l$, et $h \neq l$ et $m = 8$ pour $h = k = l$.

Ce type de pondération a été finalement retenu. Le poids utilisé des réflexions s'écrit donc $\omega_3(F_0) = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$ avec $\sigma(F_0) = K \sigma_E(F_0)$ où $\sigma_E = \sqrt{\sigma_C^2 + E^2 F_0^2}$ et $K = 48/m$.

1.4. MODELES UTILISES POUR LA RESOLUTION DES STRUCTURES.

Toutes les molécules étudiées sont considérées comme des blocs rigides dans les modèles exploités.

1.4.1. Modèle de Frenkel (modèle de désordre statique).

Dans une structure ordonnée un atome est repéré dans une position $\vec{r}_k^{(i)}$ telle que :

$$\vec{r}_k^{(i)} = \vec{r}_k^0 + \vec{u}_k^{(i)} \quad (1.4.1)$$

où \vec{r}_k^0 définit la position moyenne de l'atome k de la molécule i et $\vec{u}_k^{(i)}$ représente le déplacement de l'atome k par rapport à sa position moyenne.

La probabilité $P(\vec{r}_k^{(i)})$ (1.3, d) est donc équivalente dans ce cas à la probabilité $P(\vec{u}_k^{(i)})$.

Dans le cadre de l'approximation harmonique [8], $P(\vec{u}_k^{(i)})$ s'exprime sous la forme d'une gaussienne tridimensionnelle. Dans cette hypothèse le facteur de structure s'écrit :

$$F(H) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n f_k(\vec{H}) \cdot e^{i 2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_k^0} \cdot D_k(\vec{H}) \quad (1.4.2)$$

où $D_k(\vec{H})$ représente le facteur de Debye - Waller ou facteur de température défini par :

$$D_k(\vec{H}) = \exp \left[- (\vec{H} \cdot \bar{B}_k \cdot \vec{H}) \right] \quad (1.4.3)$$

\bar{B}_k étant le tenseur d'agitation thermique anisotrope de l'atome k .

Pour une molécule rigide, les termes du tenseur d'agitation thermique de chaque atome peuvent être calculés à partir des termes du tenseur $\bar{\tau}_i$ (6x6) décrivant les translations et les rotations de la molécule [9]

$$\bar{\tau}_i = \begin{pmatrix} T_i & S_i \\ \tilde{S}_i & L_i \end{pmatrix} \quad (1.4.4)$$

où T_i décrit le carré de l'amplitude des translations de la molécule (\AA^2)

L_i décrit le carré de l'amplitude des librations de la molécule (rd^2)

S_i décrit le couplage translation - rotation ($\text{\AA} \cdot \text{rd}$)

Le facteur de Debye - Waller s'obtient à l'aide de l'expression suivante [13].

$$(\vec{H} \cdot \bar{B}_k \cdot \vec{H}) = \frac{1}{2} H^2 \tilde{L}(\vec{i}_k) \cdot \bar{\tau}_i \cdot \vec{L}(\vec{i}_k) \quad (1.4.5)$$

$\vec{L}(\vec{i}_k)$ est le vecteur colonne défini par :

$$\vec{L}(\vec{i}_k) = \left[\left(\frac{\vec{H}}{H} \right)_\alpha \cdot \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \vec{r}_\gamma(\vec{i}_k) \cdot \left(\frac{\vec{H}}{H} \right)_\beta \right] \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z \quad (1.4.6)$$

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur de Levi-Civita

$\vec{r}_k(\vec{i}_k)$ est le vecteur position de l'atome (\vec{i}_k) par rapport à une origine arbitraire. Dans le cas général $\bar{\tau}_i$ comporte 21 paramètres dont 20 indépendants (trace $S = 0$). Mais, les tenseurs T, L, S sont réductibles par les opérations de symétrie de la molécule associée à son environnement ainsi que par la position spéciale de l'origine. Dans notre cas, l'origine du réseau se

trouve sur l'axe C_3 moléculaire. Le modèle le moins contraint consiste à considérer un environnement local présentant un plan de symétrie coïncidant avec un plan moléculaire σ_v . Dans cette situation, 12 paramètres décrivent l'agitation thermique.

Cette description a été abandonnée compte tenu des résultats peu significatifs obtenus. Par contre, si l'on considère un environnement local uniaxial d'ordre n (n multiple de 3) autour de l'axe dipolaire de la molécule placé selon Oz , on peut réduire les tenseurs T , L , S , contraints à une symétrie C_{3v} , à 5 termes. Les termes $T_{11} = T_{22}$, $L_{11} = L_{22}$, T_{33} et L_{33} sont significatifs respectivement des translations et des rotations perpendiculairement à l'axe et parallèlement à l'axe. Le terme ($S_{12} = -S_{21}$) du tenseur de couplage S a été fixé à 0 dans la mesure où le petit nombre de raies significatives enregistrées ne permet pas de définir tous les paramètres. L'introduction dans l'affinement de ce terme a une très faible influence sur les positions d'équilibre des molécules dans le type de phase que nous étudions, et ne modifie pas significativement les résultats relatifs à l'agitation thermique. Seulement quatre paramètres définissent τ_i

$$\tau_i = \left(\begin{array}{ccc|ccc} & T_{11} & & & & \\ & & T_{11} & & & S = 0 \\ & & & T_{33} & & \\ \hline & & & & L_{11} & \\ S = 0 & & & & & L_{11} \\ & & & & & & L_{33} \end{array} \right) \quad (1.4.7)$$

Le modèle le plus simplifié "consiste" à supposer que les translations sont isotropes : alors $T_{11} = T_{22} = T_{33}$. Pour les librations le terme L_{33} sera toujours plus important que les termes $L_{11} = L_{22}$, car il prend en compte l'effet de la rotation uniaxiale de la molécule.

On peut relier le modèle d'agitation thermique de SCHOMAKER et TRUEBLOOD à l'expression classique du facteur de DEBYE-WALLER dans le cas d'une vibration isotrope :

$$D_j(\vec{H}) = \exp - \left[2\pi^2 u_j^2 H^2 \right] \quad (1.4.8)$$

où u_j^2 est l'amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome j

$$D_j(\vec{H}) \text{ peut s'écrire } D_j(\vec{H}) = \exp - \left[B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 \right] \quad (1.4.9)$$

avec $B_j = 8\pi^2 u_j^2$.

Dans le cas de vibrations anisotropes, le déplacement quadratique moyen des atomes peut être décrit par un tenseur symétrique \bar{U}^j . Le facteur de Debye - Waller a l'expression suivante :

$$D_j(\vec{H}) = \exp \left[- 2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j \frac{H_i}{|\vec{H}|} \frac{H_k}{|\vec{H}|} |\vec{H}|^2 \right] \quad (1.4.10)$$

où $H_i = h A_1, k A_2, \ell A_3$ et $A_n = |\vec{a}_n^*|$ (les \vec{a}_n^* étant les vecteurs de base du réseau réciproque).

Une forme différente équivalente des vecteurs \vec{a}_n^* , est couramment utilisée. Elle introduit le tenseur $\bar{\beta}_j$ tel que :

$$D_j(\vec{H}) = \exp - (\beta_{11}^j h^2 + \beta_{22}^j k^2 + \beta_{33}^j \ell^2 + 2\beta_{12}^j h k + 2\beta_{23}^j k \ell + 2\beta_{13}^j h \ell)$$

$$\text{où } \beta_{ik}^j = 2\pi^2 A_i A_k U_{ik}^j \quad (1.4.11)$$

Les composantes du tenseur $\bar{\beta}$ d'un atome situé en (x, y, z) sont reliées à celles des tenseurs T et L par les relations données dans l'annexe 1 pour le cas où le tenseur $\bar{\tau}$ s'exprime à l'aide de 1.4.7.

1.4.3. Modèle de densité électronique cylindrique

Dans le cas où la molécule peut occuper un ensemble important (à la limite infini) de positions d'équilibre autour de l'axe dipolaire, on peut construire un modèle où la densité électronique autour de l'axe a une symétrie cylindrique.

Soit r_j le vecteur reliant l'atome j au centre de masse de la molécule. On peut exprimer r_j dans un repère cylindrique en prenant l'axe

dipolaire de la molécule suivant Oz (cas des structures étudiées) :

$$r_j = (\rho_j, \phi_j, z_j).$$

Compte tenu de la symétrie C_{3v} de la molécule, celle-ci peut être décomposée en groupe contenant n_j atomes de même ρ_j et z_j et le centre de masse est en $(0, 0, Z_M)$.

Pour une densité électronique cylindrique le facteur de structure s'écrit :

$$F(\vec{H}) = \sum_{i,j} p_i n_j f_j(|\vec{H}|) D_{ji}(\vec{H}) \times \exp[i H_{//i} (Z_M + z_j)] J_0(H_{\perp i}, \rho_j) \quad (1.4.12)$$

La somme sur j représente la somme sur les groupes d'atomes définis précédemment et la somme sur i s'effectue sur toutes les orientations possibles de l'axe de rotation. p_i exprime la probabilité de trouver la molécule avec son axe de rotation le long de l'orientation i .

Pour le cyanoadamantane et le chloroadamantane les axes de rotation sont le long des axes d'ordre quatre du réseau cubique et la probabilité est donc $p_i = \frac{1}{6}$. $H_{//i}$ et $H_{\perp i}$ sont respectivement les modules des composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur de diffusion pour l'orientation i de l'axe de rotation, $f_j(\vec{H})$ est le facteur de diffusion des atomes du groupe j et J_0 est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre zéro. Le facteur de Debye-Waller est exprimé par le terme $D_{ji}(\vec{H})$. Il peut s'exprimer à partir des tenseurs T et L introduits dans le modèle de Frenkel en tenant compte de la symétrie cylindrique. Le terme L_{33} doit être alors nul ; seules les composantes T_{11} , T_{33} , L_{11} sont affinées car l'effet d'agitation thermique autour de l'axe dipolaire est déjà pris en compte dans le modèle.

Dans le cas où la distribution de densité électronique n'est pas continue, la probabilité de trouver un atome du groupe j avec l'angle dipolaire ϕ devient [14] :

$$p_j(\phi) = \frac{n_j}{2\pi} \left\{ 1 + \sum_{s=1}^{\infty} a_{sn}^j \cos sn(\phi - \phi_s^j) \right\} \quad (1.4.13)$$

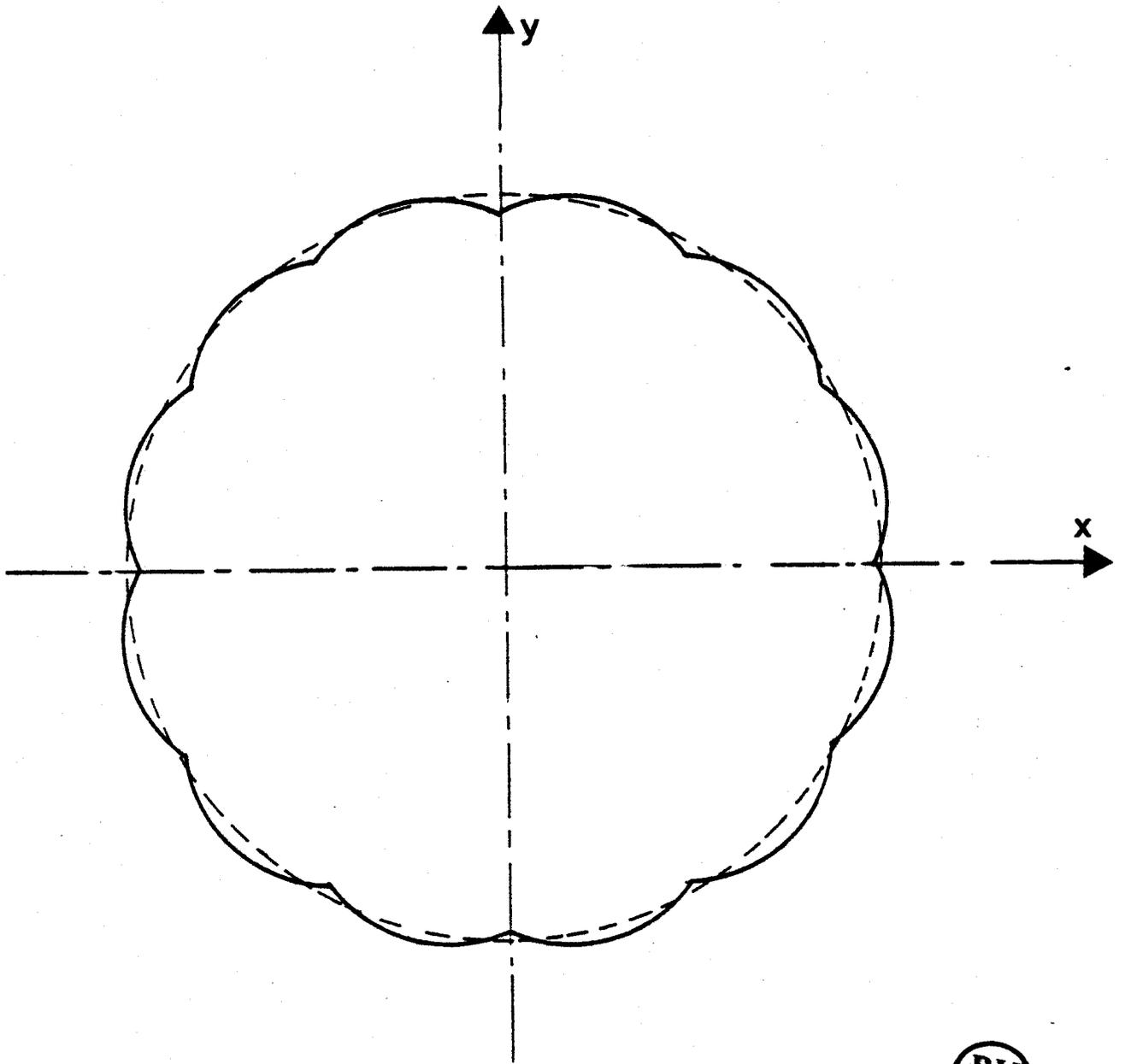


Figure 1.4.

- . En pointillé : description électronique continue
- . En trait plein : description électronique discrète.

où ϕ_0^j correspond à une position d'équilibre du groupe j d'atomes parmi les n possibles et les a_{sn}^j sont des coefficients ; le facteur $1/2\pi$ assure la normalisation. Dans ce cas les fonctions de Bessel cylindriques d'ordre sn doivent être introduites dans l'expression du facteur de structure. Pour le cyanoadamantane, la valeur minimum de n est 12, et les fonctions $J_{12}(H_{\perp i}, \rho_j)$ n'ont de valeurs significatives que pour des modules importants des vecteurs de diffusion pour lesquels le facteur de structure est nul ou n'a pas pu être mesuré. Pour cette raison nous nous sommes limités à la description de densité électronique cylindrique continue (Figure 1.4).

1.4.3. Programme d'affinement.

Les structures ont été résolues par des affinements en blocs rigides. Le programme ORION [15] a été utilisé pour les descriptions en modèle de Frenkel. Ce programme a été modifié par nos soins pour permettre les résolutions en modèle de densité électronique cylindrique. Les traitements de données (y compris le décodage des intensités) ont été effectués sur ordinateur Bull "Mini 6".

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2. LE CYANOADAMANTANE.

- 2.1. Généralités.
- 2.2. Analyse calorimétrique différentielle
- 2.3. Structures des différentes phases
- 2.4. Relaxation diélectrique
- 2.5. R.M.N. et diffusion incohérente des neutrons.
- 2.6. Diffusion des rayons X et diffusion cohérente élastique des neutrons.
- 2.7. Propriétés de la phase vitreuse aux très basses températures.

2.1. GENERALITES.

Le cyanoadamantane ($C_{10}H_{15}CN$) ou 1-cyano tricyclo [3, 3, 1] décane est obtenu par substitution d'un hydrogène lié à un carbone tertiaire de l'adamantane par le groupement cyano [16] (Fig. 2.1). L'apport de ce groupement à la cage adamantyle induit un certain nombre de caractéristiques différentes : un important moment dipolaire ($\mu = 3.83$ Debye) [17], changement de symétrie (C_{3v} au lieu de T_d) et une variation importante du volume moléculaire.

Le cyanoadamantane est peu volatil et non hygroscopique à la température ambiante. Sa température de fusion est $T_m = 460 \pm 2$ K et $\Delta H_m = 7.8$ kJ mole⁻¹ [18].

Les études effectuées sur les déplacements chimiques des atomes de C^{13} en R.M.N [19] et une analyse en spectrométrie micro-onde [20] ont montré que le squelette très rigide obtenu à partir des carbones tertiaires, n'est vraisemblablement pas déformé par la substitution d'un hydrogène par le groupement CN. Cette hypothèse importante nous permettra ainsi de construire très facilement les modèles moléculaires qui servent de bases aux affinements des structures. Dans la suite de ce texte, on utilisera souvent la contraction CN - Adm au lieu de cyanoadamantane.

2.2. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

Nous exposons ici les caractéristiques thermodynamiques marquantes du CN-Adm. L'ensemble de cette étude sera reprise dans le cadre de la partie B consacrée à l'étude thermodynamique des mélanges cyanoadamantane - chloroadamantane.

a) Résultats après une trempe rapide du CN-Adm.

La figure 2.2. montre la courbe de DSC enregistrée pendant le réchauffement d'un échantillon polycristallin de CN-Adm après une trempe brutale. (La vitesse de trempe étant de l'ordre de 160 K/min) [21]. On remarque :

- Une anomalie endothermique à $T_g = 170$ K correspondant à une variation de capacité calorifique que l'on a attribuée à la transition de la phase vitreuse

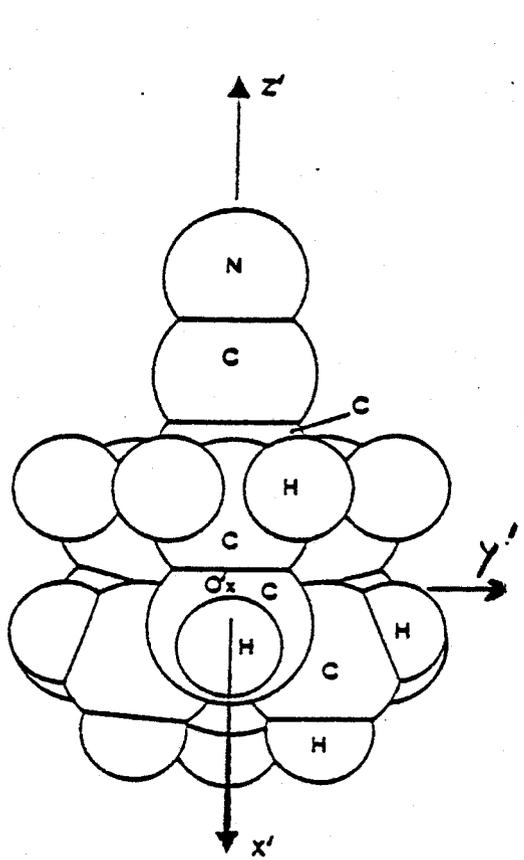


Fig. 2.1. (a)

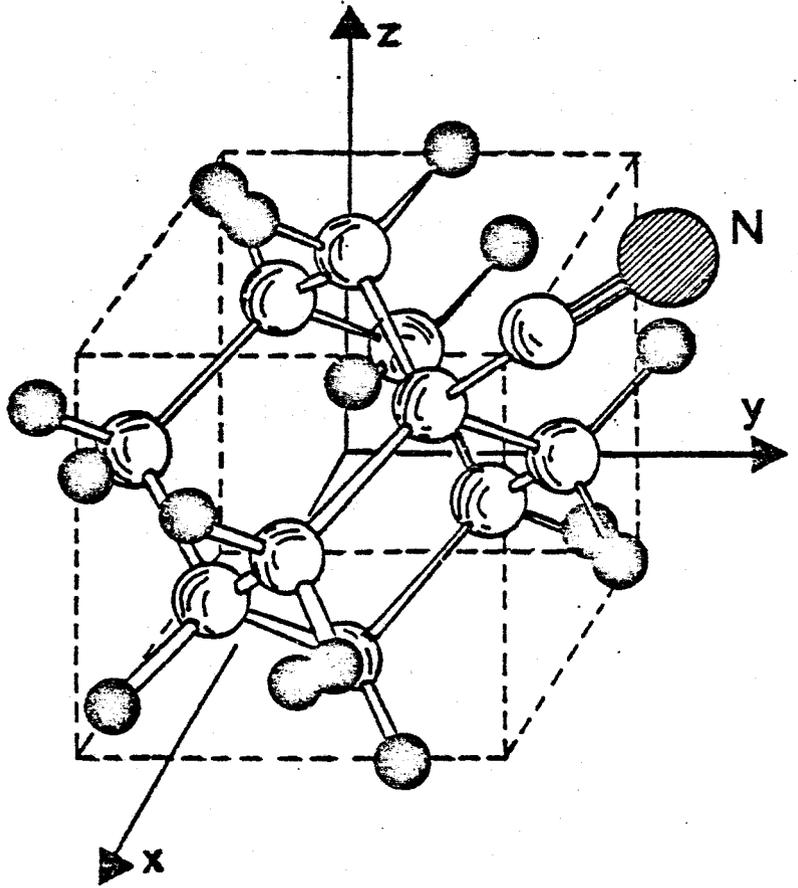


Fig. 2.1. (b)

Molécule de 1 cyanoadamantane

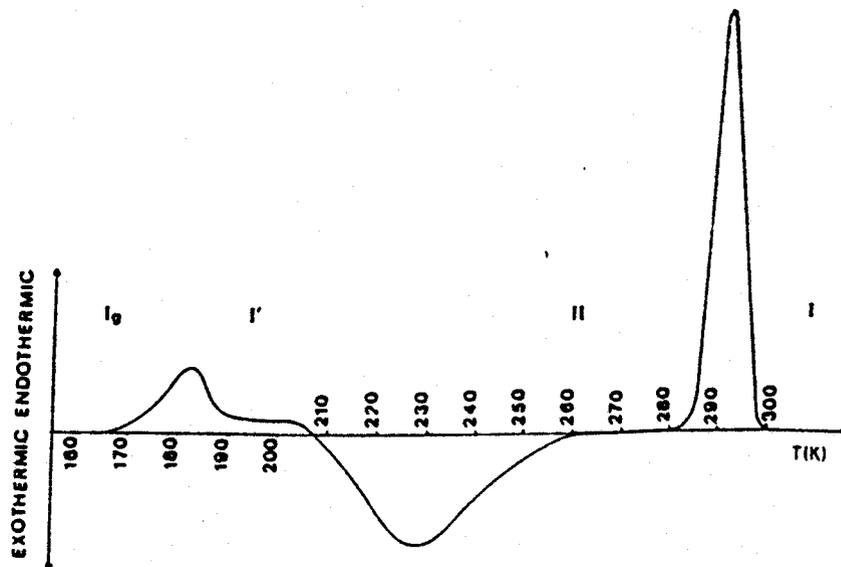


Fig. 2.2. : Séquence des phases obtenues au réchauffement (40 K/mm) après une trempe de 300 K à 90 K suivi d'un long recuit à 165 K.

Ig à une phase I' métastable ($\Delta c_p = (16.0 \pm 1.3) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [22]. La hauteur du pic caractéristique de l'enthalpie de surchauffe dépend de la vitesse de réchauffement, du temps de recuit en dessous de T_g et de la température à laquelle a été effectué ce recuit.

- une transition exothermique irréversible à 205 K, notée T_r qui est très étalée. Le solide passe dans la phase II ordonnée ; c'est la recristallisation observée couramment dans d'autres types de verre.

- un pic endothermique à $T_t = 283 \text{ K}$ correspondant à la transition de la phase II à la phase plastique I ($\Delta H_t = (5.5 \pm 0.2) \text{ kJ.mol}^{-1}$) [21].

b) Résultats après une trempe lente du CN-Adm.

Si l'on refroidit lentement l'échantillon, on obtient au réchauffement la transition de phase II \rightarrow I à $T_t = 283 \text{ K}$. Le CN-Adm n'a pas transité vers l'état vitreux. On constate ainsi qu'il a transité de la phase plastique vers la phase ordonnée. Ce changement de phase peut se produire avec un retard pouvant atteindre plusieurs dizaines de degrés par rapport à T_r .

2.3. STRUCTURE DES DIFFERENTES PHASES :

2.3.1. Structure de la phase plastique I.

La phase plastique I est la phase stable à la température ambiante. Sa structure moyenne est cubique à faces centrées [23]. Le groupe spatial moyen est $Fm\bar{3}m$ avec 4 molécules par maille.

Le paramètre à 295 K est : $a = 9.81 \text{ \AA}(1)$. Trois modèles d'affinement ont été mis en oeuvre [23], [12] :

- modèle de Frenkel,
- modèle de densité électronique cylindrique
- modèle de fonctions adaptées à la symétrie.

Ils montrent que l'axe dipolaire de la molécule prend l'une des six orientations équivalentes $[001]$ du cube. L'amplitude de la libration $\sqrt{L_{11}}$ est faible ($\sqrt{L_{11}} = 3^\circ$). Autour de chaque direction $[001]$ la molécule possède au moins 12 orientations possibles (4 discernables se correspondant par des rotations de 30°) (Fig. 2.3).

2.3.2. Structure de la phase ordonnée II.

La structure de la phase ordonnée a été résolue [21] à partir d'une collection de données enregistrées sur un cristal dont la croissance a été obtenue par évaporation d'une solution saturée dans le méthanol à $T = 253$ K. Cette méthode a été rendue nécessaire à cause de la transition du 1er ordre destructive qui marque le passage de la phase I à la phase II. La phase ordonnée II présente une structure monoclinique de groupe spatial $C2/m$ avec 4 molécules par maille.

A 240 K $a_m = 11.278 \text{ \AA}$, $b_m = 6.874 \text{ \AA}$, $c_m = 12.092 \text{ \AA}$ et $\beta = 101^\circ 37'$.

L'ordre des dipôles dans la phase II est antiparallèle (Fig. 2.4). Les dipôles sont disposés le long des directions $\langle 111 \rangle$ d'un réseau pseudo cubique.

2.3.3. Structure de la phase vitreuse Ig.

De même que pour la phase plastique I, la maille est cubique à faces centrées avec un groupe d'espace moyen $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$). La structure à 110 K a été résolue dans l'hypothèse des molécules rigides. Deux méthodes ont été utilisées pour décrire le désordre [12] : le modèle de Frenkel et le modèle de densité électronique cylindrique. Le désordre dynamique n'étant dû qu'à un désordre uniaxial, la méthode d'affinement par fonctions adaptées à la symétrie n'a pas été retenue. Les axes dipolaires sont localisés sur les directions $[001]$ d'une manière analogue à la phase plastique I. L'amplitude de libration $\sqrt{L_{11}}$ est de 2° , le tenseur T est pratiquement isotrope et sa valeur moyenne (0.035 \AA^2) est importante pour cette température.

Nous reprendrons en détail dans le chapitre 7 ces résultats afin de mieux comprendre l'évolution des structures des mélanges en fonction de la concentration en chloroadamantane.

2.4. RELAXATION DIELECTRIQUE.

Les mouvements de réorientation du dipôle ont été étudiés par relaxation diélectrique [24]. La molécule rigide de cyanoadamantane possédant un important moment dipolaire, ces études ont permis une mesure directe de la fréquence F_c

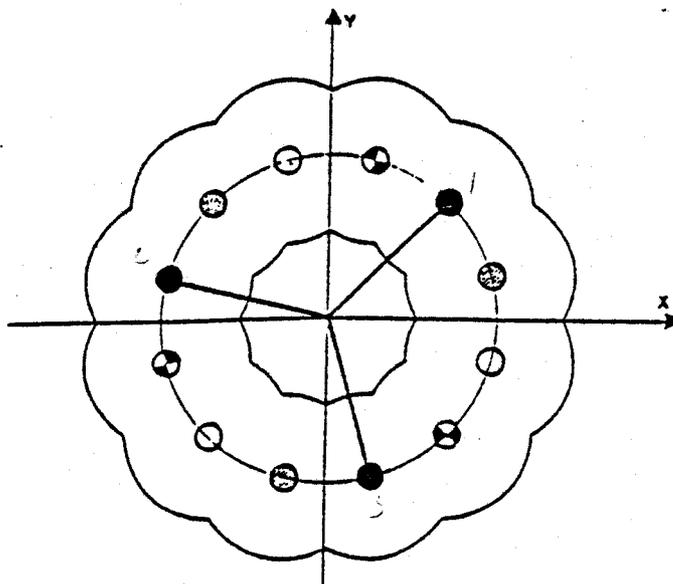


Figure 2.3. : Orientation uniaxiale

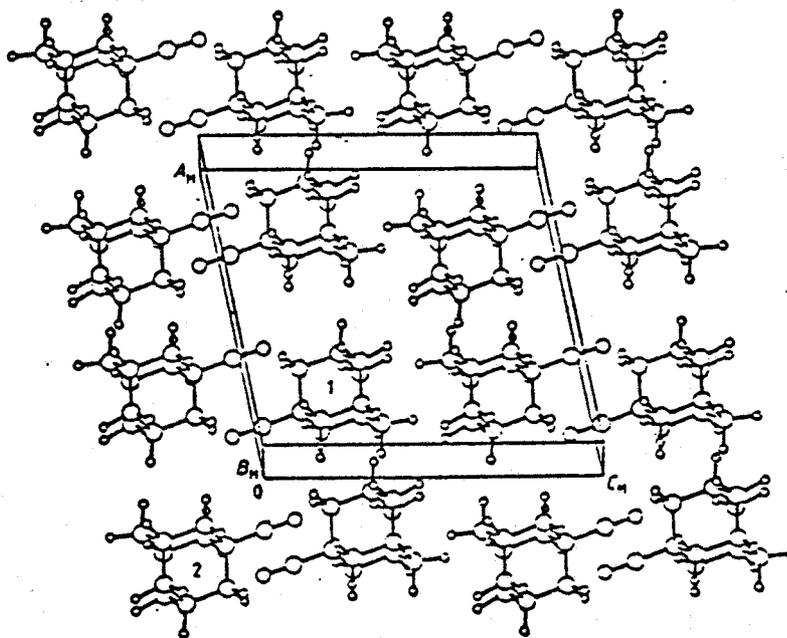


Figure 2.4. : Arrangement des molécules dans la phase ordonnée du CN-Adm.

de réorientation de ce dipole pour des températures allant de 77 à 400 K. Pour toutes ces températures, le mouvement de basculement du dipole est toujours très lent (Fig. 2.5).

- Au dessus de 220 K, F_c suit une loi d'Arrhénus classique avec une énergie d'activation très élevée probablement liée à un encombrement stérique moléculaire important.

$$F_c = 2.03 \times 10^{14} \exp(-5940/T) \text{ Hz}$$

par exemple à la température ambiante $F_c = 3.6 \times 10^5$ Hz.

- Entre T_g et 220 K la préquence F_c décroît rapidement ($F_c = 33$ mHz à 184 K). La variation de F_c entre T_g et 400 K peut être décrite par une loi phénoménologique de Vogel-Fulcher - Tamman :

$$F_c = 6.02 \times 10^{10} \exp(-2176/(T-107.1)) \text{ Hz.}$$

La variation de F_c pour ce cristal vitreux est analogue à celle de la viscosité dans le cas des verres classiques [25].

Dans la phase vitreuse comme dans la phase ordonnée II, on n'observe aucun mouvement du dipole à des fréquences supérieures à 5×10^{-2} Hz.

Le facteur de corrélation de Kirkwood $g = \frac{1}{\mu^2} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \rangle$ (Fig. 2.6) croît lentement de 0.15 à 190 K à 0.55 à la fusion ce qui met en évidence un ordre local des dipoles qui devient de plus en plus antiparallèle lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse.

2.5. R.M.N ET DIFFUSION INCOHERENTE DES NEUTRONS.

Le mouvement de rotation de la molécule autour de son axe dipolaire a été analysé en Résonance Magnétique Nucléaire [21], [26] (ces études sont en accord avec les résultats de diélectrique) et en diffusion incohérente

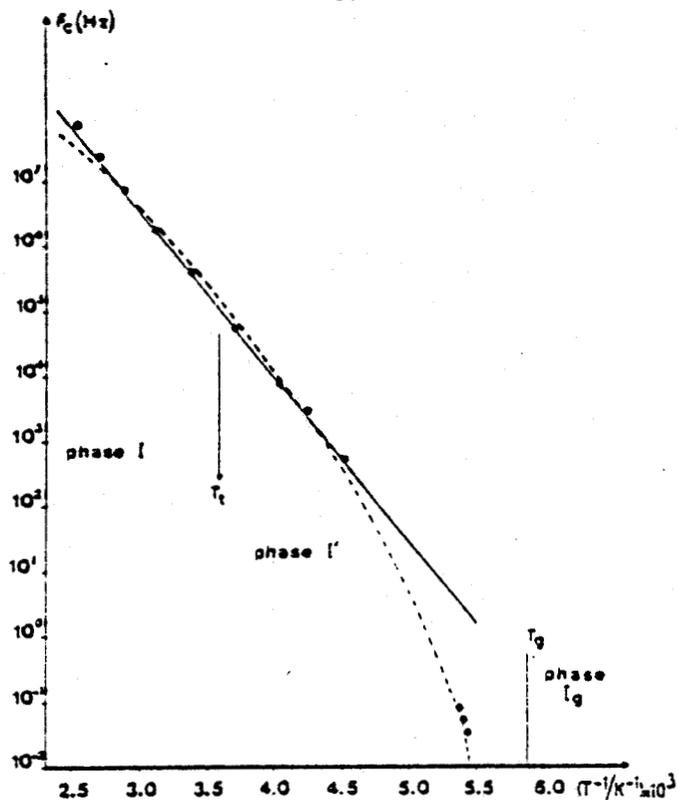


Figure 2.5.

Fréquence de réorientation des dipôles en fonction de $10^3/T$ (K). Le trait continu correspond à la loi d'Arrhénus, les pointillés à la loi de Vogel-Fulcher-Tamman.

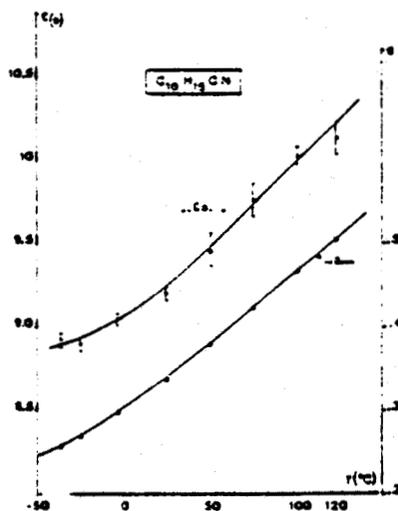


Figure 2.6.

Susceptibilité statique ϵ_s et le facteur de corrélation de Kirkwood-Frohlich g en fonction de la température.



des neutrons ([27] pour la phase plastique et [28] pour la phase vitreuse). Ces mesures ont permis d'obtenir le temps de résidence correspondant à la rotation uniaxiale τ_m .

La figure 2.7 montre l'évolution de τ_m dans la phase plastique I, la phase métastable I' et la phase vitreuse Ig. L'extrapolation des valeurs expérimentales observées entre 330 et 238 K jusqu'à T_g , montre qu'il n'y a pas de saut brutal à la transition vitreuse. Pour $T < 150$ K, dans un modèle à temps de résidence unique, les valeurs calculées sont toujours inférieures à celles obtenues par extrapolation à partir de la phase plastique. On peut donc supposer qu'il existe dans la phase vitreuse une distribution de temps de résidence pour la rotation autour de l'axe C_3 moléculaire (relaxation β dans les verres classiques). Ceci implique que l'environnement d'une molécule varie d'un site à l'autre.

2.6. DIFFUSION DES RAYONS X ET DIFFUSION COHERENTE ELASTIQUE DES NEUTRONS.

Ces expériences [29], [30] ont mis en évidence l'apparition dans la phase vitreuse Ig de pics de diffusion aux points X du réseau cubique (Fig. 2.8), l'hypothèse de l'existence dans la phase vitreuse, de domaines d'arrangement antiferroélectrique de symétrie quadratique a été avancée. La structure de ces domaines n'est pas rémanente de la structure de la phase ordonnée II.

L'étude de l'influence d'un recuit dans la phase vitreuse [31] montre, outre la contraction volumique spontanée caractéristique des verres, la présence de mouvements lents de réorientation moléculaire et le développement d'un ordre local antiparallèle. Des relaxations de grande amplitude de la diffusion aux points X de la zone de Brillouin sont observées avec des constantes de temps de plusieurs dizaines d'heures. (Les recuits ont été effectués à 160 K c'est à dire $T_g - 10$ K) (Fig. 2.9).

2.7. PROPRIETES DE LA PHASE VITREUSE AUX TRES BASSES TEMPERATURES.

De nombreuses expériences ont montré l'existence, dans les verres, d'excitations de basse énergie impliquant une variation anormale aux basses températures de la chaleur spécifique C_p , qui varie comme T au lieu de

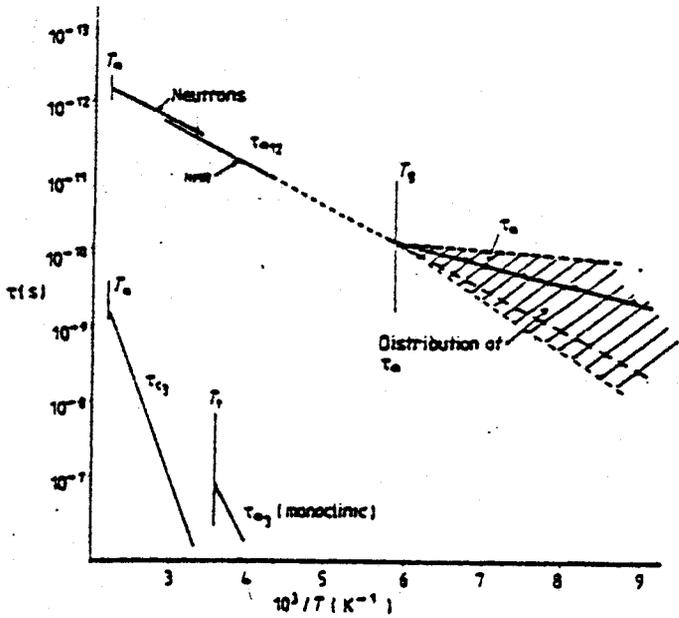


Figure 2.7.

Temps de résidence correspondant aux mouvements de réorientation dans les phases cristallines du CN-Adm. Dans la phase vitreuse les deux hypothèses concernant la rotation uniaxiale sont représentées par un temps de résidence τ_m distribués ou non.

Figure 2.8.

Diffusion le long de $[h\ 2\ 1]^*$ dans la phase plastique I et dans la phase vitreuse Ig.

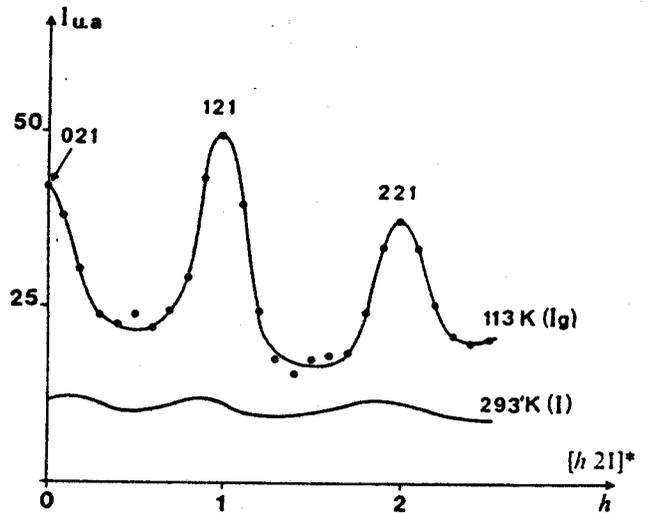
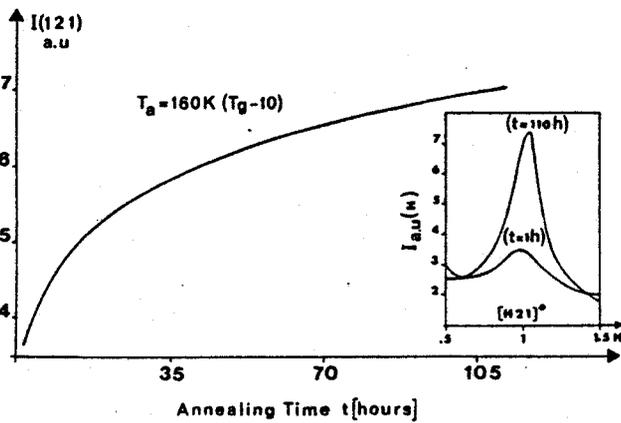
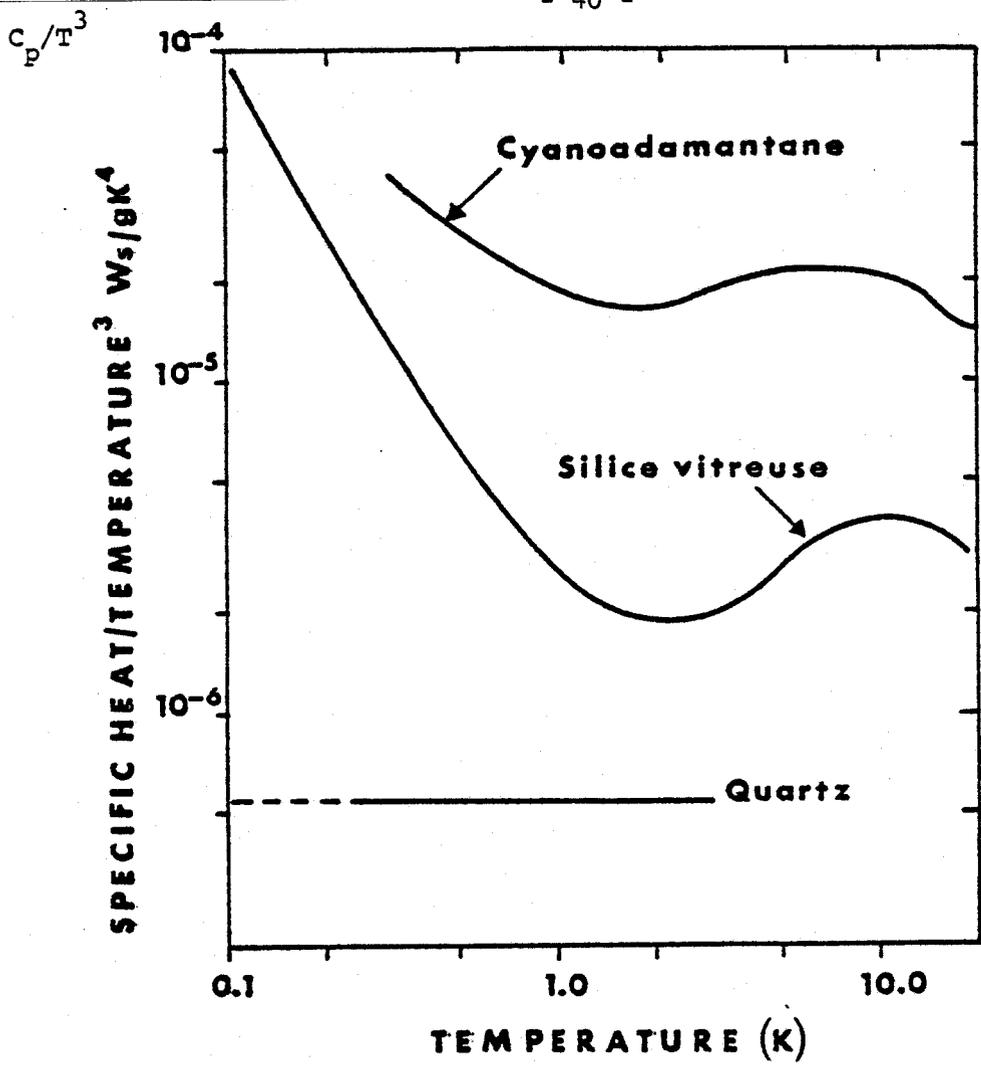


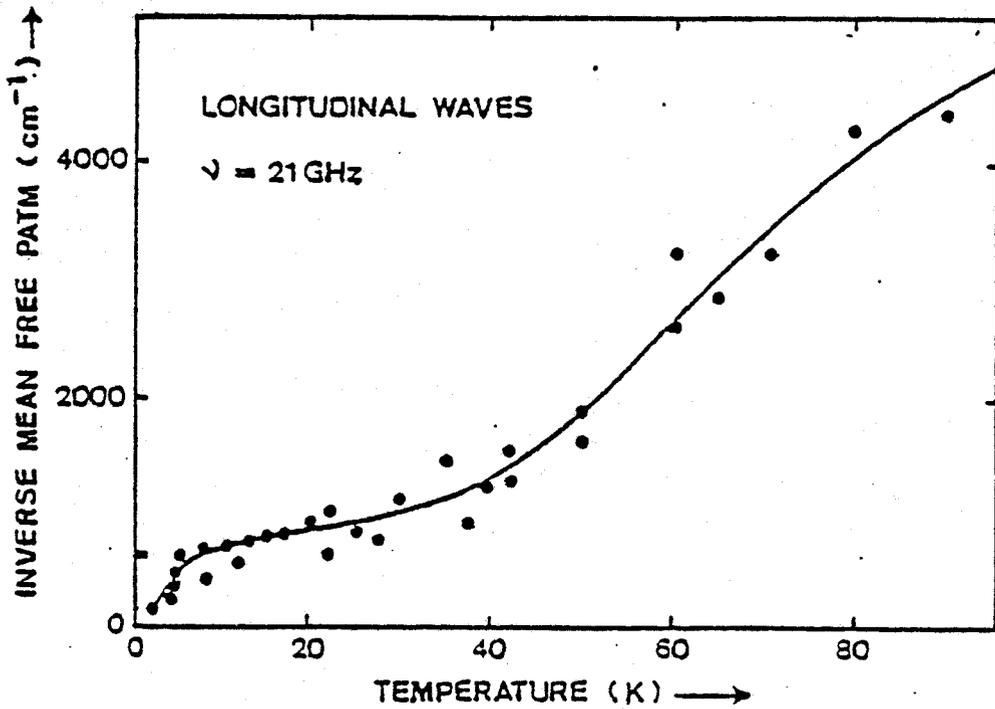
Figure 2.9.

Relaxation de la diffusion au point X : 1 2 1, durant un recuit à $T = 160\text{ K } (T_g - 10\text{ K})$.





Mesures de chaleur spécifique à très basse température.



Courbe de l'absorption α du mode longitudinal L_{100} en fonction de la température.



T^3 pour un cristal parfait. Une atténuation des ondes acoustiques est parfois également observée. Ces propriétés peuvent s'expliquer par un modèle de système à deux niveaux ([32] et [33]).

Des mesures de chaleur spécifique à très basse température ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de Bonjour à Grenoble (Fig. 2.10). Elles montrent une analogie entre le comportement du cyanoadamantane vitreux et celui de la silice vitreuse.

Des mesures d'atténuation des ondes hypersonores (Diffusion Brillouin) [34], montrent que, de 2 à 80 K, la valeur de l'absorption α du mode longitudinal L_{100} est en moyenne 5 fois plus forte que pour la forme α du cristal moléculaire de soufre. L'absorption correspond à une valeur usuellement observée dans les verres ou les polymères (Fig. 2.11).

Ces études montrent la similitude des caractéristiques du cyanoadamantane vitreux avec celles d'un verre classique.

Nous allons voir que le chloroadamantane bien que de forme globulaire analogue, présente des propriétés bien différentes.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3. LE CHLOROADAMANTANE ET COMPARAISON AVEC LE CYANOADAMANTANE.

3.1. Généralités.

3.2. Structure de la phase plastique.

3.2.1. Collection de données.

3.2.2. Résolution des structures.

3.2.3. Résultats obtenus à l'aide du modèle de densité
électronique cylindrique.

3.2.4. Comparaison et discussion.

3.2.5. Evolution du paramètre en fonction de la température.

3.3. Structure de la phase ordonnée.

3.4. Récapitulation et comparaison des principaux résultats
relatifs au chloroadamantane et au cyanoadamantane.

3.1. GENERALITES.

Le chloroadamantane $C_{10}H_{15}Cl$ (Cl-Adm) ou 1-chloro tricyclo [3, 3, 1, 1] decane est obtenu par substitution d'un hydrogène lié à un carbone tertiaire de l'adamantane par un atome de chlore [16]. De même que pour le CN-Adm, cette substitution ne déforme pas le squelette obtenu à partir des carbones tertiaires (Fig. 3.1). La molécule possède donc la symétrie C_{3v} et son moment dipolaire est de 2.39 Debye [17], c'est à dire sensiblement plus faible que le CN-Adm.

Le Cl - Adm est un composé volatil, très mou et collant à la température ambiante. Sa température de fusion est $T_m = 442.5$ K ($\Delta H_m = 4.87 \pm 0.06$ kJ.mol⁻¹) [35]. Le Cl - Adm est un cristal plastique à température ambiante. Il présente une transition de phase à $T_r = 246$ K ($\Delta H_p = 6.01 \pm 0.1$ kJ.mol⁻¹) [35] vers une phase ordonnée. Cette transition est fortement du 1er ordre et l'on n'observe pas de retard à la transition. Des essais de trempe du Cl - Adm, pour atteindre une hypothétique phase vitreuse, n'ont donné aucun résultat (vitesse de trempe maximum : 320 K/min) : le Cl - Adm transite toujours vers la phase ordonnée.

Les mouvements monomoléculaires ont été étudiés par résonance magnétique nucléaire et par diffusion incohérente quasi élastique des neutrons [36] et [37]. Deux types de mouvements ont été mis en évidence dans la phase plastique :

- un mouvement de basculement (plus rapide que pour le CN-Adm) de l'axe C_3 moléculaire suivant les directions $\langle 001 \rangle$ du réseau plastique cubique ($\tau_{c3} = 5.8 \times 10^{-11}$ s à 300 K).

- un mouvement de rotation uniaxiale d'ordre 4 x 3 autour de l'axe moléculaire :

$$\tau_{m12} = 7.6 \times 10^{-13} \text{ s} \quad \text{à} \quad 300 \text{ K}$$

Dans la phase basse température, seul subsiste une rotation de la molécule autour de son axe ; elle correspond à des sauts de 120° autour de celui-ci

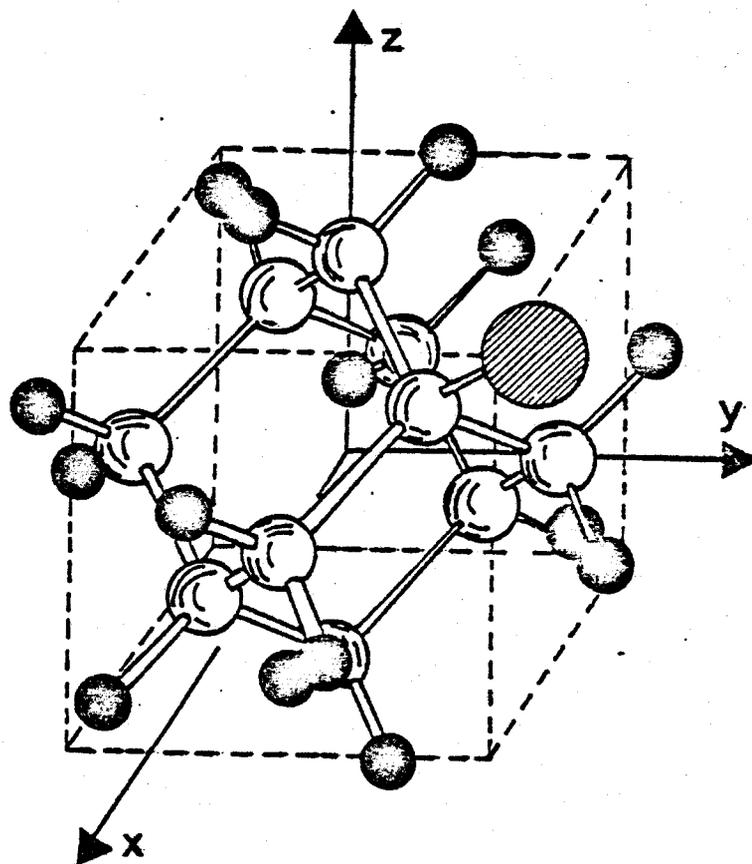


Figure 3.1.

Molécule de 1 - chloroadamantane.



($\tau_{m3} = 1.17 \times 10^{-10}$ s à $T_t = 246$ K [37]). Le mouvement de basculement des dipôles est bloqué.

3.2. STRUCTURE DE LA PHASE PLASTIQUE.

La structure de la phase plastique du chloroadamantane a été dans un premier temps résolue par Amoureux et al. [38]. Nous avons entrepris une nouvelle collection de données sur un cristal de α -Adm afin de compléter certains résultats (coefficient de dilatation dans la phase plastique, agitation thermique) et de pouvoir les comparer avec ceux des mélanges CN-Adm- α -Adm.

Le cristal a été obtenu par évaporation d'une solution saturée dans le méthanol à la température ambiante.

3.2.1. Collection de données :

Les intensités intégrées ont été obtenues par balayage $\theta - 2\theta$ sur le diffractomètre PW 1100 du Laboratoire (Voir chapitre 1). Deux enregistrements ont été effectués sur le même cristal :

i) enregistrement à la température ambiante :

121 réflexions ont été mesurées à la vitesse de scan de 0.010 degré par seconde pour une largeur de scan de 1.2°. Nous avons limité l'angle θ à 30°.

103 réflexions non équivalentes ont été retenues dont 34 sont considérées comme significatives. ($F > 3\sigma(F)$).

ii) enregistrement à $T = 257$ K :

305 réflexions ont été mesurées à la vitesse de scan de 0.020 degré par seconde pour une largeur de scan de 1.2°. L'angle θ était limité à 31°.

110 réflexions équivalentes ont été retenues dont 45 sont considérées comme significatives.

Nous avons enregistré le profil de la réflexion 311 pour chaque température. Dans les deux cas la largeur de la raie à mi-hauteur était $\delta = 0.12^\circ$. L'abaissement de température et la régulation ont été commandés à l'aide de la chambre basse température (Voir chapitre 1).

3.2.2. Résolution des structures.

Les paramètres et les intensités observées des réflexions de Bragg, montrent que le réseau est cubique faces centrées avec quatre molécules par maille. Parmi les cinq groupes spatiaux possibles, F23 et Fm3 sont rejetés en accord avec la condition systématique $|F(h\ k\ \ell)| = |F(\bar{k}\ h\ \ell)|$. Les coordonnées atomiques sont déduites de celles du cyanoadamantane dans sa phase plastique [12]. Il suffit de remplacer le groupe $-C \equiv N$ par l'atome de chlore (Tableau 3.1).

Paramètres	Atomes	Distance (Å)	Position
R_{CT}	4 carbones tertiaires	1.54	(x,x,x)
R_{CS}	6 carbones secondaires	1.78	(0,0,z)
R_{HT}	3H liés aux carbones tertiaires	2.62	(x,x,x)
R_{HS}	12H liés aux carbones secondaires	2.56	(x, \bar{x} ,z)
R_{Cl}	chlore	3.30	(x,x,x)
θ	—	109.47°	—
R_{CM}	centre de masse	0.67	

Tableau 3.1.

Paramètres définissant la molécule de chloroadamantane. R_j est la distance entre l'atome j et le centre du groupe adamantyl. Les positions des atomes sont données dans la symétrie T_d (symétrie de la molécule d'ada-

mantane, le chlore étant situé le long de l'axe d'ordre trois). θ est l'angle entre un carbone secondaire et ses deux hydrogènes liés.

Nous avons utilisé 2 modèles de résolution :

- le modèle de Frenkel,
- le modèle de densité électronique cylindrique.

Dans chacun des modèles, la molécule est placée avec son axe d'ordre 3 suivant la direction $[0, 0, 1]$ du réseau cubique. Nous avons retenu finalement le 2ème modèle. En effet comme dans le cas du cyanoadamantane $[12]$, la molécule peut prendre douze positions d'équilibre autour de chacune des six directions, ce qui correspond au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (quatre positions discernables autour de l'axe C_3 moléculaire). La fréquence correspondant à ce mouvement étant très élevée, le modèle de densité cylindrique est particulièrement adapté pour l'analyse de cette structure aux deux températures étudiées.

Les réflexions prises en compte dans l'affinement sont celles qui sont considérées comme observées ($F_0(h k l) > 3\sigma_c$). Elles sont ensuite pondérées suivant le schéma qui réduit la contribution des très fortes réflexions et qui tient compte de la multiplicité des raies dans le système cubique (partie 1.3.2. f). Nous avons ensuite enlevé les réflexions 200 et 111, afin d'éviter des problèmes possibles d'extinction. Ces deux raies de bas indices contiennent d'ailleurs très peu d'informations sur l'agitation thermique de la molécule. Enfin nous avons retenu les réflexions (h, k, l) telles que $h^2 + k^2 + l^2 < 100$, pour les affinements des éléments des tenseurs d'agitation thermique. L'expression harmonique du facteur de Debye - Waller est en effet certainement insuffisante dans le cas des cristaux plastiques et l'influence de l'anharmonicité surement très importante pour les réflexions de hauts indices (dont les intensités sont d'ailleurs faibles). Nous avons donc limité le module du vecteur de diffusion, tout en tenant compte dans l'affinement d'un nombre suffisant d'informations afin de pouvoir déterminer les paramètres relatifs au modèle de description de la structure.

3.2.3. Résultats obtenus à l'aide du modèle de densité électronique cylindrique.

Les affinements correspondants à ce modèle ont été effectués en considérant d'abord un tenseur de translation isotrope, ce qui réduit à quatre le nombre de paramètres : le facteur d'échelle, T_{11} , L_{11} et U_3 l'excentrement du centre de gravité de la cage adamantyle par rapport à l'origine du réseau cristallin le long de l'axe z . Rappelons que dans ce modèle, le terme L_{33} doit être fixé à zéro. Les résultats des meilleurs affinements obtenus avec un tenseur de translation isotrope sont exposés dans le tableau 3.2. (a). Dans ce tableau, les valeurs de R , R_w et G sont notées après affinement des paramètres à l'aide des réflexions telles que $H^2 + K^2 + L^2 < 100$, après avoir enlevé les raies 200 et 111. Les valeurs de R , R_w et G obtenues ensuite en introduisant les réflexions 200 et 111 mais en fixant les paramètres liés à l'agitation thermique sont également indiquées. (La valeur du coefficient E a été fixé à 10^{-2} dans le schéma de pondération).

← $F(h,k,l)$ avec $h^2+k^2+l^2 < 100$, sans 200 et 111 → ← avec 200 et 100 →

T(K)	U_3 (Å)	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (°)	R %	R_w %	G	Nb	R %	R_w %	G	Nb
257	- 0.046 (9)	0.271 (11)	4.65 (0.26)	9.4	9.0	5.7	31	7.7	8.9	4.8	33
295	- 0.028 (17)	0.326 (15)	5.20 (0.42)	13.8	11.0	7.7	26	11.7	11.1	6.8	28

Tableau 3.2. (a)

Résultats avec un tenseur T isotrope

(Nb nombre de réflexions prises en compte dans le calcul des facteurs de mérites).

A titre indicatif le tableau 3.2. (b) donne les valeurs de R , R_w et G en tenant compte de toutes les réflexions mais sans affinement des paramètres

T(K)	R %	R _w %	G	Nb
257	10.1	11.8	6.2	45
295	13.1	11.5	6.0	34

Tableau 3.2. (b)

Valeurs des facteurs de mérite avec toutes les réflexions

Nous avons ensuite considéré un tenseur T anisotrope, ce qui introduit un paramètre supplémentaire (T_{33}) dans l'affinement. Le nombre de paramètres introduits est donc porté à cinq. Les résultats obtenus avec cette méthode sont reportés dans les tableaux 3.3. (Les procédures d'affinements sont identiques à celles permettant d'obtenir les tableaux de résultats 3.2).

← F(h,k,l) avec $h^2+k^2+l^2 < 100$, sans 200 et 111 ↔ AVEC 200 et 111 →

T(K)	U ₃ (Å)	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{T_{33}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (°)	R %	R _w %	G	Nb	R %	R _w %	G	Nb
257	- 0.036 (10)	0.236 (19)	0.287 (12)	5.20 (0.30)	9.8	8.1	4.8	31	7.8	8.0	3.9	33
295	- 0.024 (17)	0.300 (28)	0.339 (17)	5.61 (0.50)	13.8	10.6	7.6	26	12.2	10.9	6.5	28

Tableau 3.3. (a)

Résultats avec un tenseur T anisotrope

T(K)	R %	R _w %	G	Nb
257	10.4	10.9	5.3	45
295	13.6	11.3	5.7	34

Tableau 3.3. (b)

Valeurs des facteurs de mérite avec toutes les réflexions

3.2.3. Comparaison et discussion.

Les tableaux précédents montrent que la variation du terme L_{11} est proportionnelle à celle de la température :

$$\frac{L_{11} (295 \text{ K})}{L_{11} (257 \text{ K})} = 1.17 \quad \text{et} \quad \frac{295}{257} = 1.15$$

dans les affinements avec un tenseur T anisotrope. Les termes T_{11} et T_{33} diminuent fortement quand la température décroît. L'anisotropie du tenseur T augmente à mesure que la température diminue :

$$\left(\frac{T_{33}}{T_{11}} \right)_{295\text{K}} = 1.28 \quad , \quad \left(\frac{T_{33}}{T_{11}} \right)_{257\text{K}} = 1.48$$

ce phénomène est peut-être lié à l'encombrement stérique qui réduit les déplacements perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 de la molécule, à une température proche de la transition. Mais, les différences des facteurs de mérite sont très faibles suivant le modèle de translation considéré et compte tenu du paramètre supplémentaire introduit dans l'affinement utilisant des translations anisotropes, le modèle isotrope ne peut être rejeté.

L'excentrement de la molécule diminue lorsque la température augmente, ce que l'on peut expliquer par la faible localisation de la molécule due au désordre beaucoup plus important à 295 K qu'à 257 K.

Les résultats que nous avons obtenus sont globalement en accord avec ceux mis en évidence précédemment [38], en particulier en ce qui concerne les positions d'équilibre. On constate néanmoins des différences significatives sur les facteurs d'agitation thermique. Elles doivent être attribuées au fait que, Amoureux et al tiennent compte de toutes les raies enregistrées (112 réflexions), sans limitation du module du vecteur de diffusion et que leur cristal était de moins bonne qualité que celui utilisé dans notre étude. Les résultats des affinements de Amoureux et al, à l'aide du modèle de densité électronique cylindrique, sont exprimés à l'aide du tableau 3.4.

R	R _w	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{T_{33}}$ (Å)	L ₁₁ (°)	Nb
20.1 %	22 %	0.295 (25)	0.391 (27)	8.6 (0.4)	112

T = 295 K

Tableau 3.4.

Résultats de Amoureux et all avec le modèle de densité
électronique cylindrique [38]

Afin de pouvoir comparer nos résultats structuraux avec ceux de Amoureux et all, nous avons appliqué nos contraintes d'affinement aux données communiquées par J.P. Amoureux. Ce procédé conduit aux résultats notés dans le tableau 3.5 :

R %	R _w %	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{T_{33}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (°)	U ₃ (Å)	Nb
19.7	14.5	0.264 (32)	0.372 (28)	10.8 (1.1)	- 0.110	22

T = 295 K

Tableau 3.5.

Résultats des affinements effectués à l'aide des données de
Amoureux et all, en appliquant nos contraintes

La comparaison des tableaux 3.3 et 3.5 montre la meilleure reliabilité obtenue avec les données de notre cristal, ce résultat étant réalisé avec 26 réflexions prises en compte dans l'affinement.

Etant donné l'importance des tenseurs d'agitation thermique on peut considérer que la résolution de la structure à 295 K a été effectuée très près des limites du modèle utilisé. On peut noter qu'Amoureux et all ont trouvé un meilleur facteur de mérite en affinant la structure à 295 K à

l'aide de fonctions adaptées à la symétrie mais en utilisant un nombre de paramètres plus élevé (10). Il est malheureusement difficile ici d'appliquer les critères d'Hamilton.

L'analyse des facteurs de structure observés et calculés (Annexe 3) correspondant à des raies d'intensité importante montrent une grosse anomalie pour la réflexion 333 de la phase plastique. Le rapport $\frac{F_o}{F_c}$ est de 0.52, alors qu'il varie généralement pour les autres raies entre 0.82 et 1.12. Ce résultat est identique à celui d'Amoureux et al., pour le modèle de Frenkel ; la réflexion 333 est par contre très bien affinée avec le modèle de fonctions adaptées à la symétrie. Notre but étant de comparer la structure du Cl-Adm avec celles de ses mélanges avec le CN-Adm, nous n'avons pas traité les données de notre cristal avec ce modèle. Une étude en fonction de la position de l'atome de chlore n'a pas permis d'améliorer l'affinement de la réflexion 333.

On remarque toutefois que cette réflexion est mieux affinée dans le cas de l'affinement à $T = 257 \text{ K}$

3.2.5. Evolution du paramètre en fonction de la température.

Le paramètre de la maille a été mesuré en abaissant la température de 295 K à 247 K. Le cristal a ensuite été détruit après le passage de la transition. On doit pouvoir relier cette transition destructive au fait que le mouvement de réorientation, encore très rapide près de la transition dans la phase plastique ($\tau_{c3} = 3.8 \times 10^{-10} \text{ s}$ à 246 K), se bloque totalement au changement de phase. La variation du paramètre en fonction de la température est linéaire (Fig. 3.2) avec pour coefficient de dilatation $\alpha_a = 2.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est importante pour un cristal plastique (par comparaison, $1.48 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour le cyanoadamantane).

3.3. STRUCTURE DE LA PHASE ORDONNEE.

Un cristal de la phase basse température ordonnée a été réalisé vers 220 K, par évaporation d'une solution dans le méthanol, dans un caisson prévu à cet effet [39].

La structure de cette phase basse température est monoclinique $P2_{1/c}$ avec $a = 10.108 \text{ \AA}$, $b = 6.823 \text{ \AA}$, $c = 13.147 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, à $T = 210 \text{ K}$. Le nombre

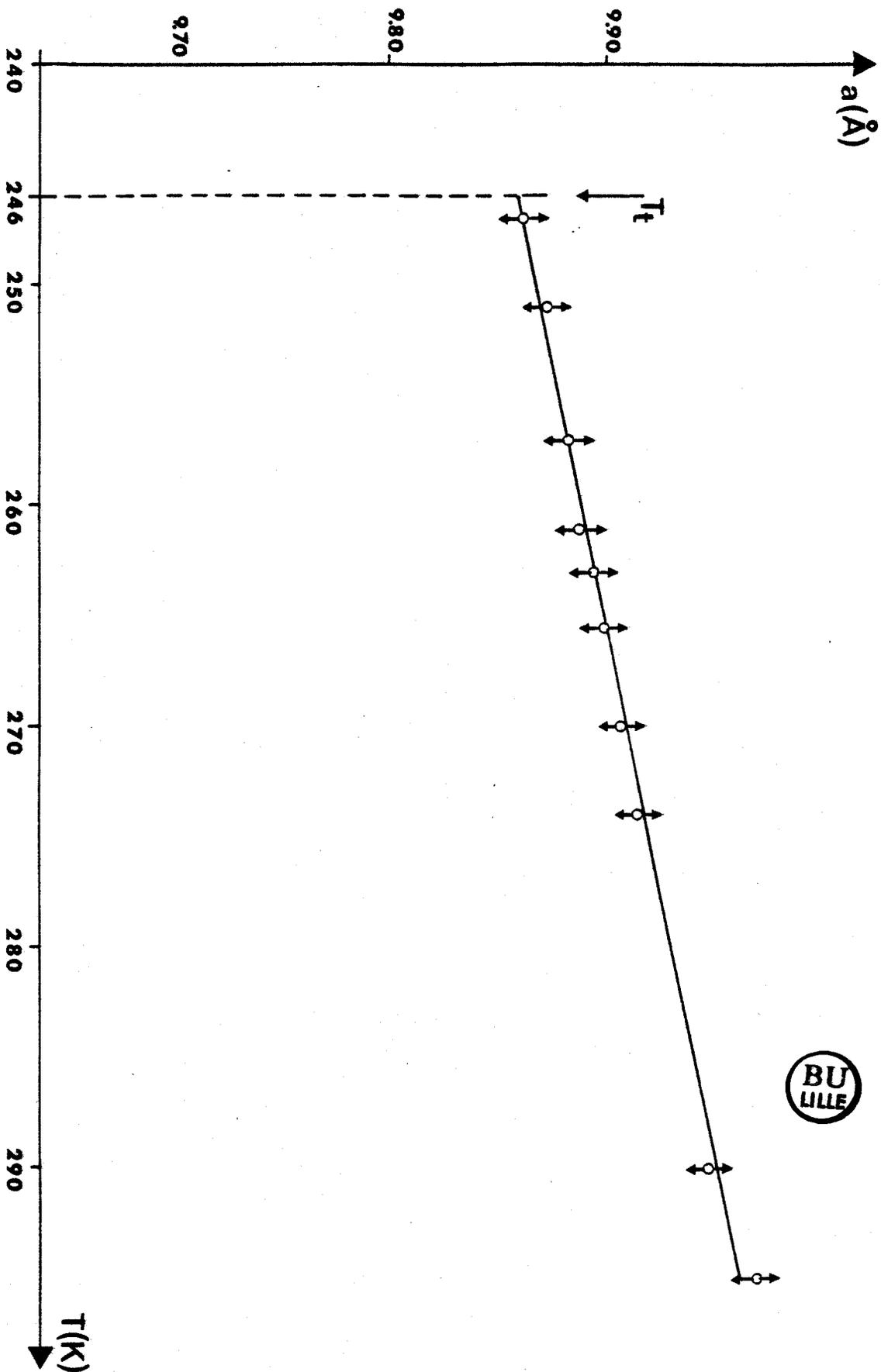


Figure 3.2.

Variation du paramètre du Cs-Adm en phase plastique en fonction de la température.

de molécules par maille est $Z = 4$. La molécule n'occupe qu'une seule position discernable d'équilibre dans son site : le mouvement de rotation uniaxiale correspond à des sauts de 120° autour de l'axe moléculaire.

La figure (3.3) donne l'arrangement des molécules de Cl-Adm dans la maille monoclinique. Les axes dipolaires sont tous parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) et pratiquement selon les directions parallèles à $2\vec{b} + \vec{c}$ ou $\vec{c} - 2\vec{b}$.

Le passage de la transition de la phase plastique vers la phase ordonnée s'accompagne d'une variation très importante du coefficient de dilatation volumique : $\alpha_V = 7.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour la phase plastique et $\alpha_V = 3.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour la phase ordonnée [39]. La variation de volume à la transition est $\Delta V = 46 \text{ \AA}^3$ ce qui correspond à une variation relative de 5 %. Ce résultat est caractéristique d'une transition fortement du 1er ordre et explique la destruction du cristal lors du changement de phase. Pour le cyanoadamantane et l'adamantane, cette variation relative est respectivement de l'ordre de 1 % et de 3 %. Dans le premier cas le cristal casse, avec un retard en température, dû à un changement important de l'orientation moléculaire. Pour l'adamantane, on réussit dans certaines conditions [40] à obtenir un cristal exploitable pour l'étude structurale.

3.4. RECAPITULATION ET COMPARAISON DES PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AU CHLOROADAMANTANE ET AU CYANOADAMANTANE.

Les principales caractéristiques de chaque molécule sont présentées dans le tableau 3.6. Ce tableau expose les analogies des deux composés : même symétrie moléculaire, températures de fusion peu différentes, groupes spatiaux Fm3m identiques, volumes des mailles cubiques peu différentes ($\left[\frac{V_{Cl}}{V_{CN}} \right]_{295 \text{ K}} = 1.049$), enthalpies de transition phase ordonnée - phase plastique de même ordres de grandeur;

Par contre, certaines propriétés thermodynamiques et structurales sont très différentes pour ces deux composés :

- l'étude thermodynamique en DSC sur le Cl-Adm n'a jamais montré l'existence d'une phase vitreuse ou même d'une phase métastable.

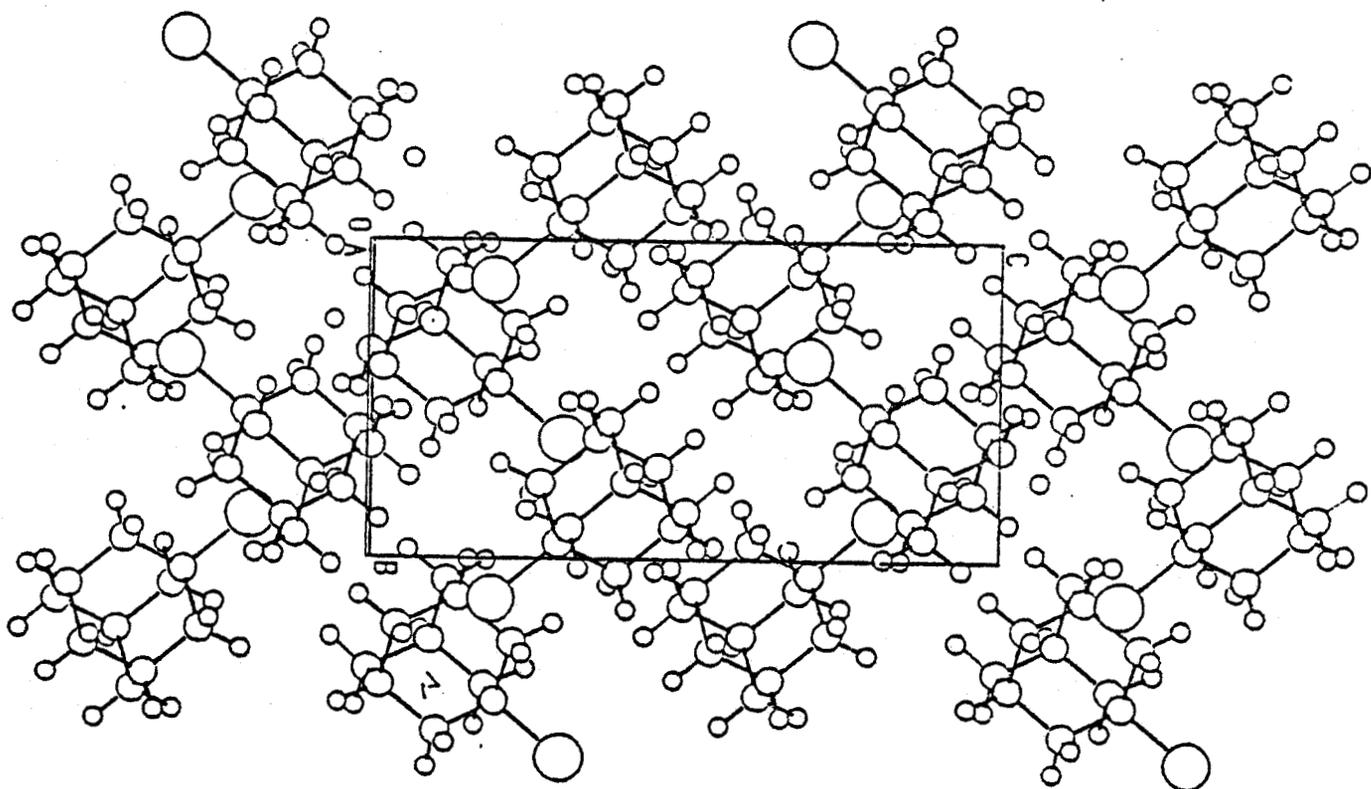


Figure 3.3.

*Arrangement des molécules dans la phase ordonnée
du chloroadamantane.*



		$C_{10}H_{15}CN$	$C_{10}H_{15}Cl$
symétrie moléculaire		C_{3v}	C_{3v}
masse moléculaire (g)		161.25	170.68
μ (Debye)		3.83	2.39
T_{fusion} (K)		458	442
PHASE PLASTIQUE	Groupe spatial	Fm3m	Fm3m
	volume à 295 K	945 \AA^3	991 \AA^3
	τ_{c3}	$3 \times 10^{-6} \text{ s}$ à 300 K	$5.8 \times 10^{-11} \text{ s}$ à 300 K
	τ_{m12}	$7.5 \times 10^{-12} \text{ s}$ à 300 K	$7.6 \times 10^{-13} \text{ s}$ à 300 K
$T_{\text{transition}}$ (K)		283	246
ΔH_t (kJ/mole)		5.52	6.01
PHASE ORDONNEE	Groupe spatial	$C2/m$	$P2_1/c$
	Volume à la transition	930 \AA^3	910 \AA^3
	τ_{m3}	$6.6 \times 10^{-8} \text{ s}$ à 283 K	$2.6 \times 10^{-9} \text{ s}$ à 246 K
Retard à la transition		important	nul
T_g (K)		170 K	non observée

Tableau 3.6.



Caractéristiques comparées de CN-Adm et Cl-Adm.

- Les groupes spatiaux des phases ordonnées ne sont pas identiques et même si les centres de gravité des molécules de CN-Adm et de Cl-Adm occupent des positions comparables, les axes dipolaires ont des orientations différentes.

Ces différences pourraient être reliées aux paramètres suivants :

- l'interaction dipolaire entre les molécules est probablement différente,
- les études de R.M.N. et I.Q.N.S. montrent que les fréquences des mouvements de basculement ne sont pas du même ordre de grandeur.
- les deux molécules ont une symétrie C_{3v} mais elles diffèrent par les formes de leur substituant qui introduisent des exclusions différentes des orientations possibles des axes dipolaires, par effet stérique (figure 3.4 et 3.5).

Pour le CN-Adm, ces exclusions se produisent à la fois pour les premières et secondes voisines, alors que pour le Cl-Adm, elles concernent seulement les premières voisines.

La diversité de ces caractéristiques mais aussi les analogies fondamentales au niveau de la structure de la phase plastique, nous ont incités à essayer de fabriquer des cristaux mixtes de $CN-Adm_{(1-x)} - Cl-Adm_{(x)}$ et à étudier ensuite leurs propriétés thermodynamiques et structurales.

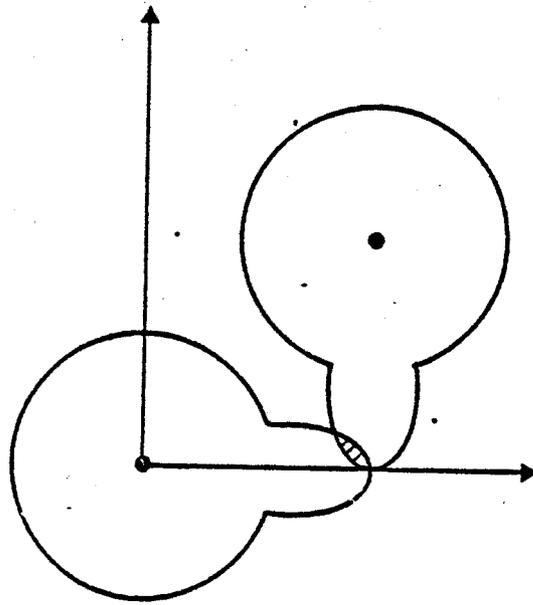


Figure 3.4.

Configuration exclue entre premières voisines.

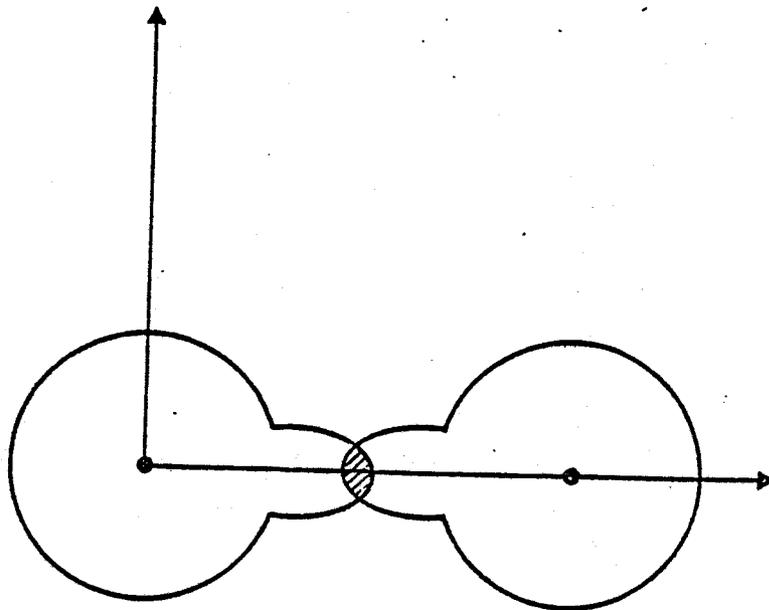


Figure 3.5.

Configuration exclue entre secondes voisines.

PARTIE B

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

CHLOROADAMANTANE (X)

CYANOADAMANTANE (1-X)

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4 : ASPECTS EXPERIMENTAUX : REALISATION DES MELANGES
ET CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.

4.1. Fabrication des mélanges de Cl-Adm_(x) - CN-Adm_(1-x).

4.1.1. Purification et contrôle des composés purs.

4.1.2. Préparation des mélanges Cl-Adm_(x) - CN-Adm_(1-x)
par la méthode de fusion.

4.2. Aspects expérimentaux de la calorimétrie différentielle à
balayage (DSC).

4.2.1. Principe du calorimètre

4.2.2. Fonctionnement de l'appareil et étalonnage

4.2.3. Problèmes expérimentaux.

4.1. FABRICATION DES MELANGES DE $\text{Cl-Adm}_{(x)}\text{-CN-Adm}_{(1-x)}$:-

4.1.1. Purification et contrôle des composés purs.

Les composés purs synthétisés sont purifiés par sublimations successives. La pureté de ces composés a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse en collaboration avec M. MARTIN et D. DEBUT (Laboratoire de Chimie Organique, U.S.T. LILLE I, IUT de Mesures Physiques). Le principe de la chromatographie est une méthode de séparation de deux ou plusieurs constituants, fondée sur les différences d'adsorption des composés par une phase fixe constituée de grains fins tassés dans une colonne. Nous avons effectué nos analyses principalement sur un chromatographe PACKARD modèle 437. L'appareil peut être schématisé par la figure 4.1.

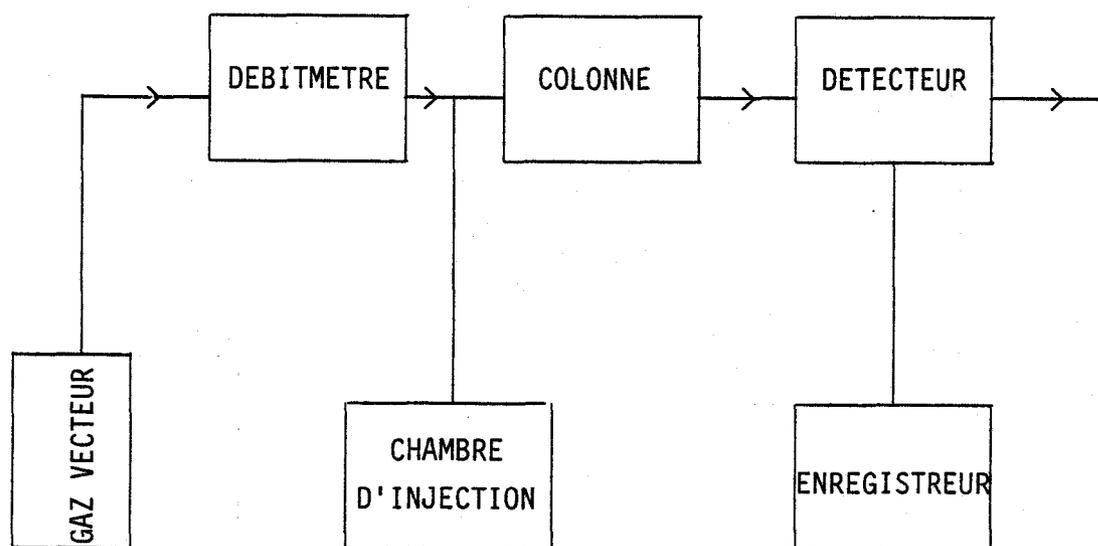


Figure 4.1. Schéma synoptique d'un chromatographe en phase gazeuse

Les échantillons sont réalisés par dilution à 1 % des composés purs dans CCl_4 . Les solutions obtenues sont ensuite introduites dans le circuit gazeux par brusque vaporisation dans une chambre d'injection dont la température est fixée à 250°C . La quantité injectée était pratiquement toujours égale à $0.2 \mu\text{l}$ et nous avons utilisé l'azote comme gaz vecteur.

Le tampon de vapeur formé circule dans la colonne du chromatographe, à la température de 150°C. Il se répand sur les premières sections de la phase fixe, puis le gaz vecteur l'entraîne progressivement sur les suivantes en même temps que la séparation commence à se produire.

Les gaz sortant de la colonne passent ensuite dans un détecteur à ionisation de flamme dont le principe est basé sur la formation d'ions dans une flamme où passent les composés hydrocarbonés. La température du détecteur a été fixée à 250°C. Les variations de constitution du gaz sont enregistrées en fonction du temps. Outre la connaissance des temps de rétention des composés purs, nous avons obtenu la confirmation de la pureté de nos composés en utilisant de très faibles atténuations. Les temps de rétention suivants ont été obtenus avec la colonne SE 30 et 120 Kpa de pression d'azote pour le gaz vecteur.

- 2.55 min pour le chloroadamantane
- 3.95 min pour le cyanoadamantane

A titre de comparaison nous avons mesuré les temps de rétention de l'adamantane et du bromoadamantane :

- 1.15 min pour l'adamantane
- 3.40 min pour le bromoadamantane.

Ces résultats montrent bien la relation existant entre le temps de rétention et l'encombrement de la molécule : plus la taille de la molécule augmente plus le temps de rétention est important.

Les conditions expérimentales que nous avons fixées, permettent la séparation parfaite du CN-Adm et du Cl-Adm lors des analyses. Les temps de rétention sont bien différenciés ce qui permet de donner des résultats quantitatifs aux analyses de mélanges des deux composés.

4.2.1. Préparation des mélanges Cl-Adm_(x) - CN-Adm_(1-x) par la méthode de fusion.

Les échantillons des mélanges inhomogènes mais de concentration globale fixe, sont placés après sublimation dans des tubes de verre scellés sous atmosphère inerte (N₂) ; ceci permet d'éviter toute décomposition des produits au cours des traitements thermiques qui consistent à effectuer un certain nombre de cycles "fusion-solidification" dans un bain d'huile. L'évolution des points de début et de fin de fusion montre que celle-ci s'étale pour chaque mélange sur un degré au maximum, au bout de plusieurs cycles. Les mélanges sont donc considérés comme homogènes après cette procédure.

La figure 4.2. montre l'évolution des points de début et de fin de fusion en fonction du nombre de cycles dans le cas du mélange Cl-Adm_(0.6) - CN-Adm_(0.4).

Les températures de fusion de tous les échantillons susceptibles d'être analysés ensuite par calorimétrie différentielle à balayage ont été déterminées. Les températures de fusion en fonction de la concentration en Cl-Adm sont indiquées sur la figure 4.3.

Nous pouvons constater que la variation de la température de fusion des mélanges est une fonction linéaire de la concentration x en chloroadamantane.

L'aspect linéaire de cette courbe montre que le Cl-Adm et le CN-Adm sont miscibles en toutes proportions dans la phase plastique, ce résultat était prévisible compte-tenu du groupe spatial Fm3m commun à la phase plastique de chaque composé et de l'isomorphisme des molécules de Cl-Adm et de CN-Adm. Nous essayerons d'interpréter ces résultats à l'aide de considérations thermodynamiques dans la suite de ce mémoire. On peut remarquer que la pression du gaz inerte dans les tubes scellés influe sur les températures de fusion des corps purs. Celles-ci sont en effet légèrement différentes de celles données par la littérature :

- CN-Adm : 468 K (458 K [21])
- Cl-Adm : 438 K (442.5 K [35])

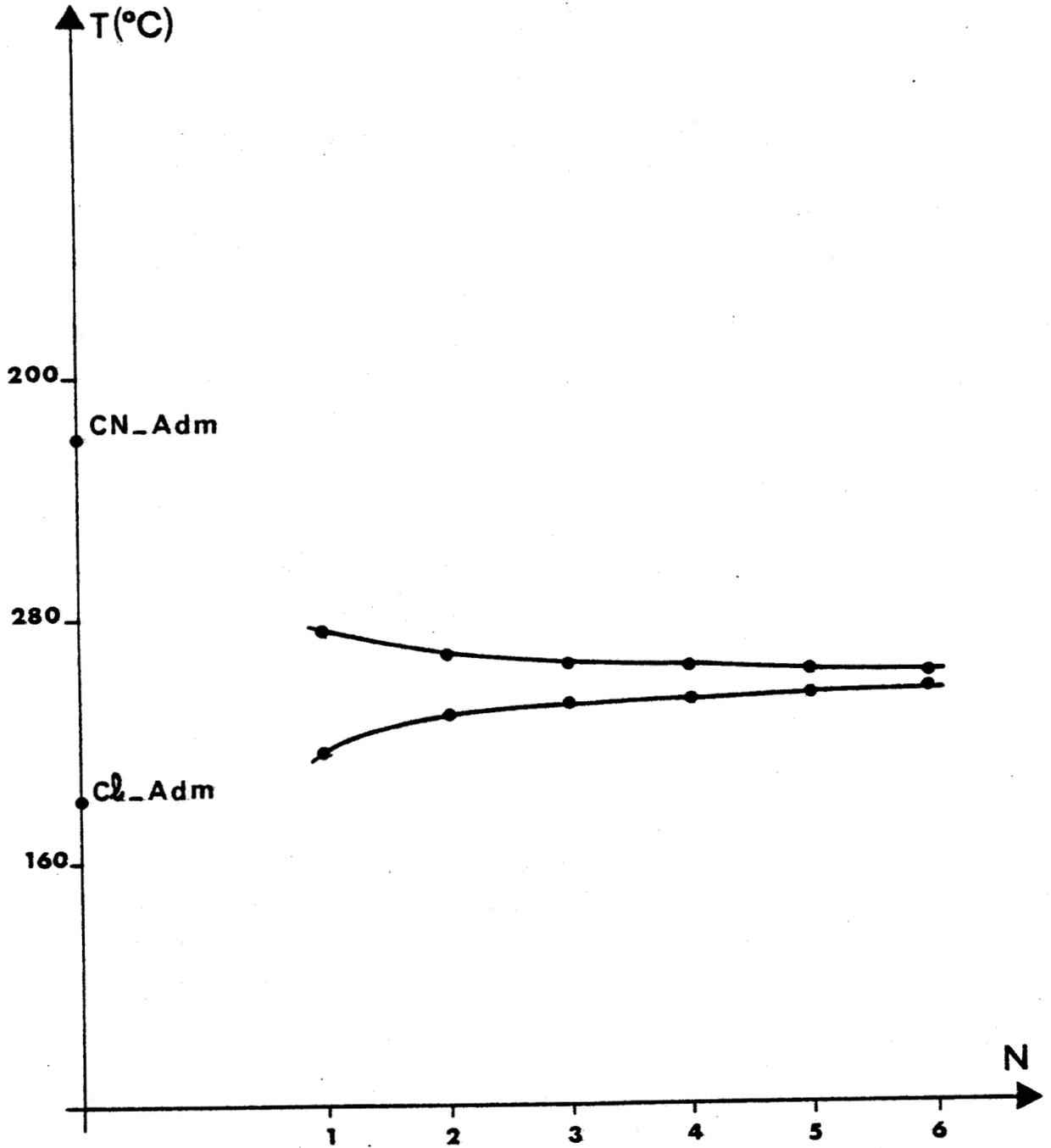


Figure 4.2.

Evolution des points de début et de fin de fusion
en fonction du nombre de cycles.



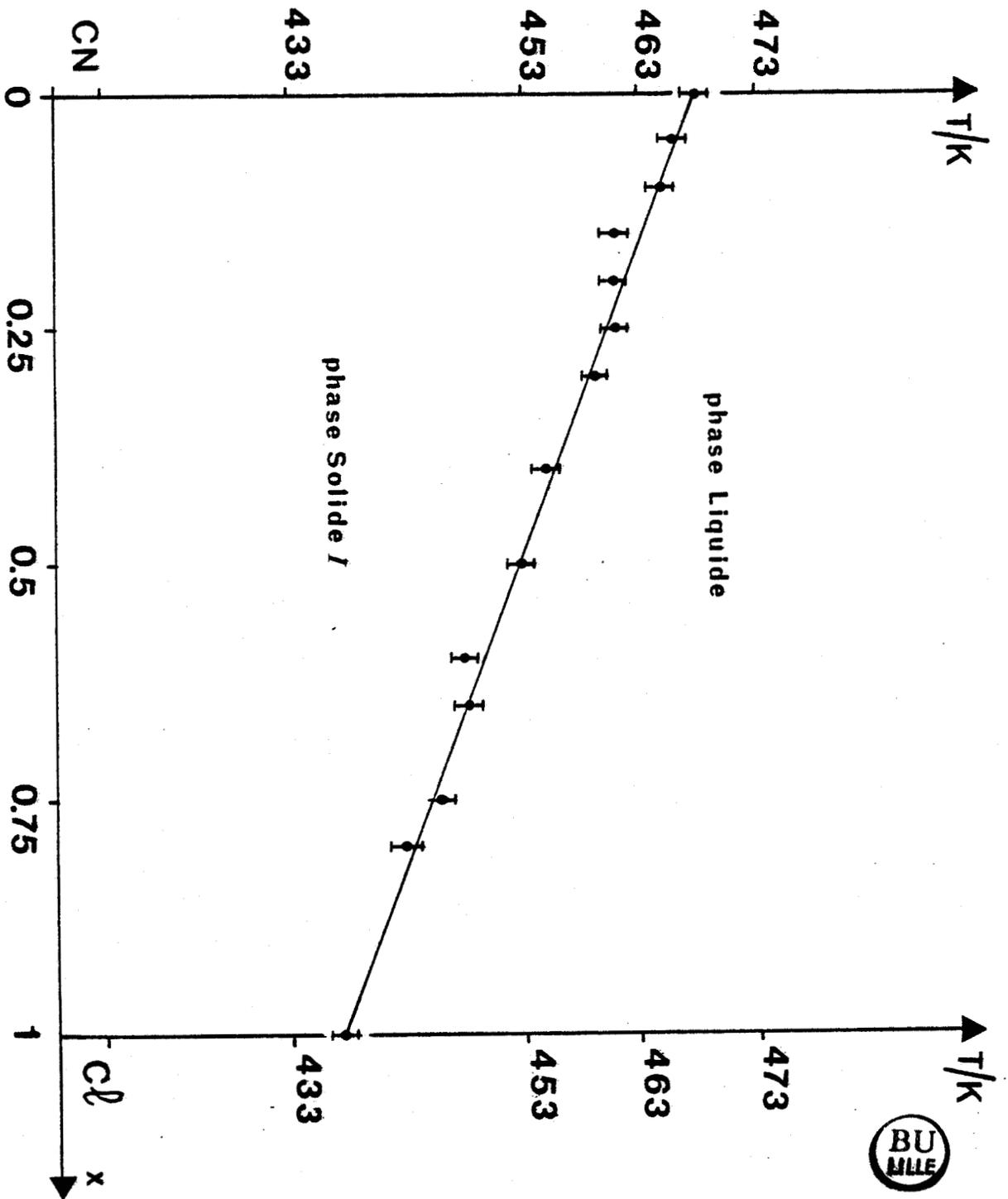


Figure 4.3.

Evolution des températures de fusion expérimentales des mélanges en fonction de la concentration.



Les concentrations des échantillons ont été vérifiées par chromatographie en phase gazeuse. Pour cela, nous avons préparé des mélanges non syncristallisés de concentration globale connue. Ces mélanges ont été dissous à 1 % dans CCl_4 puis les solutions ont été analysées, ce qui nous a permis de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide de la mesure par planimétrie ou intégration électronique des pics correspondants à chaque composé ; le rapport des surfaces des pics relatifs à chaque composé est proportionnel au rapport de leur masse.

Les mélanges obtenus par fusion ont ensuite été testés dans les mêmes conditions (solution à 1 % dans CCl_4).

Les résultats ont toujours donné des concentrations identiques à celles relatives aux mélanges avant les cycles fusion-solidification, ceci avec une précision $\Delta x = 0.03$, par prélèvements aléatoires dans le tube contenant le mélange. On vérifie que les échantillons sont effectivement homogènes.

4.2. ASPECTS EXPERIMENTAUX DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).

4.2.1. Principe du calorimètre [41].

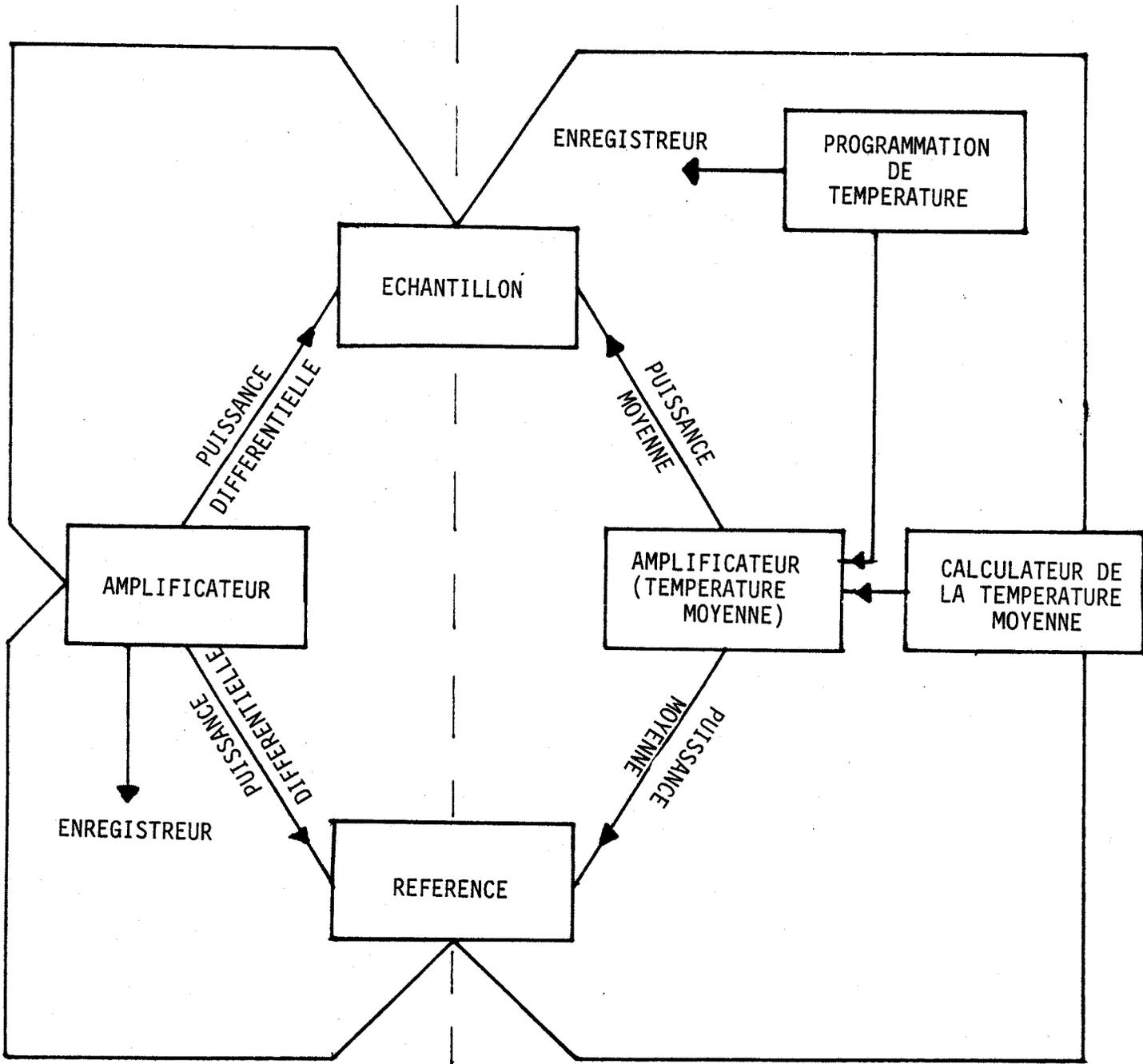
Les calorimètres différentiels à balayage sont des appareils conçus pour déterminer les températures et les enthalpies de changement d'état physique d'un matériau en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau et une référence inerte, à la même température. Ces appareils peuvent aussi être utilisés pour mesurer la capacité calorifique ou la pureté d'un échantillon solide. De plus ils peuvent fournir des informations concernant les diagrammes de phase, les transitions vitreuses et des données d'ordre cinétique.

Les expériences ont été réalisées sur le calorimètre Perkin-Elmer DSC-2 du Laboratoire de Physique des polymères (U.S.T. Lille I) en collaboration avec J.P. CAVROT. Cet appareil comprend un élément chauffant spécifique à l'échantillon et un autre élément chauffant spécifique à la référence.

Il est donc possible d'utiliser le principe de "compensation de puissance". Ce système est divisé en deux boucles de contrôle (Fig. 4.4) : l'une sert au

TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON

TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON



TEMPERATURE DE LA
REFERENCE

BOUCLE DE CONTROLE DE LA
DIFFERENCE DE TEMPERATURE

TEMPERATURE DE LA
REFERENCE

BOUCLE DE CONTROLE DE LA
TEMPERATURE MOYENNE



Figure 4.4.

Schématization de l'appareil DSC 2.

contrôle de la température, T_p , les températures de l'échantillon et de la référence pouvant augmenter à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée ; la seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée, de manière à réduire cette différence.

Ainsi la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la puissance de chauffe.

Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt est enregistré. En pratique cet enregistrement donne aussi la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

Pour obtenir une réponse très rapide du système, il est nécessaire que :

- la capacité calorifique des têtes de mesure et de référence soit aussi petite que possible,
- les résistances thermiques soient réduites au minimum.
- une contre réaction importante dans la boucle fermée du circuit de contrôle de la puissance différentielle soit utilisée.

En conséquence, on peut admettre que les têtes de mesure de l'échantillon et de la référence sont toujours à la même température, T_p .

La réponse du système dépend de la résistance thermique R , entre les supports et l'environnement, mais elle n'est pas affectée par un changement dans l'échantillon. Ainsi, pour un petit échantillon en contact avec sa coupelle, la résistance thermique de celle-ci et de l'échantillon, R_s , à une vitesse de chauffe modérée, est faible, comparée à la résistance entre la coupelle et son support R_o . La pente du début de la courbe endotherme d'un composé pur est donnée par $(\frac{1}{R_o}) (\frac{dT_p}{dt})$, expression dans laquelle $(\frac{dT_p}{dt})$ est la vitesse de chauffe programmée. Cette relation est utilisée pour indiquer

comment le vrai point de transition de l'échantillon peut être obtenu à partir de l'endotherme (Fig. 4.5). Bien que les variations de R_0 affectent l'allure du pic, l'aire de ce dernier reste inchangée. Un pic très pointu est obtenu lorsque R_0 est nul.

4.2.2. Fonctionnement de l'appareil et étalonnage.

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage par $\text{mcal} \times (\text{unité d'aire})^{-1}$ et pour fixer une échelle de température exacte.

L'appareil est en général, utilisé pour des expériences à des températures supérieures à 293 K. Il nous a donc fallu procéder à une modification des consignes de réglage du calorimètre. Pour cela nous avons mesuré les températures de transition du succinonitrile $(\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N})_2$ ($T_t = 233 \text{ K}$) et de l'adamantane $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ($T_t = 208 \text{ K}$) ainsi que la température de fusion de l'indium ($T_m = 429.5 \text{ K}$). Ces mesures ont été effectuées avec plusieurs vitesses de balayage au refroidissement comme au réchauffement. Nous avons obtenu l'écart entre la température mesurée à l'aide du calorimètre et la température réelle, pour chaque vitesse de chauffe de 1.5 à 80 K/min et pour chaque vitesse de refroidissement de - 1.5 à - 80 K/min. A partir de cet étalonnage, les écarts entre les températures mesurées et réelles ont été au maximum de 15 K pour une vitesse de chauffe de 40K/min et ils n'ont pas pu être réduits (limites des réglages possibles).

L'étalonnage des aires des pics de transition observés a été réalisé à l'aide de la mesure de l'aire du pic de fusion de l'indium, la chaleur de fusion de ce composé étant parfaitement connu ($\Delta H = 6.80 \text{ cal/g}$) ; il nous a été possible de calculer la constante d'étalonnage caractéristique de conditions précises (sensibilité du calorimètre $A = 20 \text{ mcal/s}$, vitesse de défilement du papier de l'enregistreur $B = 80 \text{ mm/min}$ et sensibilité de l'enregistreur $C = 10 \text{ mV/v}$). Cette constante est indépendante de la vitesse de remontée. Dans toutes les séries d'expériences, les surfaces mesurées ont été reportées à la même échelle, celle-ci étant définie par un rapport $\frac{B}{A \cdot C}$ constant et égal à 0.4. Les aires ont ensuite été transformées en quantité d'énergie par

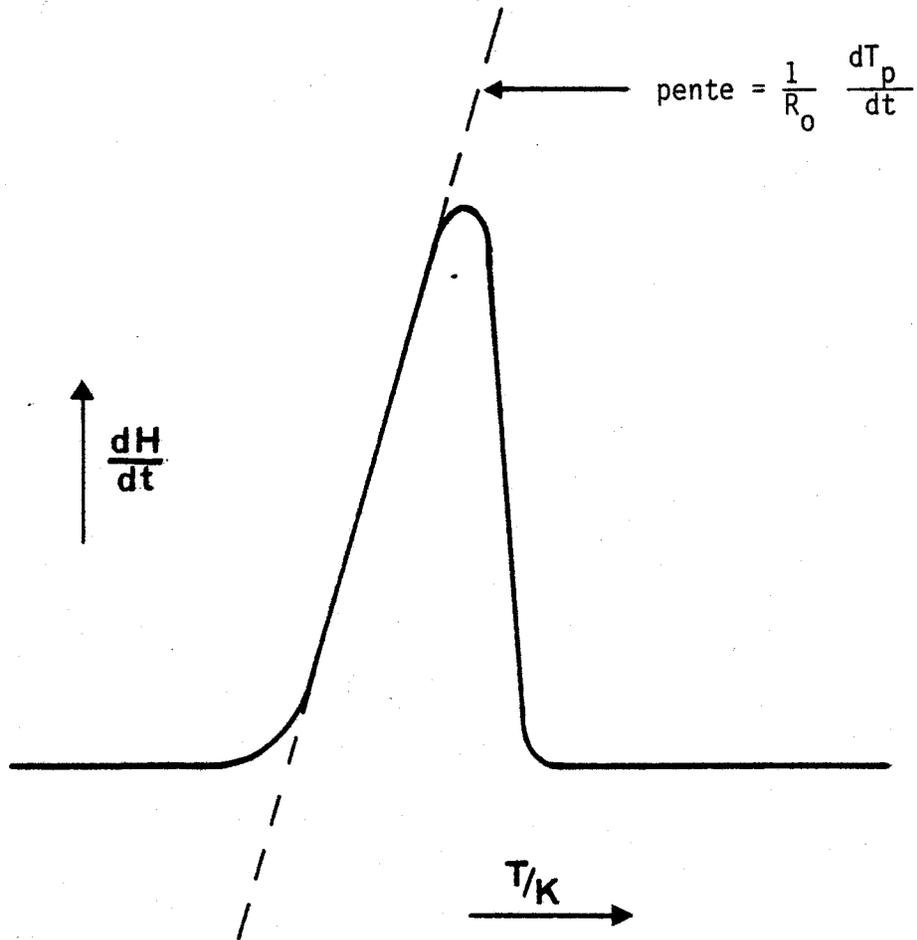


Figure 4.5.

Détermination du point de transition de phase.

unité de masse, à l'aide de la constante d'étalonnage et de la masse de chaque échantillon. Cet étalonnage des aires et des températures a été réalisé avant chaque série de mesures et on a pu vérifier qu'il était compatible avec la valeur de l'enthalpie de transition à 246 K du Cl-Adm pur ($\Delta H = 6.01 \text{ kJ.mole}^{-1}$) [35].

L'appareil DSC 2 a une sensibilité maximale de 0.1 mcal/s pleine échelle ; nous avons néanmoins toujours utilisé une sensibilité supérieure ou égale à 2 mcal/s, compte tenu de la difficulté à régler la ligne de base, pour les grandes sensibilités, dans le cas de l'étude des transitions vitreuses. Les basses températures sont obtenues par contact thermique avec un cylindre plongeant dans un réservoir d'azote liquide d'une autonomie de 150 min environ. Dans ces conditions la température minimale atteinte est de l'ordre de 100 K. Nous avons pu obtenir ainsi des vitesses de trempe importantes (- 160 K/min).

4.2.3. Problèmes expérimentaux.

Avant toute expérience de DSC en basse température, il est primordial d'éliminer toutes traces d'eau à l'intérieur du calorimètre ; celles-ci peuvent être la cause de la présence de pics parasites et la condensation d'eau sur les contacts peut entraîner des court-circuits au niveau de la cellule contenant les têtes de mesure, qui peuvent endommager sérieusement l'appareil.

Le calorimètre est placé à l'intérieur d'un caisson qui lui permet d'être isolé du milieu ambiant et l'on y crée une surpression obtenue à l'aide d'un flux gazeux sec d'azote ou d'argon. L'obtention de spectres fiables est fortement liée à ce balayage gazeux dans le caisson pendant un minimum d'une heure avant de refroidir le cylindre du calorimètre.

La cellule du calorimètre est balayée par un flux d'hélium ; ce gaz assure en effet une meilleure stabilité dans le domaine des températures étudiées en permettant un bon échange thermique au niveau des cellules.

Les analyses des phénomènes liés à la transition vitreuse nécessitent des vitesses de chauffe importantes et une très grande sensibilité : les signaux

correspondant aux transitions vitreuses sont en effet très faibles et il est nécessaire que la masse d'échantillon soit importante (jusqu'à 25 mg). Ces deux conditions entraînent les problèmes évoqués précédemment au niveau du réglage de la ligne de base ; la courbure de celle-ci augmente au fur et à mesure que la sensibilité augmente.

Ne disposant pas de capsules scellées, les mesures des températures de fusion des mélanges et les enthalpies correspondantes n'ont pas pu être effectuées. En effet les composés se subliment facilement et la température a donc été limitée à 310 K afin de conserver une masse constante d'échantillon dans les capsules.

Les échantillons ont du être réduits sous forme de poudre très fine afin d'éviter l'étalement des transitions et l'apparition d'épaulement sur les pics [42]. Cette opération n'a pas toujours été aisée pour les mélanges de forte concentration en α -Adm, compte tenu de leur "plasticité" importante.

Nous regrettons que la vitesse de refroidissement maximale soit limitée à environ 160 K/min et que la température atteinte le plus basse soit 100 K, limitant l'étude de la transition vitreuse dans le cas de fortes concentrations en α -Adm.

L'absence d'intégrateur couplé au calorimètre ne nous a pas permis d'obtenir de précision meilleure que 5 % sur les valeurs des enthalpies. Les aires ont toujours été mesurées à l'aide d'un planimètre.

CHAPITRE 5

CHAPITRE 5 : RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

5.1. Généralités

5.1.1. Solution idéale

5.1.2. Enthalpie libre d'une solution réelle

5.1.3. Conditions d'équilibre

5.1.4. Courbes d'enthalpie libre ou courbe G

5.1.5. Contributions linéaires

5.1.6. Définition de l'"Equal - G - Curve" (EGC)

5.2. Equilibre isobare d'un mélange binaire.

5.1. GENERALITES [43] .

5.1.1. Solution idéale.

5.1.1.1. Enthalpie libre de mélange (ou énergie libre de Gibbs de mélange).

Considérons (1-x) mole d'un composé pur A à la pression P et à la température T, séparée de x mole d'un composé pur B à la même pression, à la même température et dans le même état que A. L'enthalpie libre totale correspondant à la situation où les deux substances pures sont séparées l'une de l'autre est donnée par : $G_s(P,T,x) = (1-x) G_{mA}^*(P,T) + x G_{mB}^*(P,T)$ (5.1.1) avec $G_{mA}^*(P,T)$ et $G_{mB}^*(P,T)$ qui sont les enthalpies libres molaires respectives à A et B.

Si l'on considère maintenant que les substances A et B forment un mélange homogène, l'enthalpie libre s'écrit :

$$G_m(P,T,x) = (1-x) G_{mA}^*(P,T) + x G_{mB}^*(P,T) + \Delta G_m(P,T,x) \quad (5.1.2)$$

avec ΔG_m qui exprime le changement d'enthalpie libre associé au mélange.

5.1.1.2. Cas du gaz parfait isolé.

Pour une mole de gaz parfait, l'enthalpie libre est reliée à la pression par :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m = \frac{RT}{P} \quad (5.1.3)$$

À une température donnée, la variation d'enthalpie libre entre deux états de pressions respectivement P_1 et P_2 est donnée par :

$$G_m(P_2) - G_m(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.1.4)$$

L'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait peut alors s'écrire :

$$G_m(P) = G_m^0 + RT \ln P \quad (5.1.5)$$

où G_m^0 est l'enthalpie libre molaire à la pression unité (par exemple 1 atm avec P exprimé en atm). Ce calcul étant effectué pour chaque température, l'expression générale de l'enthalpie libre d'un gaz parfait à la pression P et à la température T devient $G_m^*(P,T) = G_m^0(T) + RT \ln P$ (5.1.6)

L'entropie est donnée par :

$$S_m^*(P,T) = - \left(\frac{\partial G_m^*}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{dG_m^*}{dT} \right) - R \ln P = S_m^0(T) - R \ln P \quad (5.1.7)$$

5.1.1.3. Mélange de gaz parfaits.

Un gaz parfait pouvant être considéré comme un ensemble de particules sans interaction, la variation d'enthalpie libre, relative au processus de la partie (5.1.1.1), du gaz A est indépendante de la présence du gaz B. En d'autres termes, la variation d'enthalpie libre de A est égale à celle que A présenterait en l'absence de B. Cette variation pour A est donc seulement due au passage de la pression P à la pression $(1-x)P$. Les mêmes arguments étant valables pour B, on peut écrire :

- dans le cas où les deux gaz ne sont pas mélangés :

$$G_S(P,T,x) = (1-x) (G_{mA}^0 + RT \ln P) + x(G_{mB}^0 + RT \ln P) \quad (5.1.8)$$

- dans le cas où les deux gaz forment un mélange homogène :

$$G_m(P,T,x) = (1-x) [G_{mA}^0 + RT \ln (1-x) P] + x [G_{mB}^0 + RT \ln x P] \quad (5.1.9)$$

A l'aide de (5.1.6), l'expression précédente peut s'écrire :

$$G_m(P,T,x) = (1-x) G_A^*(P,T) + x G_B^*(P,T) + RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] \quad (5.1.10)$$

L'expression (5.1.10) peut être utilisée comme définition d'une solution idéale.

On peut en déduire les relations suivantes pour l'entropie, le volume et l'enthalpie d'une solution idéale :

$$S^{id}(P,T) = (1-x) S_A^*(P,T) + x S_B^*(P,T) - R \left[(1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right] \quad (5.1.11)$$

$$V^{id}(P,T) = (1-x) V_A^*(P,T) + x V_B^*(P,T) \quad (5.1.12)$$

$$H^{id}(P,T) = (1-x) H_A^*(P,T) + x H_B^*(P,T) \quad (5.1.13)$$

Les équations (5.1.12) et (5.1.13) montrent que dans le cas d'un mélange idéal il n'y a ni effet de volume ni effet calorifique : les mêmes relations sont valables pour (1-x) moles du composant A et x moles du composant B dans la situation où les deux gaz ne sont pas mélangés.

5.1.2. Enthalpie libre d'une solution réelle.

L'enthalpie libre de Gibbs d'une solution réelle est usuellement donnée sous la forme suivante :

$$G(P,T,x) = G^{id}(P,T,x) + G^E(P,T,x) \quad (5.1.14)$$

Le premier terme du second membre correspond à la partie idéale et le deuxième terme est relatif à l'écart à l'idéalité du mélange. Le deuxième terme est appelé enthalpie libre d'excès.

Dans la suite de ce mémoire A et B seront remplacés respectivement par 1 et 2.

Si l'on fixe la pression et la température, après substitution de (5.1.14) dans (5.1.10) on obtient une expression de l'enthalpie libre donnée par :

$$G(x) = (1-x) G_1^* + x G_2^* + RT \left[(1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right] + G^E(x) \quad (5.1.15)$$

L'influence des différentes parties de cette relation est mise en évidence par la figure 5.1.

L'écart à l'idéalité doit être nul en $x = 0$ et $x = 1$ c'est à dire pour les composants purs ; ceci implique que G^E doit être exprimé à l'aide

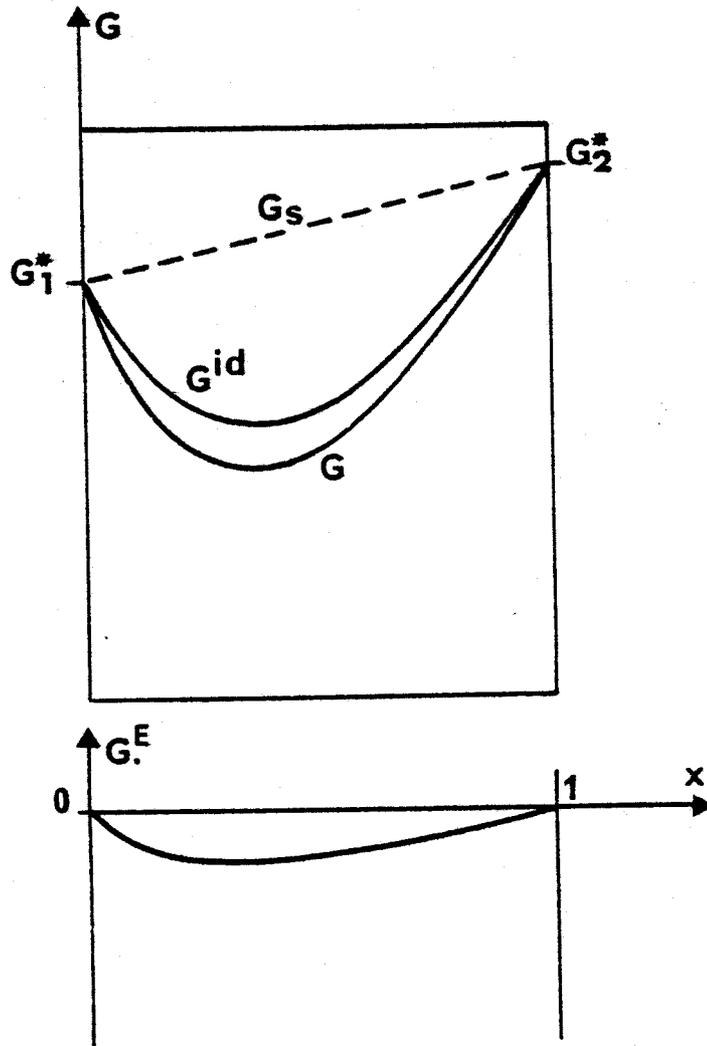


Figure 5.1.

Influence de l'enthalpie libre d'excès G^E sur
l'enthalpie libre totale G .



d'une fonction mathématique qui respecte cette condition.

La forme la plus simple de $G^E(x)$ est donnée par :

$$G^E(x) = A x (1-x) \quad (5.1.16)$$

qui est une parabole, symétrique par rapport à $x = 0.5$.

$G^E(x)$ varie en pratique de cas en cas et on utilise fréquemment un développement en série fonction de x , tel celui de REDLICH-KISTER [44]

$$G^E(x) = x (1-x) \sum_i A_i (1-2x)^{i-1}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (5.1.17)$$

Si l'on tient compte de la dépendance avec la pression et la température, on obtient la forme suivante de l'enthalpie libre :

$$G(P, T, x) = (1-x) G_1^*(P, T) + x G_2^*(P, T) + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \\ + x(1-x) \sum_i A_i (P, T) (1-2x)^{i-1} \quad (5.1.18)$$

L'entropie d'une solution réelle est donnée par :

$$S(P, T, x) = (1-x) S_1^*(P, T) + x S_2^*(P, T) - R [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x] \\ + S^E(P, T, x) \quad (5.1.19)$$

$$\text{avec } S^E(P, T, x) = x (1-x) \sum_i - \left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_P (1-2x)^{i-1} \quad (5.1.20)$$

Le volume d'une solution réelle est donnée par :

$$V(P, T, x) = (1-x) V_1^*(P, T) + x V_2^*(P, T) + V^E(P, T, x) \quad (5.1.21)$$

$$\text{avec } V^E(P, T, x) = x (1-x) \sum_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial P} \right)_T (1-2x)^{i-1} \quad (5.1.22)$$

Potentiels chimiques.

Les enthalpies libres partielles molaires des composants ou potentiels chimiques sont définis par : $\mu_1 = G_m - x \frac{\partial G_m}{\partial x}$ (5.1.23)

$$\mu_2 = G_m + (1-x) \frac{\partial G_m}{\partial x} \quad (5.1.24)$$

A partir de (5.1.18) on peut écrire les potentiels chimiques sous les formes suivantes :

$$\mu_1(P,T,x) = \mu_1^*(P,T) + RT \ln (1-x) + \mu_1^E(P,T,x) \quad (5.1.25)$$

$$\mu_2(P,T,x) = \mu_2^*(P,T) + RT \ln x + \mu_2^E(P,T,x) \quad (5.1.26)$$

où $\mu_1^* = G_1^*$ et $\mu_2^* = G_2^*$

Les potentiels chimiques d'excès sont exprimés par :

$$\mu_1^E(x) = x^2 \sum_i A_i (1-2x)^{i-2} (2i - 1 - 2ix) \quad (5.1.27)$$

$$\mu_2^E(x) = (1-x)^2 \sum_i A_i (1-2x)^{i-2} (1 - 2ix) \quad (5.1.28)$$

Coefficients d'activité :

Les potentiels chimiques d'une solution réelle peuvent être exprimés par :

$$\mu_1(P,T,x) = \mu_1^*(P,T) + RT \ln f_1(1-x) \quad (5.1.29)$$

$$\mu_2(P,T,x) = \mu_2^*(P,T) + RT \ln f_2 x \quad (5.1.30)$$

f_1 et f_2 sont les coefficients d'activité respectivement du premier et du deuxième composant. Ils dépendent de la pression, de la température et de la fraction molaire.

Les expressions suivantes relient les potentiels chimiques d'excès et les coefficients d'activité :

$$\mu_1^E = RT \ln f_1 \quad (5.1.31)$$

$$\mu_2^E = RT \ln f_2 \quad (5.1.32)$$

Activités.

L'activité est le produit du coefficient d'activité par la fraction molaire :

$$a_1 = f_1 x_1 = f_1 (1 - x) \quad (5.1.33)$$

$$a_2 = f_2 x_2 = f_2 x \quad (5.1.34)$$

5.1.3. Conditions d'équilibre.

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, toute variation d'entropie est telle que :

$$dS - \frac{dU + PdV}{T} > 0 \quad (5.1.35)$$

La définition de l'enthalpie libre étant :

$$G = U - TS + PV \quad (5.1.36)$$

on en déduit qu'une variation de celle-ci est donnée par :

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (5.1.37)$$

A pression et température constantes, $dP = 0$ et $dT = 0$, ce qui implique :

$$(dG)_{P,T} = dU - TdS + PdV \quad (5.1.38)$$

Si l'on prend l'opposé de cette expression et si l'on divise les deux membres par T , on obtient :

$$-\frac{1}{T} (dG)_{P,T} = dS - \frac{dU + PdV}{T} \quad (5.1.39)$$

En conséquence, à P fixée et T fixée, l'enthalpie libre d'un système doit être à sa valeur minimale. Dans le cas d'un mélange binaire de proportions fixées et pour T fixée et P fixée, le système est en équilibre quand l'enthalpie libre atteint sa valeur minimale.

La figure 5.2. montre les enthalpies libres en fonction de la fraction molaire pour deux phases α et β à P fixée et T fixée.

Les abscisses des points de contact de la tangente commune aux deux courbes d'enthalpie libre ("G-curves") sont x_e^α et x_e^β . Pour les compositions comprises entre $x = 0$ et $x = x_e^\alpha$ la totalité du mélange est dans la phase α : la courbe G relative à la phase α correspond à une énergie plus faible que celle relative à la phase β . Pour cette même raison la totalité du mélange est dans la phase β pour des valeurs de x comprises entre $x = x_e^\beta$ et 1.

Pour les concentrations comprises entre x_e^α et x_e^β , G^α et G^β sont plus grandes que l'enthalpie libre correspondant aux deux phases séparées, une de concentration x_e^α et une de composition x_e^β , où les enthalpies libres possèdent une tangente commune.

Ainsi dans la situation représentée par la figure 5.2, les phases α sont stables à la gauche de x_e^α tandis que les phases β sont stables à la droite de x_e^β . Pour les concentrations comprises entre x_e^α et x_e^β , il y a coexistence de deux phases qui sont en équilibre thermodynamique. Les conditions d'équilibre entre les deux phases s'écrivent :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{et} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (5.1.40)$$

Ces deux conditions d'équilibre doivent être réalisées simultanément.

D'après la figure 5.3. les conditions d'équilibre peuvent être exprimées à l'aide de la double égalité suivante :

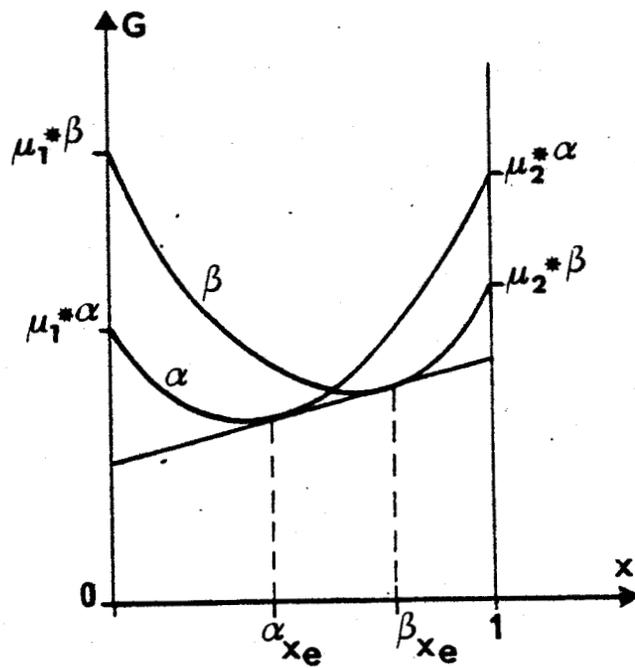


Figure 5.2.

Variations d'enthalpies libres des états α et β en fonction de la concentration à P fixée et T fixée.

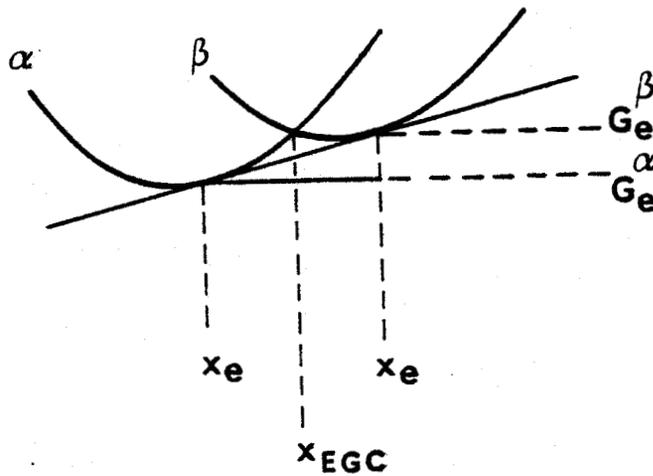


Figure 5.3.

Détermination des conditions d'équilibre.

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right)_{x=x_e^\alpha} = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right)_{x=x_e^\beta} = \frac{G_e^\beta - G_e^\alpha}{x_e^\beta - x_e^\alpha} \quad (5.1.41)$$

5.1.4. Courbes d'enthalpie libre ou "courbes-G".

Les enthalpies libres des phases α et β relatives à la figure 5.2. sont de la forme générale suivante :

$$G^\alpha(x) = (1-x) \mu_1^{*\alpha} + x \mu_2^{*\alpha} + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + G^{E\alpha}(x) \quad (5.1.42)$$

$$G^\beta(x) = (1-x) \mu_1^{*\beta} + x \mu_2^{*\beta} + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + G^{E\beta}(x) \quad (5.1.43)$$

Dans les expressions (5.1.42) et (5.1.43) les valeurs μ^* et les valeurs des fonctions d'excès dépendent du choix de la pression et de la température.

Pour P et T fixées, quand les deux courbes des enthalpies libres se croisent, il y a coexistence de deux phases, une de composition x_e^α et une de composition x_e^β .

5.1.5. Contributions linéaires.

Dans de nombreux cas le composant 1 ne peut être "transformé" chimiquement en composé 2 ; ceci implique par exemple que la position de $\mu_2^{*\alpha}$ sur l'axe $x = 1$ de la figure 5.2. est arbitraire par rapport à celle de $\mu_1^{*\alpha}$ sur l'axe $x = 0$ (les valeurs thermodynamiques du composant 2 et celles du composant 1 sont déterminées à partir de positions inconnues et différentes du niveau zéro).

La même proposition est valable pour les positions de $\mu_2^{*\beta}$ et $\mu_1^{*\beta}$. Les différences $\Delta\mu_2^*$ et $\Delta\mu_1^*$ ne sont évidemment pas arbitraires.

A l'aide des propositions précédentes, on peut dire que l'addition de contributions linéaires et égales à chacune des deux enthalpies libres ne modifie pas les conditions d'équilibre. Cette affirmation est démontrée de la manière suivante :

Si on appelle G'^{α} et G'^{β} , les fonctions obtenues par l'addition de mêmes contributions linéaires :

$$G'^{\alpha} = G^{\alpha} + A x \quad \text{et} \quad G'^{\beta} = G^{\beta} + A x$$

alors

$$\frac{\Delta_e G'}{\Delta_e x} = \frac{G^{\beta}(x=x_e^{\beta}) + A x_e^{\beta} - G^{\alpha}(x=x_e^{\alpha}) - A x_e^{\alpha}}{x_e^{\beta} - x_e^{\alpha}} = \frac{\Delta_e G}{\Delta_e x} + A$$

avec

$$\Delta_e x = x_e^{\beta} - x_e^{\alpha} \quad \text{et} \quad \Delta_e G = G^{\beta} - G^{\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial G'^{\alpha}}{\partial x} \right)_{x=x_e^{\alpha}} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x} \right)_{x=x_e^{\alpha}} + A$$

$$\left(\frac{\partial G'^{\beta}}{\partial x} \right)_{x=x_e^{\beta}} = \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial x} \right)_{x=x_e^{\beta}} + A$$

En appliquant ces équations aux conditions d'équilibre (5.1.41), on observe que les positions des points de contact de la tangente commune n'ont pas été influencées par l'addition des contributions linéaires. Ce résultat est très utile pour le calcul des diagrammes de phase [45].

5.1.6. Définition de l'"Equal-G-Curve" (EGC).

Les courbes d'équilibre dans le plan T,x sont obtenues à partir des points de contacts des tangentes communes des courbes d'enthalpies libres relatives à chaque température. Dans le plan (T,x) , on peut tracer une troisième courbe issue de l'ensemble des points d'intersection x_{EGC} des courbes G . On appelle cette courbe l'Equal-G-Curve (EGC) [46]. L'EGC a la propriété générale de se situer entre les deux courbes d'équilibre ce qui implique, entre autre choses, qu'un maximum sur le liquidus et sur le vaporus coïncide avec un maximum de l'EGC. Pour un équilibre dans le plan (T,x) , les enthalpies libres sont d'après la partie 5.1.4 :

$$G^{\beta}(T,x) = (1-x) \mu_1^{*\beta}(T) + x \mu_2^{*\beta}(T) + RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + G^{E\beta}(T,x)$$

(5.1.44)

$$G^{\alpha}(T,x) = (1-x) \mu_1^{*\alpha}(T) + x \mu_2^{*\alpha}(T) + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + G^{E\alpha}(T,x) \quad (5.1.45)$$

Sur l'EGC on a $G^{\beta} = G^{\alpha}$ ou $\Delta G = 0$, ceci implique que l'E.G.C. est solution de :

$$(1-x) [\mu_1^{*\beta}(T) - \mu_1^{*\alpha}(T)] + x [\mu_2^{*\beta}(T) - \mu_2^{*\alpha}(T)] + G^{E\beta}(T,x) - G^{E\alpha}(T,x) = 0 \quad (5.1.46)$$

cette équation peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$(1-x) \Delta \mu_1^*(T) + x \Delta \mu_2^*(T) + \Delta G^E(T,x) = 0 \quad (5.1.47)$$

les termes logarithmiques se sont éliminés.

Nous allons voir dans la suite que l'EGC permet une simplification de la description thermodynamique des équilibres où les composants sont miscibles dans les deux phases.

5.2. EQUILIBRE ISOBARE D'UN MELANGE BINAIRE [43].

Dans cette partie, on considère l'équilibre isobare entre deux états où les composants sont partiellement ou complètement miscibles. Par commodité, l'état relatif aux basses températures est nommé état solide (sol) et celui relatif aux hautes températures est nommé état liquide (liq).

5.2.1. Equilibre entre deux états idéaux.

Les expressions des enthalpies libres et les expressions correspondantes pour les potentiels chimiques sont données par (d'après les parties 5.1.2 et 5.1.3) :

$$G^{liq}(T,x^{liq}) = (1-x^{liq}) \mu_1^{*liq}(T) + x^{liq} \mu_2^{*liq}(T) + RT [x^{liq} \ln x^{liq} + (1-x^{liq}) \ln (1-x^{liq})] \quad (5.2.1)$$

$$G^{\text{sol}}(T, x^{\text{sol}}) = (1-x^{\text{sol}}) \mu_1^{\text{sol}}(T) + x^{\text{sol}} \mu_2^{\text{sol}}(T) + RT \left[x^{\text{sol}} \ln x^{\text{sol}} + (1-x^{\text{sol}}) \ln(1-x^{\text{sol}}) \right] \quad (5.2.2)$$

$$\mu_1^{\text{liq}}(T, x^{\text{liq}}) = \mu_2^{\text{liq}}(T) + RT \ln(1-x^{\text{liq}}) \quad (5.2.3)$$

$$\mu_2^{\text{liq}}(T, x^{\text{liq}}) = \mu_2^{\text{liq}}(T) + RT \ln x^{\text{liq}} \quad (5.2.4)$$

$$\mu_1^{\text{sol}}(T, x^{\text{sol}}) = \mu_1^{\text{sol}}(T) + RT \ln(1-x^{\text{sol}}) \quad (5.2.5)$$

$$\mu_2^{\text{sol}}(T, x^{\text{sol}}) = \mu_2^{\text{sol}}(T) + RT \ln x^{\text{sol}} \quad (5.2.6)$$

Les relations entre les potentiels chimiques des composants purs sont obtenues de la manière suivante.

Au point de fusion du composant 1, T_{01} , on a :

$$\Delta\mu_1^* = \mu_1^{\text{liq}} - \mu_1^{\text{sol}} = 0 \quad (5.2.7)$$

Pour toute autre température on a :

$$\Delta\mu_1^* = 0 + \int_{T_{01}}^T \left(\frac{\partial \Delta\mu_1^*}{\partial T} \right) dT = - \int_{T_{01}}^T \Delta S_1^* dT \quad (5.2.8)$$

Si on néglige l'influence de la capacité calorifique :

$$\Delta\mu_1^* = - \Delta S_1^* (T - T_{01}) \quad (5.2.9)$$

et par analogie

$$\Delta\mu_2^* = - \Delta S_2^* (T - T_{02}) \quad (5.2.10)$$

Les substitutions de ces équations dans les conditions d'équilibre

$$\mu_1^{\text{liq}} = \mu_1^{\text{sol}} \quad (5.2.11)$$

$$\text{et} \quad \mu_2^{\text{liq}} = \mu_2^{\text{sol}} \quad (5.2.12)$$

où l'on fixe les variables x_e^{liq} et x_e^{sol} , conduisent aux deux équations suivantes dans lesquelles les inconnues x_e^{liq} et x_e^{sol} sont les compositions à l'équilibre dans les phases liquide et solide qui sont coexistantes.

$$(1-x_e^{liq}) = (1-x_e^{sol}) \exp \left[\frac{\Delta S_1^*(T-T_{01})}{RT} \right] \quad (5.2.13)$$

$$x_e^{liq} = x_e^{sol} \exp \left[\frac{\Delta S_2^*(T-T_{02})}{RT} \right] \quad (5.2.14)$$

on en déduit :

$$x_e^{sol}(T) = \frac{1 - \exp \left[\frac{\Delta S_1^*(T-T_{01})}{RT} \right]}{\exp \left[\frac{\Delta S_2^*(T-T_{02})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\Delta S_1^*(T-T_{01})}{RT} \right]} \quad (5.2.15)$$

Il y a un seul degré de liberté : le choix de T fixe x_e^{sol} d'après (5.2.15) et ensuite x_e^{liq} d'après (5.2.14).

L'étude des équations (5.2.13) et (5.2.14) montre que la largeur du fuseau où les deux phases coexistent dépend de la différence relative des points de fusion des composants purs et de leurs entropies de fusion.

5.2.2. Equilibre entre deux états non-idéaux :

A l'aide de $G^E = H^E - TS^E$, les expressions des enthalpies libres de la phase liquide et de la phase solide deviennent :

$$G^{liq}(T, x^{liq}) = (1-x^{liq}) \mu_1^{*liq}(T) + x^{liq} \mu_2^{*liq}(T) + RT \left[x^{liq} \ln x^{liq} + (1-x^{liq}) \ln (1-x^{liq}) \right] + H^{E liq}(x^{liq}) - T S^{E liq}(x^{liq}) \quad (5.2.16)$$

$$G^{sol}(T, x^{sol}) = (1-x^{sol}) \mu_1^{*sol}(T) + x^{sol} \mu_2^{*sol}(T) + RT \left[x^{sol} \ln x^{sol} + (1-x^{sol}) \ln (1-x^{sol}) \right] + H^{E sol}(x^{sol}) - T S^{E sol}(x^{sol}) \quad (5.2.17)$$

En soustrayant les équations précédentes pour $x^{liq} = x^{sol} = x$ et si on considère que cette différence est nulle, l'expression de l'Equal-G-Curve est donnée par :

$$0 = (1-x) \Delta\mu_1^*(T) + x \Delta\mu_2^*(T) + \Delta H^E(x) - T \Delta S^E(x) \quad (5.2.18)$$

cette équation peut être transformée par substitution de (5.2.9) et (5.2.10) en la relation explicite (en négligeant l'influence de la capacité calorifique) :

$$T_{EGC}(x) = \frac{(1-x) T_{01} \Delta S_1^* + x T_{02} \Delta S_2^* + \Delta H^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^* + \Delta S^E(x)} \quad (5.2.19)$$

Au numérateur, les produits de la température de fusion par l'entropie de fusion peuvent être remplacés par les enthalpies de fusion. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$T_{EGC}(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta H_2^* + \Delta H^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^* + \Delta S^E(x)} \quad (5.2.20)$$

$$+ \frac{\Delta H(x)}{\Delta S(x)} = \frac{\text{Enthalpie de fusion } (x)}{\text{Entropie de fusion } (x)}$$

$$\text{A l'aide de } \Delta G_{EGC}^E(x) = \Delta H^E(x) - T_{EGC} \Delta S^E(x) \quad (5.2.21)$$

l'expression de l'E.G.C. devient maintenant :

$$T_{EGC}(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta H_2^*}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} + \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.22)$$

on appelle le premier terme du second membre la ligne zéro (zéro line) :

$$T_{ZERO}(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta H_2^*}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.23)$$

L'Equal-G-Curve devient ainsi :

$$T_{EGC}(x) = T_{ZERO}(x) + \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.24)$$

Dans un diagramme (T,x) qui représente l'équilibre entre deux états mélangés, la différence entre la ligne zéro et l'EGC est égale à la différence d'enthalpie libre d'excès divisée par l'entropie moyenne de transition des composants purs.

Nous allons maintenant appliquer ces divers résultats aux données expérimentales relatives aux mélanges cyanoadamantane - chloroadamantane.

CHAPITRE 6

CHAPITRE 6 : ANALYSE DES RESULTATS CONCERNANT LA THERMODYNAMIQUE
ET LA DSC.

6.1. Courbe de fusion

6.2. Diagramme des phases solides

6.2.1. Analyse des transitions sans trempe préalable.

6.2.1. Analyse des transitions après trempe - transition vitreuse

6.2.3. Phases métastables et recristallisation.

6.3. Influence des paramètres caractéristiques du traitement
thermique.

6.3.1. Etude en fonction de la vitesse de trempe

6.3.2. Influence du temps de recuit en dessous de T_g

6.3.3. Influence de la température de recuit.

6.4. Conclusion.

6.1. COURBE DE FUSION.

Les températures de fusion des mélanges mesurées expérimentalement vérifient une loi linéaire. On peut donc supposer que les états liquide et solide sont idéaux. Dans cette hypothèse on peut calculer la largeur du fuseau où coexistent les phases liquide et plastique du système binaire CN-Adm - Cl-Adm.

Les données relatives aux composants purs sont les suivantes :

$$\begin{array}{l|l} T_{01} = 468 \text{ K} \\ \Delta H_{m1} = 7.8 \text{ kJ mole}^{-1} \quad [18] \\ \Delta S_1^* = 16.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \end{array} \quad \text{CN-Adm}$$

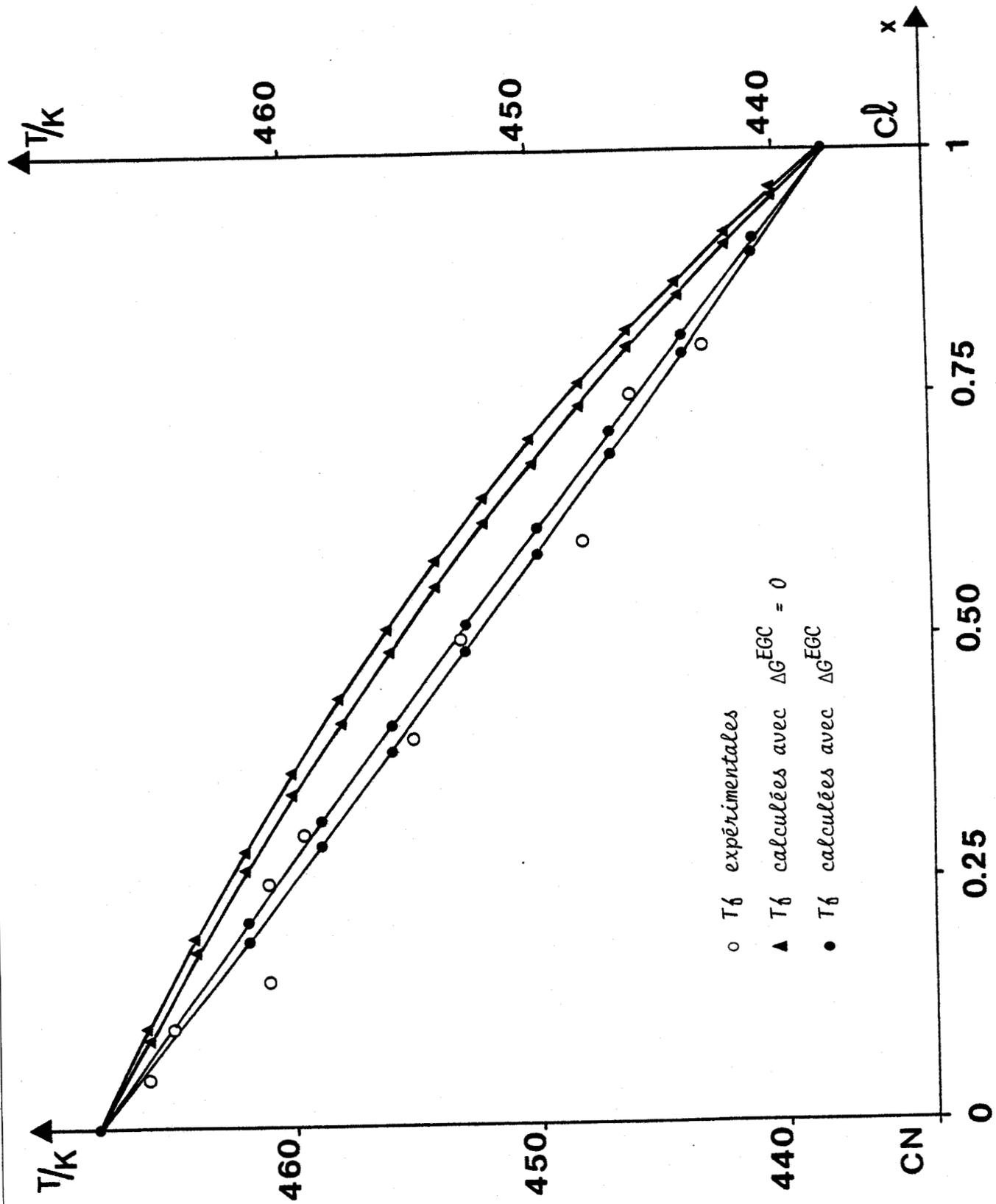
$$\begin{array}{l|l} T_{02} = 438 \text{ K} \\ \Delta H_{m2} = 4.87 \text{ kJ mole}^{-1} \quad [35] \\ \Delta S_2^* = 11.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \end{array} \quad \text{Cl-Adm}$$

A partir des équations (5.2.14) et (5.2.15) les compositions à l'équilibre coexistantes dans les phases liquide et solide peuvent être calculées.

$$x_e^{liq}(T) = x_e^{sol} \left[\exp \left[\frac{\Delta S_2^* (T - T_{02})}{RT} \right] \right] \quad (5.2.14)$$

$$x_e^{sol}(T) = \frac{1 - \exp \left[\frac{\Delta S_1^* (T - T_{01})}{RT} \right]}{\exp \left[\frac{\Delta S_2^* (T - T_{02})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\Delta S_1^* (T - T_{01})}{RT} \right]} \quad (5.2.15)$$

Ces compositions sont représentées en fonction de la température sur la figure 6.1. Les valeurs des températures de fusion enregistrées ne sont pas contenues dans le fuseau formé par la partie comprise entre le solidus et le liquidus calculés.



○ T_f expérimentales
▲ T_f calculées avec $\Delta G^{EGC} = 0$
● T_f calculées avec ΔG^{EGC}

Figure 6.1.



Les valeurs calculées sont malgré tout très proches des valeurs mesurées expérimentalement. La valeur de l'enthalpie de fusion du CN-Adm mesurée en capsule scellée par OONK [18] est sûrement beaucoup plus significative que celles mesurées auparavant [21] et [48] (15 kJ mole^{-1} et $11.8 \text{ kJ mole}^{-1}$). Cette valeur est toutefois supérieure à celle correspondant à la transition de phase ordonnée - plastique ($\Delta H_t = 5.51 \text{ kJ.mole}^{-1}$) et elle peut être liée au fait que le désordre d'orientation est quasi statique dans la phase plastique [47] (pour le cyclohexanol $\Delta H_t = 8.83 \text{ kJ.mole}^{-1}$ et $\Delta H_m = 1.78 \text{ kJ.mole}^{-1}$ [2] le désordre est dynamique).

Un calcul a été ensuite effectué en supposant que l'on était en présence de deux phases non idéales (paragraphe 5.2.2) de manière à affiner les résultats.

La ligne zéro a été calculée à partir de la formule 5.2.23.

$$T_0(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta H_2^*}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.23)$$

Si l'on reprend la formule (5.2.24) :

$$T_{EGC}(x) = T_0(x) + \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.24)$$

on peut en déduire :

$$T_{EGC}(x) - T_0(x) = \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (6.1.1)$$

ce qui nous permet d'obtenir la différence d'enthalpie libre d'excès le long de l'EGC.

$$\Delta G_{EGC}^E(x) = (T_{EGC}(x) - T_0(x)) \left((1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^* \right) \quad (6.1.2)$$

Si on suppose que les $T_{EGC}(x)$ sont les points de transition mesurés (c'est à dire que l'EQUAL-G-CURVE et la courbe des points de transition expérimentaux coïncident), l'expression (6.1.2) nous permet de déterminer une courbe expérimentale pour $\Delta G_{EGC}^E(x)$. Cette courbe expérimentale peut être affinée suivant une expression de REDLICH-KISTER :

$$\Delta G_{EGC}^E(x) = x(1-x) [A + B(1-2x) + C(1-2x^2)] \quad (6.1.3)$$

Après cette opération il reste à obtenir la largeur du fuseau relatif au domaine de coexistence des phases plastique et liquide.

Le calcul des largeurs est effectué à l'aide du programme LUS qui nous a été communiqué par H. OONK.

- on introduit des compositions à l'équilibre, approximatives coexistantes dans les phases plastique et liquide pour une température T donnée (x_e^{plas} et x_e^{liq} que l'on appellera x_{min} et y_{min} sur la figure 6.2),

- a partir de ces compositions, les calculs de $G^{\alpha}(x_e^{plas})$ et $G^{\beta}(x_e^{liq})$ (que l'on pourra noter $G^{plas}(x_{min})$ et $G^{liq}(y_{min})$) sont effectués en tenant compte du ΔG_{EGC}^E affiné précédemment et d'une contribution linéaire arbitraire (Chap. 5),

- la différence entre les enthalpies libres $G^{plas}(x_{min})$ et $G^{liq}(y_{min})$ est ensuite minimisée en faisant varier la contribution linéaire ajoutée aux enthalpies libres,

- quand cette différence est plus petite qu'une tolérance (tol) fixée, les valeurs de x_e^{plas} et x_e^{liq} sont déterminées et on peut ainsi tracer le fuseau de coexistence des phases (Fig. 6.1).

La méthode de calcul précédente est schématisée à l'aide de la figure 6.2. Les résultats montrent que ΔG_{EGC}^E est très faible (-175 J mole^{-1} pour $x = 0.5$ et $T_{EGC} = 452.9$) et que le fuseau est très étroit : pour $T_{EGC} = 452.9$ $x_e^{liq} = 0.514$ et $x_e^{plas} = 0.486$.

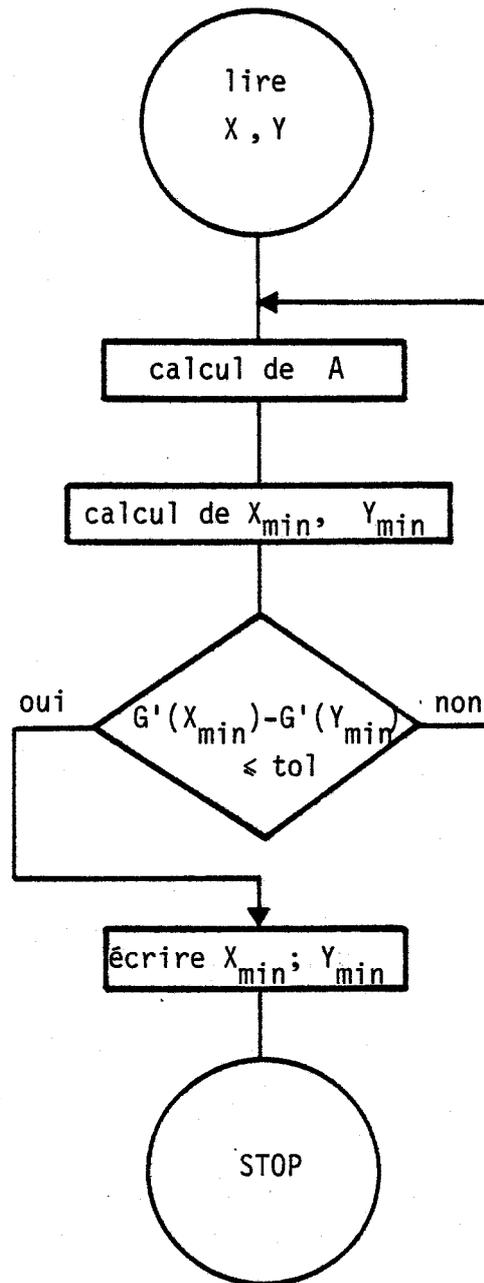


Figure 6.2. (D'après [43])

Organigramme du programme de calcul des abscisses des points de contact de la tangente commune.

On peut donc affirmer que les points expérimentaux et calculés s'accordent parfaitement en considérant que la variation d'écart à l'idéalité est très faible entre les deux phases. La première hypothèse qui suppose que les deux phases ont le même écart à l'idéalité, donne des résultats très proches des valeurs expérimentales.

6.2. DIAGRAMME DES PHASES SOLIDES

6.2.1 Analyse des transitions sous trempe préalable.

a) Procédé expérimental.

Les deux corps présentent chacun une transition phase ordonnée - phase plastique. Nous avons donc essayé d'étudier d'abord cette transition en fonction de la concentration des différents mélanges. Pour cela, la température de chaque échantillon a été abaissée lentement jusqu'à 205 K. L'échantillon a ensuite été laissé en temps t (variable de manière à ce que le produit ait transité à 100 % dans la phase de plus basse température) à 205 K. L'existence de la phase métastable après l'abaissement de température, nous a obligé à procéder de cette manière.

Une température de transition expérimentale a été obtenue pour tous les échantillons en réchauffant ceux-ci à une vitesse de 20 K/min ou 40 K/min. L'ensemble des températures de transition enregistrées est représenté sur la figure 6.3.

b) Analyse des données expérimentales

Sur la figure 6.3., la température de transition mesurée décroît fortement de $x = 0$ à $x = 0.15$, puis elle varie très légèrement de $x = 0.15$ à $x = 0.60$ et elle remonte ensuite jusqu'à la température de transition du chloroadamantane. Nous avons essayé de calculer un diagramme de phase théorique à partir des températures de transition mesurées.

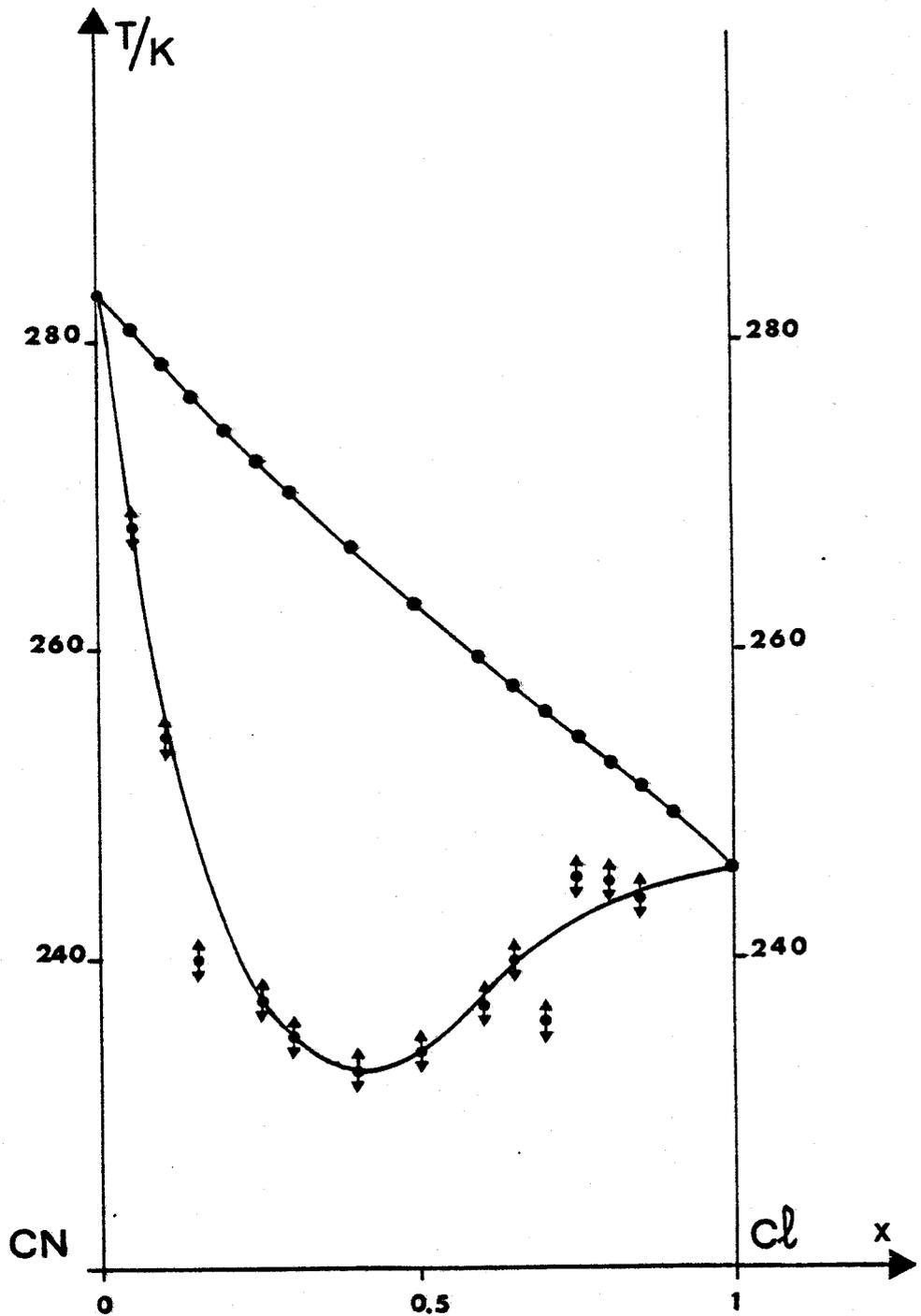


Figure 6.3.



Variation des températures de transition expérimentales
en fonction de la concentration en Cl-Adm.
(La "ligne - zéro" a aussi été représentée).

Le calcul a été effectué en supposant que l'on était en présence d'un équilibre entre deux phases non idéales (Paragraphe 5.2.2).

Nous avons d'abord calculé la ligne zéro à l'aide de la formule (5.2.23)

$$T_0(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta H_2^*}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.23)$$

$$\text{où } \Delta H_1^* = \Delta H_{CN}^* = 5.52 \text{ kJ mole}^{-1} \quad T_{01} = 283 \text{ K}$$

$$\Delta H_2^* = \Delta H_{Cl}^* = 6.01 \text{ kJ mole}^{-1} \quad T_{02} = 246 \text{ K}$$

$$\Delta S_1^* = \Delta S_{CN}^* = 19.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_2^* = \Delta S_{Cl}^* = \text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

La courbe $T_0 = f(x)$ a été représentée sur la figure 6.3.

Si on reprend la formule (5.2.24)

$$T_{EGC}(x) = T_0(x) + \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (5.2.24)$$

on peut en déduire :

$$T_{EGC}(x) - T_0(x) = \frac{\Delta G_{EGC}^E(x)}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*} \quad (6.2.1)$$

ceci nous permet d'obtenir la différence d'enthalpie libre d'excès le long de l'EGC.

$$\Delta G_{EGC}^E(x) = (T_{EGC}(x) - T_0(x)) \left((1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^* \right) \quad (6.2.2)$$

Si on suppose que les $T_{EGC}(x)$ sont les points de transition mesurés, (c'est à dire que l'EQUAL-G-CURVE et la courbe des points de transition expérimentaux coïncident), l'expression (6.2.2) nous permet de déterminer une courbe expérimentale pour les $\Delta G_{EGC}^E(x)$ (Figure 6.4). Cette courbe expérimentale peut être affinée suivant une expression de REDLICH-KISTER

$$\Delta G_{EGC}^E(x) = x(1-x) [A + B(1-2x) + C(1-2x)^2] \quad (6.2.3)$$

L'affinement de la courbe expérimentale a été réalisé sur ordinateur MINI-6. Les coefficients du polynôme de REDLICH-KISTER donnés par le résultat de l'affinement sont les suivants :

$$A = - 2439 \quad (32)$$

$$B = - 2469 \quad (61)$$

$$C = - 1081 \quad (102)$$

Le résultat final de l'affinement des coefficients nous a donné un facteur de reliabilité de 2.3 %. L'expression affinée de $\Delta G_{EGC}^E(x)$ étant connue, nous avons calculé, à l'aide de celle-ci, la fonction $T_{EGC}(x)$ à l'aide de la formule (5.2.24).

$$T_{EGC}(x) = T_0(x) + \frac{x(1-x) [- 2439 - 2469 (1-2x) - 1081 (1-2x)^2]}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_2^*}$$

La courbe $T_{EGC} = f(x)$ est représentée sur la figure 6.5. La courbe présentant un minimum pour $x = 0.4$, on peut s'attendre à un diagramme de phase avec eutectique ; cette hypothèse est renforcée par le fait que les phases basse-température du CN-Adm et du Cl-Adm n'ont pas le même groupe spatial (C2/m pour le CN-Adm (α) et $P2_{1/c}$ pour le Cl-Adm (β)). Néanmoins les réseaux des molécules sont identiques même si les orientations de celles-ci sont différentes.

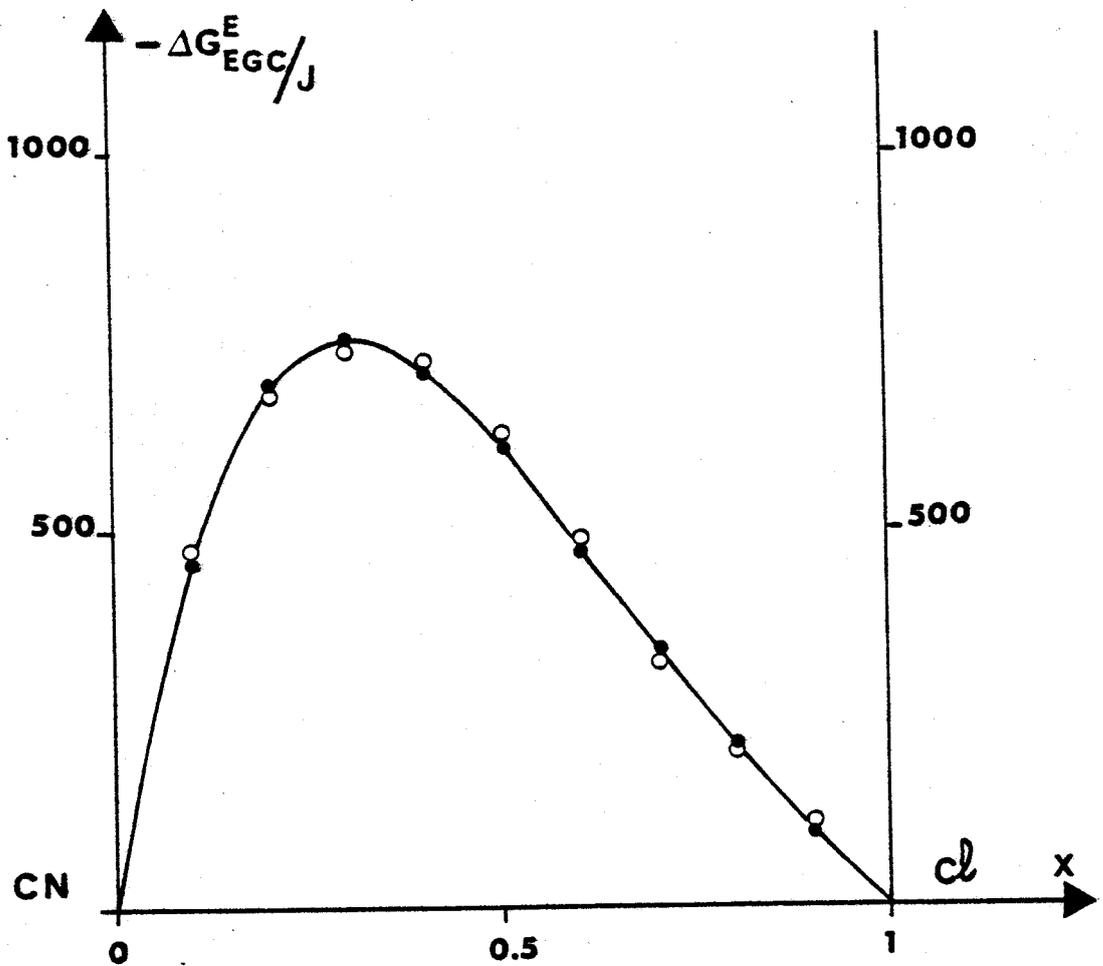


Figure 6.4.

Variation de ΔG_{EGC}^E en fonction de la concentration.



- \circ points expérimentaux
- \bullet points calculés.

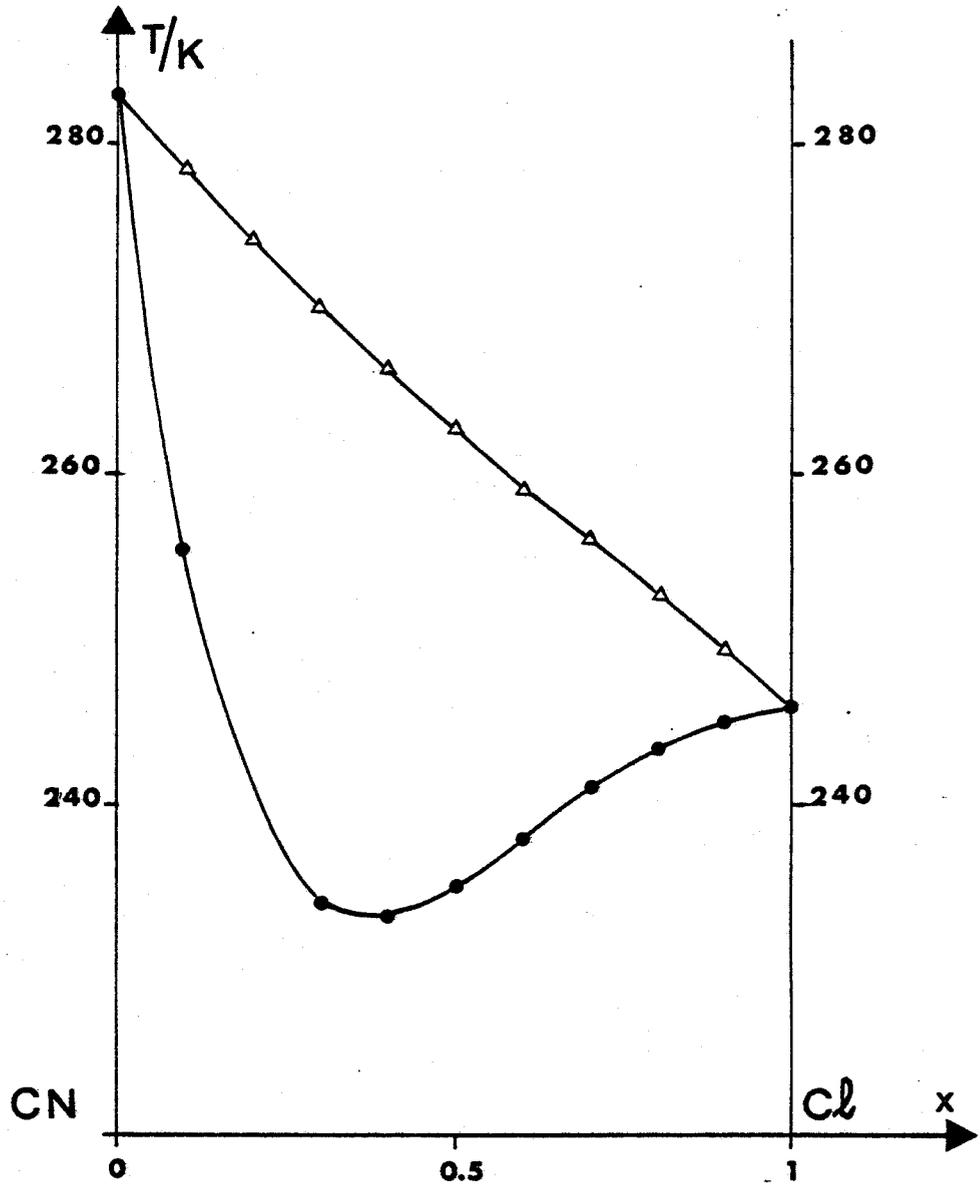


Figure 6.5.

- T_{EGC} calculée à partir de ΔG_{EGC}^E calculée
 Δ points de la "ligne - zéro".



c) Diagramme de phase à eutectique :

Avant de commencer le calcul, il faut procéder à l'estimation des températures et des entropies de transition des états métastables, c'est à dire estimer les caractéristiques de la transition des états métastables du Cℓ-Adm dans l'état α relatif au groupe spatial C2/m vers la phase plastique et celles de la transition métastable du CN-Adm dans l'état β relatif au groupe spatial $P2_1/c$ vers la phase plastique. Ces caractéristiques sont choisies d'une manière arbitraire mais plausible et elles vont permettre de calculer les courbes T_{EGC} en fonction de la concentration pour les états α et β .

Elles ont été fixées de la manière suivante :

$$T_{\beta CN} = 265 \text{ K} \quad \Delta S_{\beta CN} = 19.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$T_{\alpha C\ell} = 220 \text{ K} \quad \Delta S_{\alpha C\ell} = 24.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

A l'aide de ces paramètres nous avons calculé $T_{0\alpha}(x)$ et $T_{0\beta}(x)$; ces deux fonctions ont été définies de la manière suivante :

$$T_{0\alpha}(x) = \frac{(1-x) \Delta H_1^* + x \Delta S_{\alpha C\ell} \times T_{\alpha C\ell}}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_{\alpha C\ell}} \quad (6.2.4)$$

et

$$T_{0\beta}(x) = \frac{(1-x) \Delta S_{\beta CN} \times T_{\beta CN} + x \Delta H_2}{(1-x) \Delta S_{\beta CN} + x \Delta S_2^*} \quad (6.2.5)$$

Les deux courbes associées ont été représentées sur la figure 6.6.

A partir des températures de transition expérimentales, nous pouvons obtenir une partie des courbes T_{EGC} associées aux états α et β .

Les parties manquantes correspondant aux états métastables sont tracées par extrapolation en tenant compte des températures de transition métastable des corps purs que nous avons choisies. L'ensemble de ces courbes est représenté sur la figure 6.6.

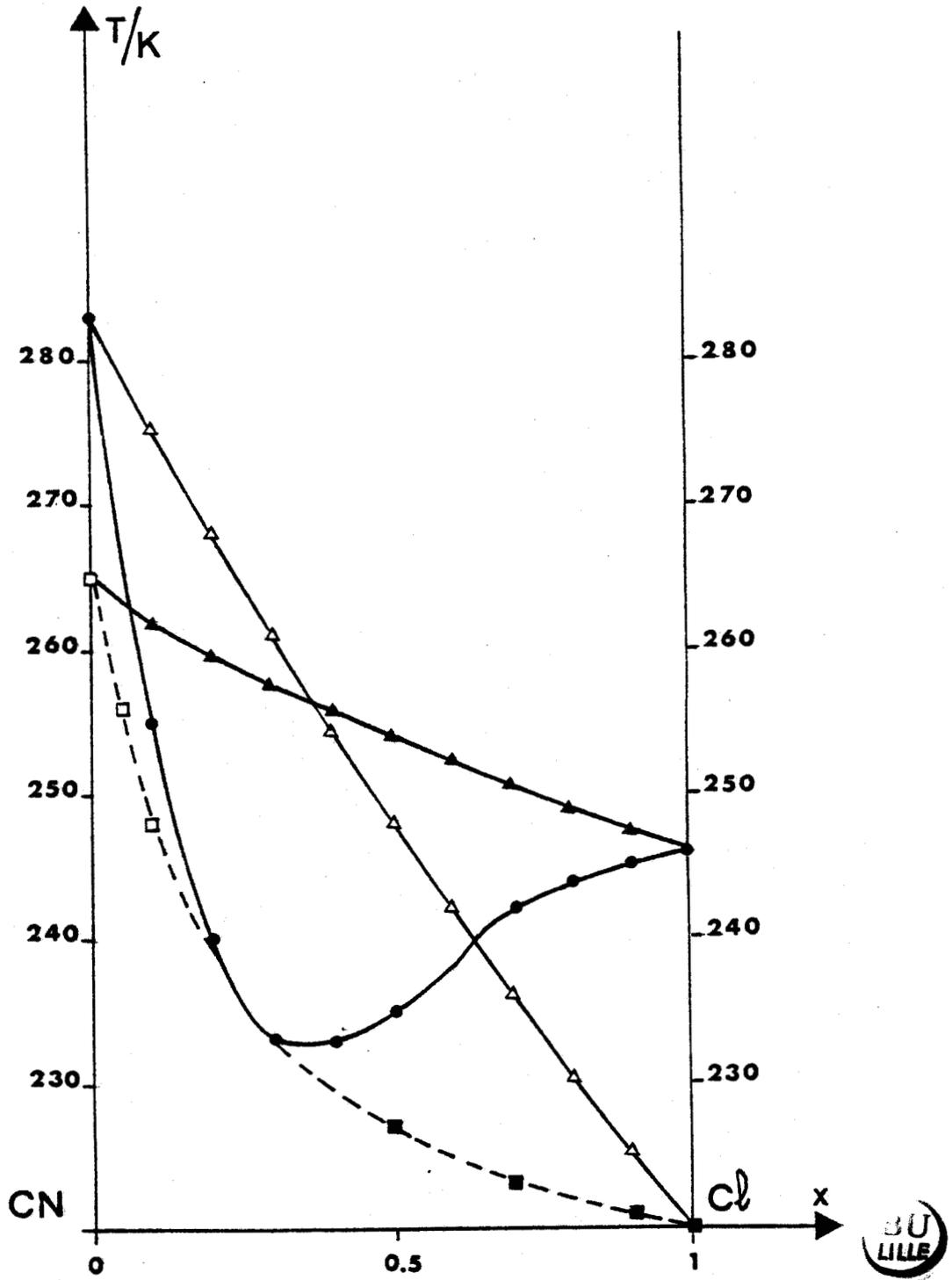


Figure 6.6.

$\blacktriangle T_{0\beta}(x)$ $\triangle T_{0\alpha}(x)$
 \square et \blacksquare extrapolations des courbes T_{EGC} pour chaque phase ;
 $\bullet T_t$ expérimentales.

A partir des T_0 et T_{EGC} , les ΔG_{EGC}^E "expérimentaux" des états α et β sont obtenus par :

$$\Delta G_{EGC}^{E\alpha}(x) = (T_{EGC}^\alpha(x) - T_{0\alpha}(x)) \left((1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_{\alpha C\ell} \right) \quad (6.2.6)$$

et $\Delta G_{EGC}^E(x) = (T_{EGC}^\beta(x) - T_{0\beta}(x)) \left((1-x) \Delta S_{\beta CN} + x \Delta S_2^* \right) \quad (6.2.7)$

Les ΔG_{EGC}^E expérimentaux des deux phases sont représentées en fonction de la concentration x sur la figure 6.7.

Les deux courbes expérimentales sont affinées suivant deux polynômes de REDLICH-KISTER qui s'écrivent de la manière suivante :

$$\Delta G_{EGC}^{E\alpha}(x) = x(1-x) \left[A_\alpha + B_\alpha(1-2x) + C_\alpha(1-2x)^2 \right] \quad (6.2.8)$$

$$\Delta G_{EGC}^{E\beta}(x) = x(1-x) \left[A_\beta + B_\beta(1-2x) + C_\beta(1-2x)^2 \right] \quad (6.2.9)$$

Les résultats des affinements des deux courbes expérimentales sont les suivants :

. Etat α $A_\alpha = - 1899$ (50)

Reliabilité 4.5 %

$B_\alpha = - 1923$ (100)

$C_\alpha = - 125$ (168)

. Etat β $A_\beta = - 1567$ (55)

Reliabilité 6.2 %

$B_\beta = - 1636$ (99)

$C_\beta = - 566$ (162)

A partir des ΔG_{EGC}^E obtenues par les affinements, on peut calculer les courbes $T_{EGC} = f(x)$ correspondantes. Les expressions suivantes déduites de l'équation (5.2.24) donnent les relations entre les T_{EGC} et les concentrations :

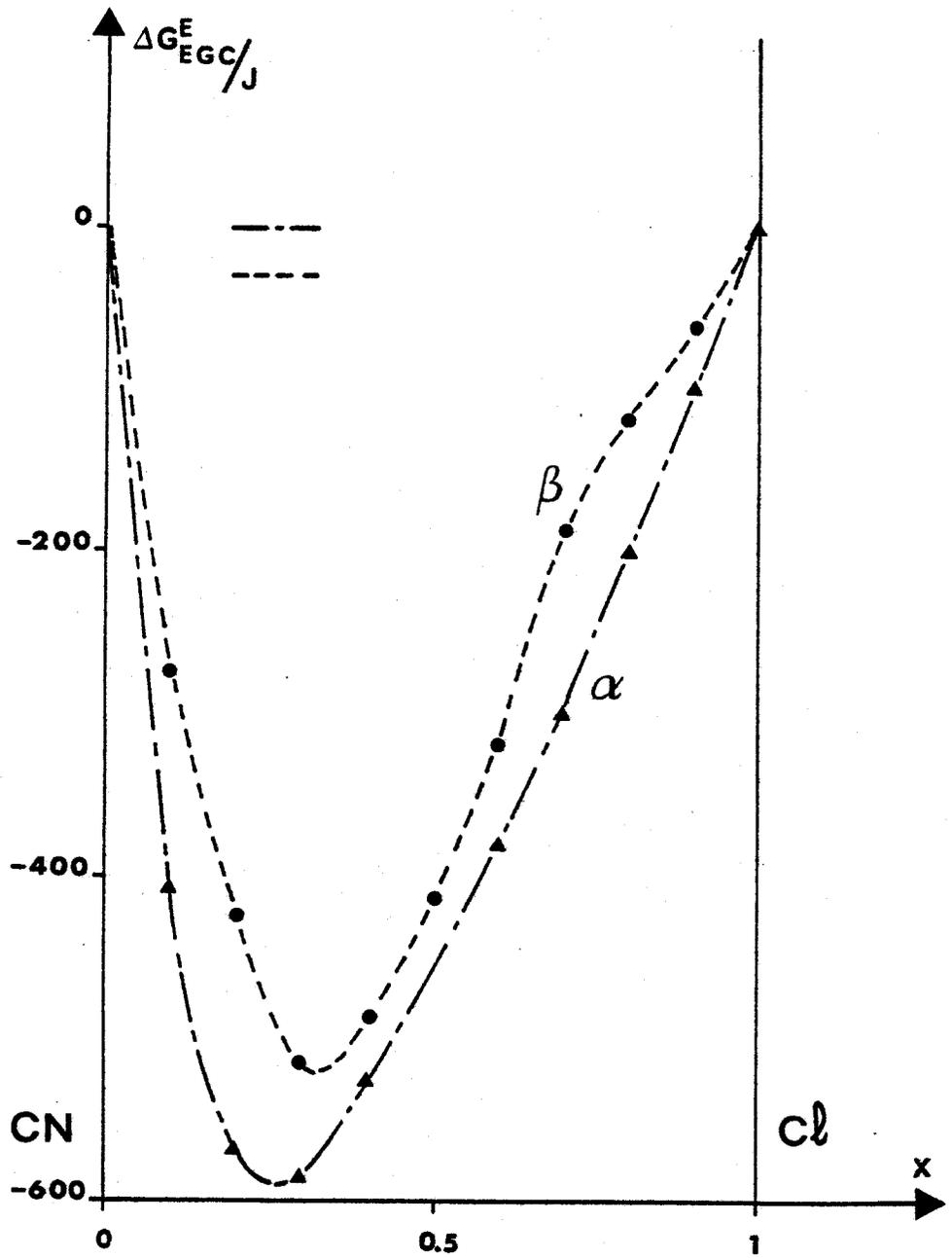


Figure 6.7.

- ▲ $\Delta G_{EGC}^{E\alpha} (x)$
- $\Delta G_{EGC}^{E\beta} (x)$



$$T_{EGC}^{\alpha}(x) = T_{o\alpha}(x) + \frac{x(1-x) [-1899 - 1923(1-2x) - 125(1-2x)^2]}{(1-x) \Delta S_1^* + x \Delta S_{\alpha Cl}}$$

$$T_{EGC}^{\beta}(x) = T_{o\beta}(x) + \frac{x(1-x) [-1567 - 1636(1-2x) - 566(1-2x)^2]}{(1-x) \Delta S_{\beta CN} + x \Delta S_2^*}$$

Les T_{EGC} calculées des états α et β sont représentées sur la figure 6.8.

Après ces opérations il reste à obtenir les largeurs des fuseaux relatifs aux domaines de coexistence des phases : α - plastique et β - plastique.

Le calcul de ces largeurs a été effectué à l'aide du programme LUS d'une manière analogue à celle concernant la transition de phase plastique - liquide en tenant compte d'un deuxième fuseau (phase $\beta \rightarrow$ phase plastique).

Le diagramme de phase calculé est représenté sur la figure 6.8.

Un autre calcul de diagramme de phase a été effectué à partir de températures de transition métastable très différentes des précédentes :

$$T_{\beta CN} = 230 \text{ K}, \quad \Delta S_{\beta CN} = 19.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T_{\alpha Cl} = 220 \text{ K}, \quad \Delta S_{\alpha Cl} = 24.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Le diagramme de phase calculé est représenté sur la figure 6.9.

En considérant un modèle caractérisé par l'existence de transitions possibles entre les phases α et β , on obtient un diagramme de phases qui rend mieux compte des observations obtenues pour le système $CN-Adm_{(1-x)} - Cl-Adm_{(x)}$.

Par commodité dans les lignes suivantes, on appellera la phase plastique : phase γ . A partir des données thermodynamiques existantes et de celles fixées pour les transitions métastables ($\alpha \rightarrow \gamma$ pour le $Cl-Adm$ et $\beta \rightarrow \gamma$ pour le $CN-Adm$), on peut déterminer les caractéristiques (dépendant des valeurs fixées)

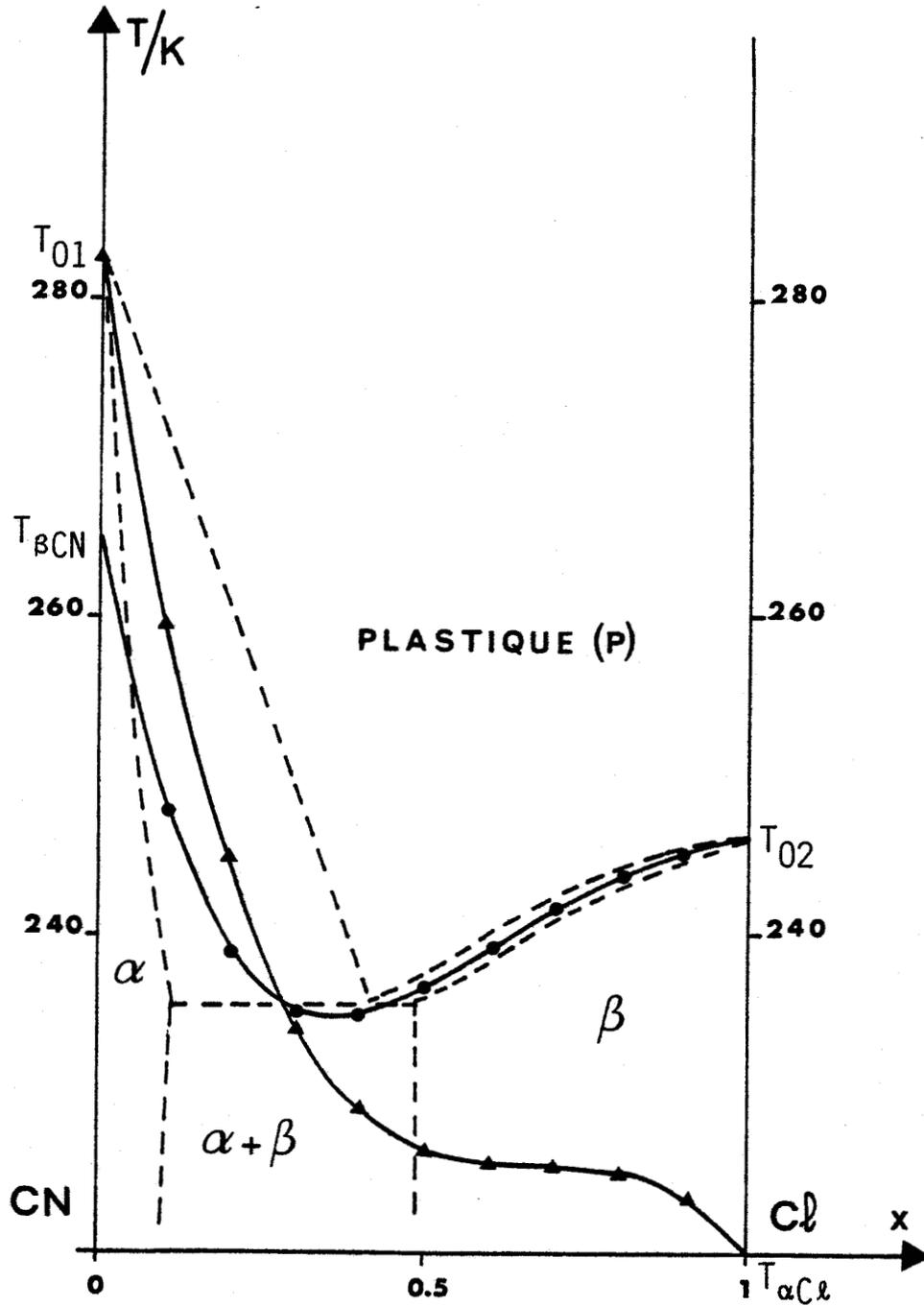


Figure 6.8.

Diagramme de phases obtenu avec le premier calcul

- T_{EGC} ($\beta \rightarrow$ plastique)
- ▲ T_{EGC} ($\alpha \rightarrow$ plastique)



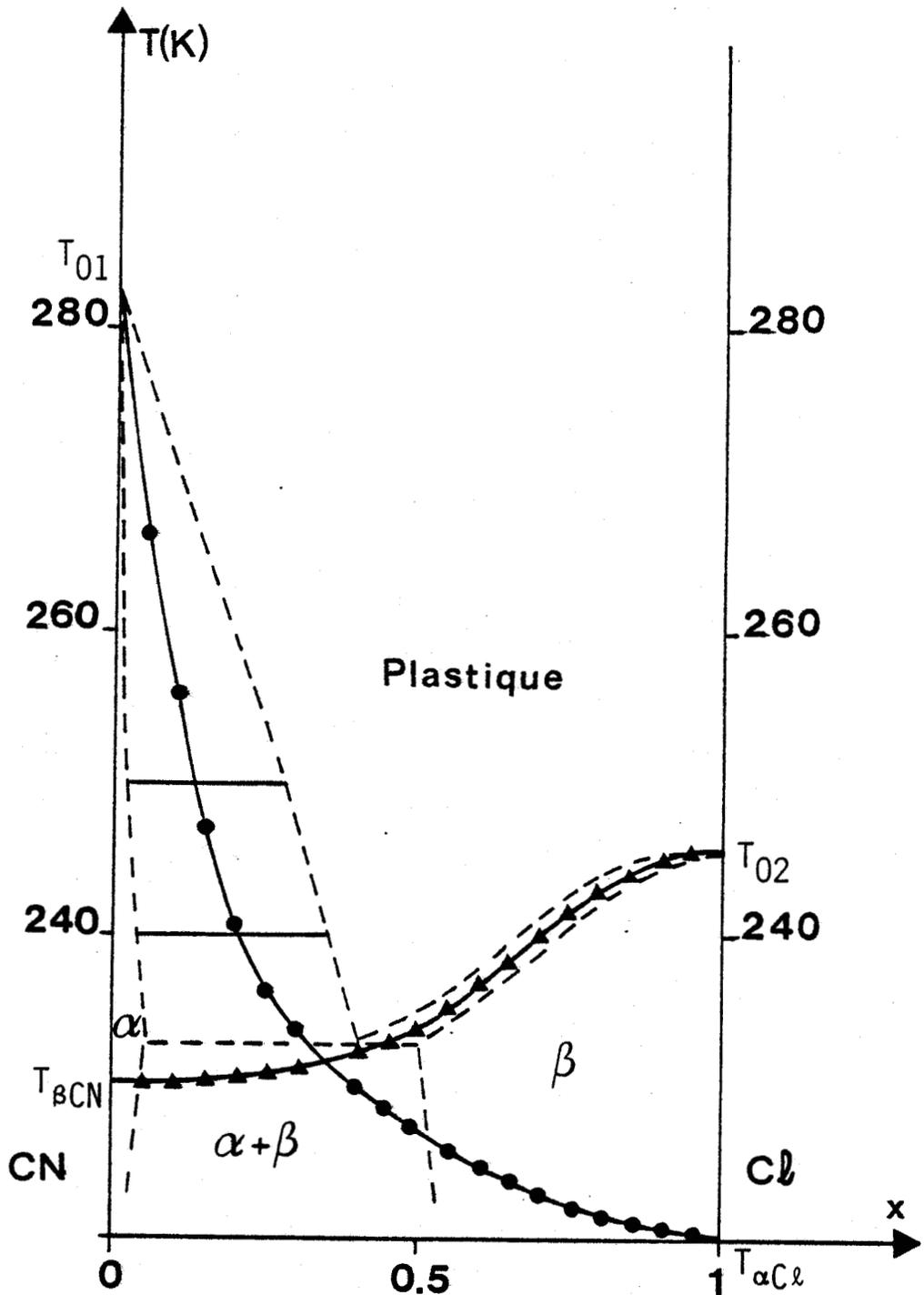


Figure 6.9.

Diagramme de phases obtenu avec le deuxième calcul

- T_{EGC} ($\alpha \rightarrow$ plastique) \blacktriangle T_{EGC} ($\beta \rightarrow$ plastique).

de la transition : ($\beta \rightarrow \alpha$) pour les deux composants purs.

* valeurs des données thermodynamiques fixées d'une manière arbitraire :

$$T_{CN}^{\beta \rightarrow \gamma} = 270 \text{ K} \quad \Delta S_{CN}^{\beta \rightarrow \gamma} = 24.35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T_{Cl}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 200 \text{ K} \quad \Delta S_{Cl}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 19.50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

les fonctions de Gibbs des composés purs s'écrivent :

- pour le CN-Adm :

$$G_1^{*\gamma} - G_1^{*\beta} = \Delta H_1^{*\beta \rightarrow \gamma} - T \Delta S_1^{*\beta \rightarrow \gamma} = 6574 - 24.35 T$$

$$G_1^{*\gamma} - G_1^{*\alpha} = \Delta H_1^{*\alpha \rightarrow \gamma} - T \Delta S_1^{*\alpha \rightarrow \gamma} = 5520 - 19.50 T$$

par soustraction des deux lignes précédentes on obtient :

$$G_1^{*\alpha} - G_1^{*\beta} = \Delta H_1^{*\beta \rightarrow \alpha} - T \Delta S_1^{*\beta \rightarrow \alpha} = 1054 - 4.85 T$$

on en déduit que $T_{CN}^{\beta \rightarrow \alpha} = 217 \text{ K}$.

- pour le Cl-Adm :

$$G_2^{*\gamma} - G_2^{*\beta} = \Delta H_2^{*\beta \rightarrow \gamma} - T \Delta S_2^{*\beta \rightarrow \gamma} = 5990 - 24.35 T$$

$$G_2^{*\gamma} - G_2^{*\alpha} = \Delta H_2^{*\alpha \rightarrow \gamma} - T \Delta S_2^{*\alpha \rightarrow \gamma} = 3900 - 19.50 T$$

par soustraction on obtient d'une manière identique au CN-Adm :

$$G_2^{*\alpha} - G_2^{*\beta} = \Delta H_2^{*\beta \rightarrow \alpha} - T \Delta S_2^{*\beta \rightarrow \alpha} = 2090 - 4.85 T$$

on en déduit que $T_{Cl}^{\beta \rightarrow \alpha} = 431 \text{ K}$.

A partir des températures de transitions expérimentales, on peut obtenir une partie des courbes $T_{EGC}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ et $T_{EGC}^{\beta \rightarrow \gamma}$. Les parties manquantes de celles-ci

et la courbe $T_{EGC}^{\beta \rightarrow \alpha}$ sont tracées par extrapolation en tenant compte des températures de transition métastable des corps purs.

Les ΔG_{EGC}^E "expérimentaux" sont ensuite obtenus par :

$$\Delta G_{EGC}^E \alpha \rightarrow \gamma (x) = (T_{EGC}^{\alpha \rightarrow \gamma} (x) - T_0^{\alpha \rightarrow \gamma} (x)) ((1-x) \Delta S_1^{* \alpha \rightarrow \gamma} + x \Delta S_2^{* \alpha \rightarrow \gamma})$$

$$\Delta G_{EGC}^E \beta \rightarrow \gamma (x) = (T_E^{\beta \rightarrow \gamma} (x) - T_0^{\beta \rightarrow \gamma} (x)) ((1-x) \Delta S_1^{* \beta \rightarrow \gamma} + x \Delta S_2^{* \beta \rightarrow \gamma})$$

$$\Delta G_{EGC}^E \beta \rightarrow \alpha (x) = (T^{\beta \rightarrow \alpha} (x) - T_0^{\beta \rightarrow \alpha} (x)) ((1-x) \Delta S_1^{* \beta \rightarrow \alpha} + x \Delta S_2^{* \beta \rightarrow \alpha})$$

Les affinements des courbes expérimentales conduisent aux résultats suivants en considérant que les fonctions de Gibbs d'excès s'écrivent sous la forme de polynômes de REDLICH-KISTER :

$$G^E = x(1-x) [A + B(1-2x) + C(1-2x)^2]$$

A, B et C ayant les valeurs suivantes pour les phases α , β et γ

PHASE	A	B	C
α	3744	0	0
β	2338	938	-208
γ	0	0	0

A partir des fonctions de Gibbs d'excès, on calcule les $T_{EGC} = f(x)$ pour chaque type de transition, d'une manière analogue aux modèles essayés précédemment.

Les T_{EGC} calculées sont représentées sur la figure 6.10.

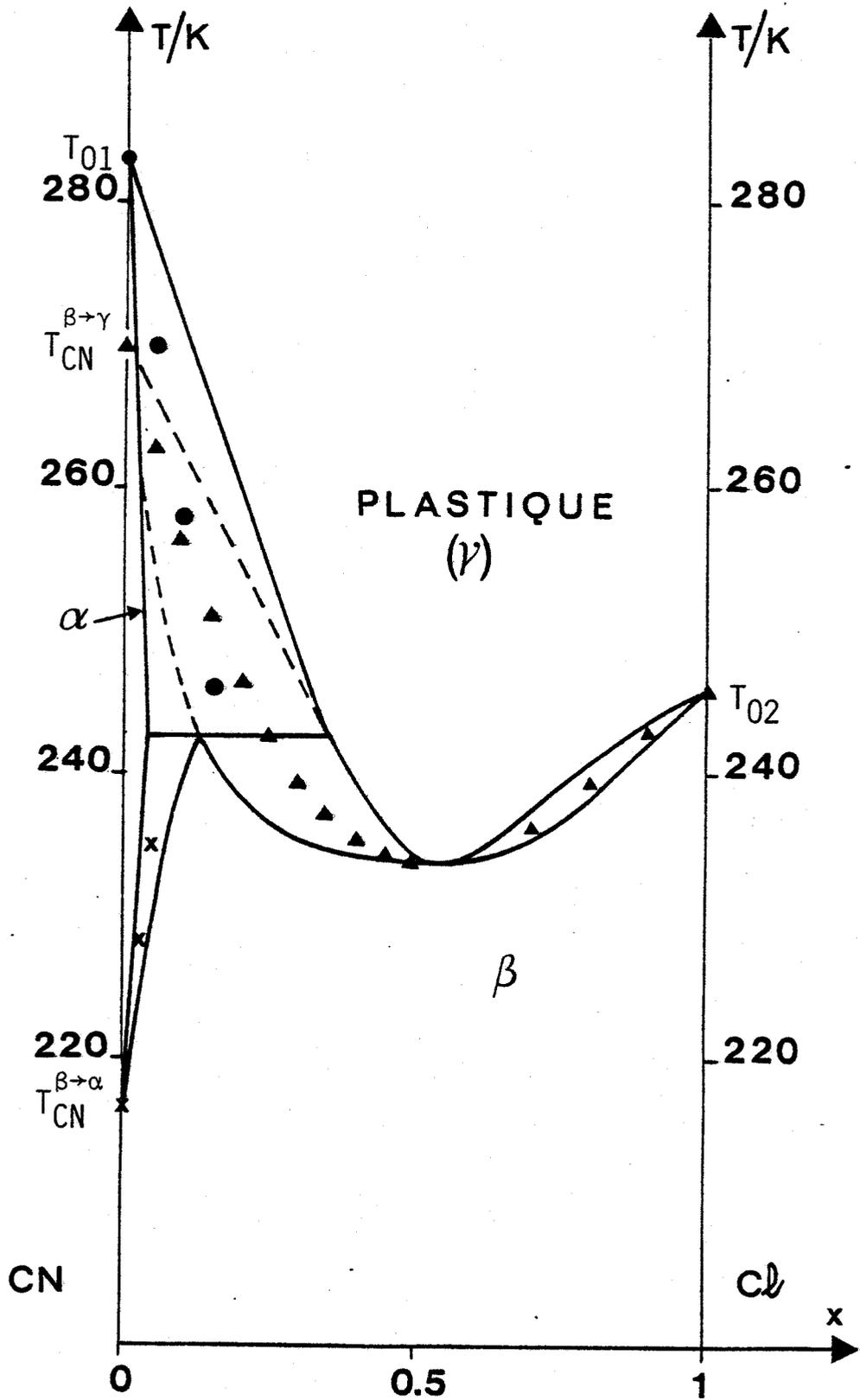


Figure 6.10.

Diagramme de phases obtenu avec le troisième calcul.

• $T_{EGC} (\alpha \rightarrow \gamma)$ \blacktriangle $T_{EGC} (\beta \rightarrow \gamma)$ \times ($T_{EGC} \alpha \rightarrow \beta$)



Il reste ensuite à calculer les largeurs des fuseaux de coexistence des différentes phases ; la méthode de calcul est identique à celle relative aux modèles déjà testés.

Le diagramme de phase ainsi calculé est différent des deux précédents : trois types de transition sont possibles et trois fuseaux de coexistence de deux phases ont été calculés (figure 6.10).

d) Discussion.

Les diagrammes de phase des figures 6.8 et 6.9 présentent des eutectiques en $x = 0.42$ et $x = 0.40$; bien que les températures de transition métastable aient été choisies différemment, les calculs de ces deux diagrammes conduisent à des formes peu différentes l'une de l'autre. La différence des groupes spatiaux des phases ordonnées des composés purs pourrait être à l'origine de l'absence de solutions solides continues pour le domaine de température relatif à ces phases.

Il faut remarquer toutefois qu'au cours des expériences de DSC, nous n'avons pas noté de variation significative des largeurs des pics et ceci pour toutes les concentrations étudiées. Etant donné la largeur du fuseau correspondant au domaine de coexistence des phases plastique et ordonnée α , la présence de deux pics aurait dû être observée, l'un relatif à la transition du mélange eutectique et l'autre, plus large, relatif à la transition du constituant en excès. L'observation de ces pics est possible en DSC, comme cela a été montré par WUNDERLICH [49].

Le diagramme de phase de la figure 6.10 met en évidence un point de type azéotrope en $x = 0.45$. Le domaine de concentration dans l'état α est très réduit et ce type de diagramme suppose l'existence d'une transition de l'état β vers l'état α pour $x = 0$. Cette transition n'a jamais été observée entre 100 et 283 K et peut être existante-t-elle en dessous de 100 K. On peut aussi ajouter qu'il serait surprenant que l'enthalpie de cette transition soit faible, puisque le passage de la phase α à la phase β s'accompagne de changement d'orientation important des molécules

Les calculs précédents ont été effectués en supposant des phases en équilibre. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour les fortes concentrations en CN-Adm, où la transition phase plastique - phase basse température s'effectue avec un retard très important et on n'est pas sûr, en remontant avec une vitesse de chauffe importante (20 à 40 K/min), d'avoir un système en équilibre thermodynamique. D'autre part la transition de la phase α vers la phase β pourrait avoir lieu au bout d'un temps supérieur à celui de l'expérience.

Récemment une analyse en diffraction X des échantillons de mélanges en poudre a été entreprise à l'aide d'un détecteur courbe multicanal [50]. Les premiers résultats confirment les difficultés rencontrées pour faire transiter un échantillon de forte concentration en CN-Adm de la phase plastique vers la phase basse température. Il a fallu en effet attendre 24 heures à 210K pour que le mélange de concentration $x = 0.05$ effectue complètement cette transition.

Pour chaque mélange étudié, la température de changement de phase mesurée est pratiquement égale à celle obtenue par la DSC.

En phase plastique, quatre réflexions seulement ont pu être mises en évidence pour chacun des corps purs. Il est impossible de caractériser ces deux composés à l'aide de ces raies puisque les séries de quatre réflexions apparaissent pour des angles 2θ pratiquement identiques. Il n'a donc pas été possible d'étudier la variation du paramètre cristallin en fonction de la concentration, en particulier pour $x > 0.6$. (L'étude de monocristaux de mélanges dans la phase plastique a été effectuée pour $0 \leq x \leq 0.6$, cf. chap. 7).

En phase basse-température, la résolution du détecteur courbe ne permet pas de trancher entre les différents diagrammes de phases : solutions solides limitées ou existence d'une transition entre les phases α et β .

Les résultats actuels ne nous permettent pas de relier de manière certaine un diagramme de phase calculé à la courbe des transitions expérimentales ; celle-ci est peut être la représentation d'un diagramme de phénomènes relatifs à des états hors d'équilibre thermodynamique.

L'étude des mélanges $\text{CN-Adm}_{(1-x)} - \text{Cl-Adm}_{(x)}$ pourrait être réalisée à l'aide d'un calorimètre adiabatique ce qui permettrait la mesure des paramètres thermodynamiques sur une échelle de temps beaucoup plus grande et d'avoir ainsi des systèmes en équilibre. (Ces expériences nécessitent malheureusement une masse importante d'échantillon dont nous ne disposons pas actuellement). Des mesures de tensions de vapeur sont actuellement en cours à l'Université d'UTRECHT en collaboration avec H. OONK, afin de connaître l'enthalpie libre de la phase plastique et l'écart à l'idéalité éventuel de cette phase.

e) Enthalpie de transition en fonction de la concentration.

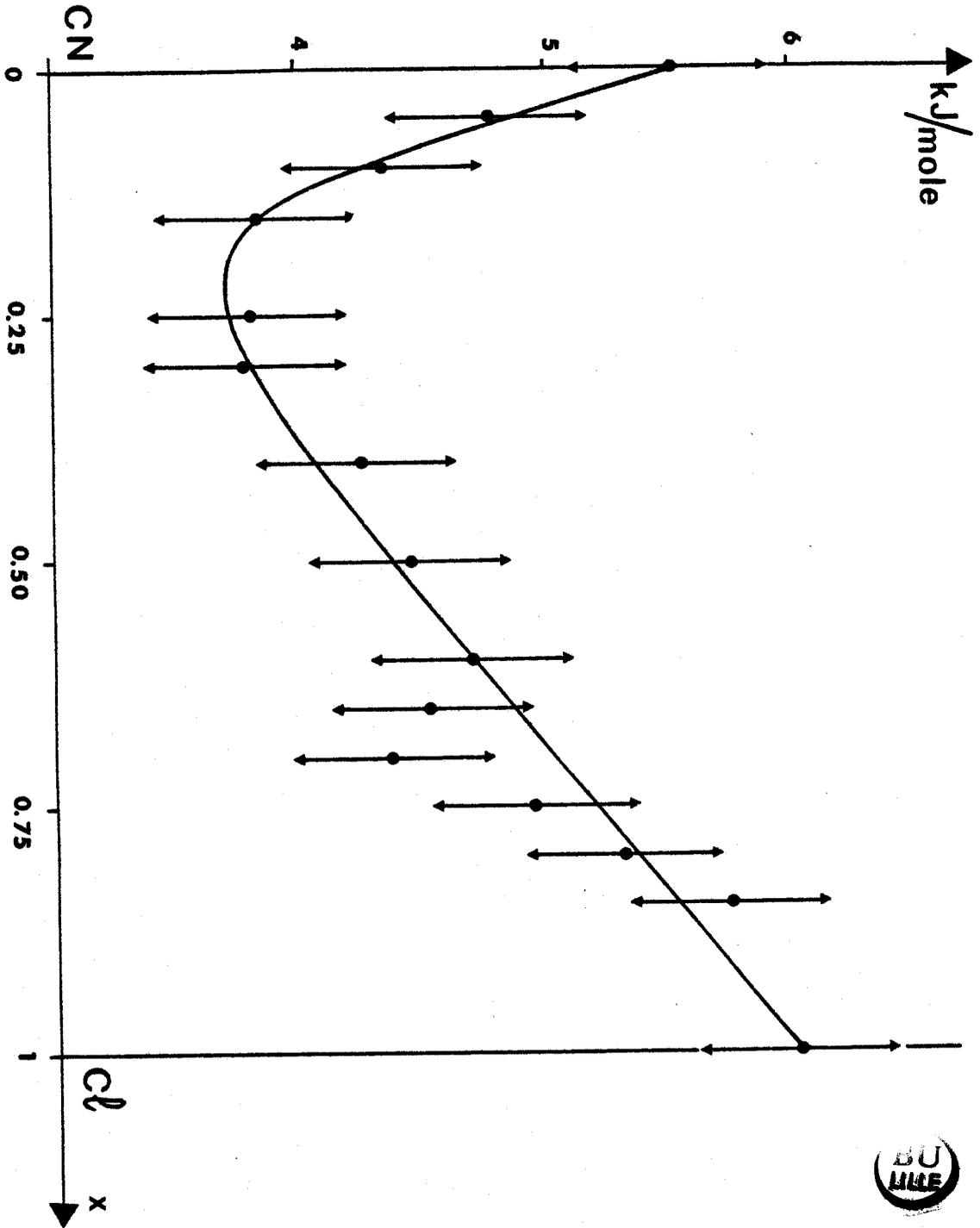
L'enthalpie de transition entre l'état "basse température" et la phase plastique a été mesurée en fonction de la concentration x . Ces mesures ont été effectuées après être resté un temps parfois très important (4 heures pour $x = 0.1$) à 205 K afin que les endothermes mesurés soient caractéristiques de transitions affectant l'ensemble de la matière contenue dans les capsules. La courbe des enthalpies de transition en fonction de la concentration est représentée sur la figure 6.11. L'enthalpie de transition décroît rapidement de $x = 0$ à $x = 0.25$ où la courbe présente un minimum ; elle augmente ensuite de manière régulière jusqu'à $x = 1$. L'absence d'autres données thermodynamiques concernant la phase plastique ne nous permet pas d'interpréter ces résultats.

6.2.2. Analyse des transitions après trempe - transition vitreuse.

Les résultats suivants ont été obtenus après une trempe très rapide des échantillons de mélange (300 à 100 K en 90 s).

Les thermogrammes confirment l'existence d'une transition vitreuse de $x = 0$ à $x = 0.70$ dans les conditions de trempe précédentes. Pour les concentrations en Cl-Adm supérieures ou égales à $x = 0.80$, nous n'avons pas observé de transition vitreuse.

Les séquences de phases enregistrées sont des trois types représentés sur les figures 6.12.



Variation de ΔH transition plastique en fonction de la concentration.

Figure 6.11.



Les thermogrammes des concentrations telles que $0.05 \leq x \leq 0.30$ sont illustrés par la figure 6.12 a qui représente le spectre obtenu au cours d'un réchauffement immédiat à 40K/min après la trempe très rapide d'un échantillon de mélange de concentration $x = 0.15$.

On remarque sur cette courbe l'anomalie endothermique caractéristique de la transition vitreuse (variation de la capacité calorifique). Ensuite, contrairement au CN-Adm, on n'observe ni recristallisation ni transition plastique : l'échantillon passe d'une manière continue de la phase métastable I' consécutive à la transition vitreuse, à la phase plastique I. La phase vitreuse est donc bien l'image gelée de la phase plastique.

La figure 6.12 b illustre le cas des concentrations $x = 0$ et $0.40 \leq x \leq 0.70$. Le traitement thermique est identique au cas a) pour la concentration $x = 0.5$. L'anomalie endothermique relative à la transition vitreuse est encore observée, mais la partie suivante du spectre montre l'apparition d'un pic exothermique étalé après le plateau caractéristique de la phase métastable I' : c'est la "recristallisation" ou passage dans la phase ordonnée II. Pour $0.4 \leq x \leq 0.7$, la recristallisation est suivie peu après par la transition vers la phase plastique (phase II phase I) contrairement au CN-Adm pur où la phase II existe sur un domaine de 20 K en température après la partie exothermique. Les aires des pics de recristallisation et de transition plastique sont identiques et ce résultat prouve que l'ensemble de la matière contenue dans la capsule a transité vers l'état vitreux.

Un autre phénomène a été observé pour $x = 0.4$ et $x = 0.5$: si lors de la trempe la totalité de la matière transite vers la phase vitreuse, on a remarqué toutefois, qu'une partie de l'échantillon passe directement au réchauffement de la phase métastable I' à la phase plastique I, sans transiter auparavant vers la phase II. Ce résultat a été mis en évidence en mesurant des aires de pic de transition plus petites que celles obtenues lors des mesures d'enthalpies de transition phase II \rightarrow phase I.

On note toutefois que les aires précédentes augmentent au fur et à mesure que l'on effectue des cycles autour de la transition plastique, pour devenir ensuite égales à celles relatives aux enthalpies de transition phase II \rightarrow phase I.

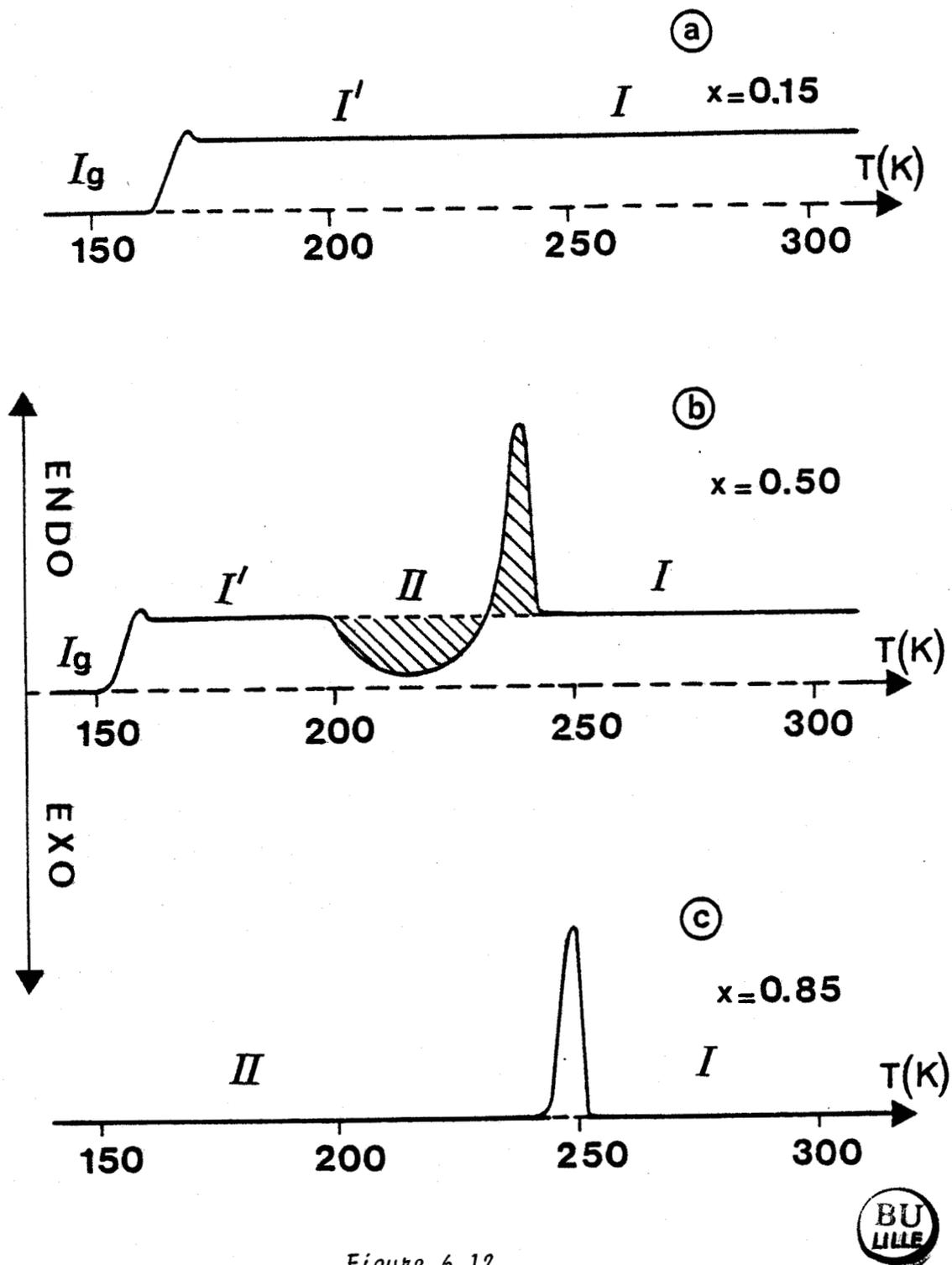


Figure 6.12.

Aspects des séquences de phases obtenues en DSC en réchauffant immédiatement après une trempe des mélanges à 100 K.

Ce résultat a été observé aussi pour le CN-Adm pur, mais un seul cycle suffit pour faire transiter ensuite l'ensemble de la matière, de la phase métastable I' à la phase ordonnée II.

Ce phénomène que l'on peut qualifier "d'effet mémoire" est sûrement lié au fait que la phase ordonnée "transmet" à la phase plastique un certain ordre local lors de la transition ; cet ordre est conservé en partie après la trempe vers la phase vitreuse puis après le passage dans la phase métastable, ce qui facilite ensuite la recristallisation. Cet effet mémoire peut être évité en restant longtemps dans la phase plastique car l'ordre local se modifie à cause des mouvements de réorientation des molécules. Cet effet n'est pas observé pour $x \geq 0.6$ car la transition phase métastable - phase ordonnée s'effectue très rapidement.

La figure 6.12 c montre l'aspect du thermogramme enregistré pour les concentrations $x \geq 0.75$. La séquence de phases obtenue pour $x = 0.85$, est du même type que celle du C₂-Adm pur. Il n'y a plus de transition vitreuse, seules subsistent les phases ordonnées (II) et plastique (I) ainsi que l'endotherme de transition (phase II \rightarrow phase I).

Les températures de transition vitreuse (Tg_1) ont été mesurées à l'aide de la méthode illustrée par la figure 6.13. D'autres méthodes existent, en particulier celle qui consiste à prendre comme Tg , la température correspondant à la moitié de l'augmentation de capacité calorifique (Tg_2). Nous avons mesuré les températures Tg_1 dans le but d'être cohérent avec les expériences effectuées auparavant [21]. Cette température, plus basse que Tg_2 , permet de plus d'avoir une marge de sécurité sur la température, lors de l'étude de la phase vitreuse d'un monocristal. Celui-ci peut en effet être détruit au passage de la transition vitreuse. Sur la figure 6.13, la partie hachurée représente l'aire caractérisant l'enthalpie de surchauffe. C'est cette surface qui sera mesurée pour mettre en évidence les effets des différents recuits au-dessous de Tg .

La figure 6.14 illustre la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration x . La variation de Tg est linéaire en fonction de x , de 0 à $x = 0.70$. La forme de $Tg = f(x)$ est donc différente

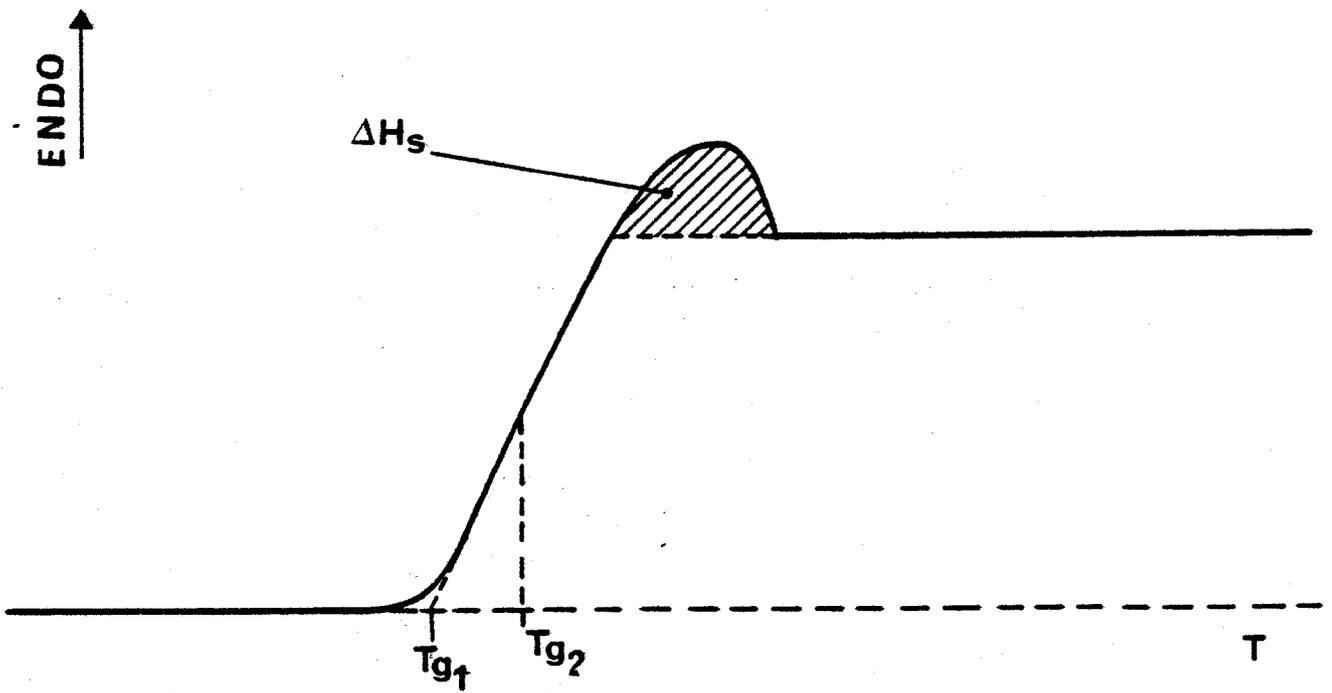


Figure 6.13.

Température de transition vitreuse et enthalpie de surchauffe.

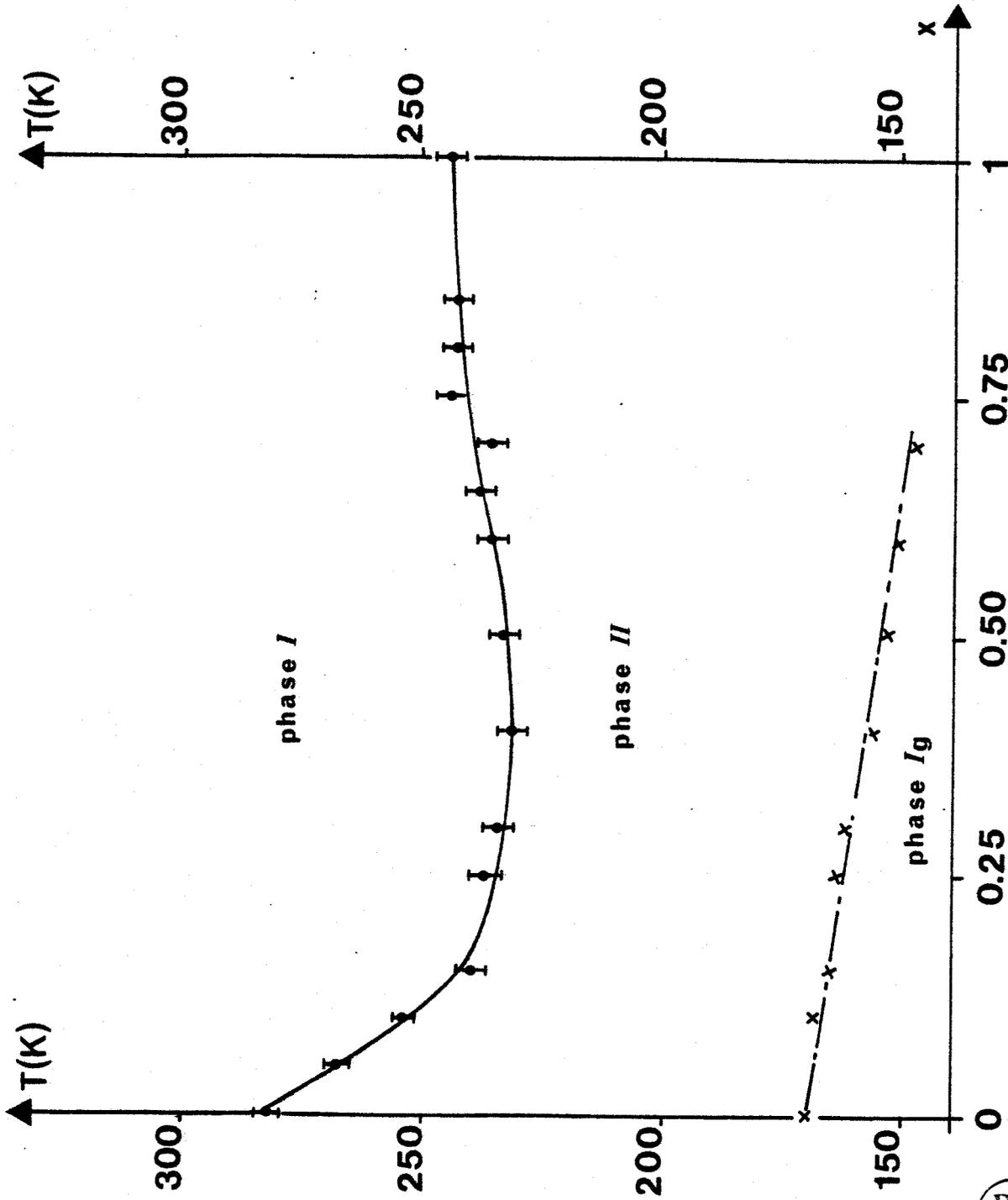


Figure 6.14.

Variation de T_g en fonction de la concentration en Co-Adm.
 x $T_g = f(x)$.



de celle observée usuellement pour des copolymères aléatoires (mélange de polymères dont l'arrangement des séquences est aléatoire). Par exemple pour les copolymères Styrene - Butadiene [51] (fig. 6.15), la variation de T_g en fonction de la fraction pondérale m du styrène s'exprime à l'aide de :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(1-m)}{T_{g_1}} + \frac{m}{T_{g_2}}$$

avec T_{g_1} : température de transition vitreuse du butadiene

et T_{g_2} : température de transition vitreuse du styrène.

Dans le cas des mélanges $CN-Adm_{(1-x)} Cl-Adm_x$, pour $x \geq 0.75$, aucune transition vitreuse n'a pu être décelée, les conditions de sensibilité utilisées (2 mcal/s) et pour les vitesses de trempe employées.

L'extrapolation de la courbe $T_g = f(x)$ de la figure 6.14, a été effectuée ; on peut en déduire une température de transition vitreuse fictive pour le $Cl-Adm$: $T_{g(x=1)} = 141$ K. Celle-ci montre que la température atteinte après la trempe (100 K), n'est pas la cause de l'impossibilité d'obtenir une phase vitreuse pour $x \geq 0.75$. Ce phénomène serait plutôt lié aux vitesses de trempe insuffisantes obtenues à l'aide du système de refroidissement du calorimètre DSC 2. Cet aspect va être abordé par la suite dans la partie 6.3.

6.2.3. Phase métastable et recristallisation.

Des tests ont été effectués afin de voir à quelle vitesse la transition phase métastable I' phase basse température II a lieu. L'échantillon étudié est trempé rapidement (- 160 K/min) à partir de 300 K jusqu'à une température T au-dessus de T_g (en général T a variée de 205 à 250 K). On reste à la température T un temps t et on procède ensuite à un réchauffement à 40K/min. La mesure de l'aire du pic de la transition plastique permet d'obtenir la proportion δ de mélange ayant transité vers la phase II en comparant cette surface à celle correspondant à la transition plastique de la totalité de l'échantillon.

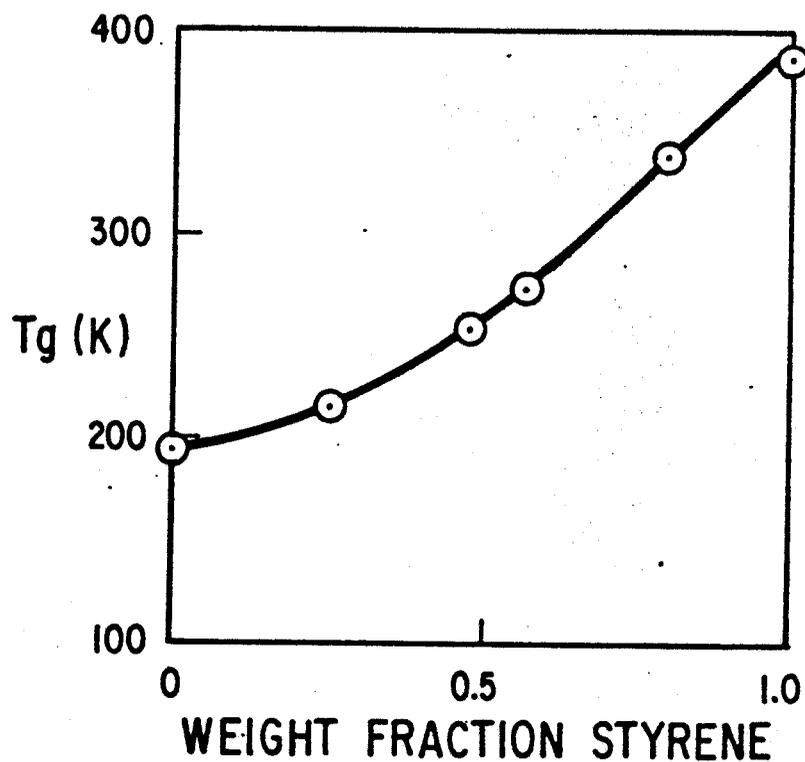


Figure 6.15.

*Températures de transition vitreuse des copolymères
butadiène - styrène en fonction des fractions pondérales.*



Les résultats concernant le CN-Adm pur ($x = 0$) sont présentés dans le tableau 6.1. (d'après [52]).

T(K)	t(min)	δ %
250	20	< 2
240	10	< 3
230	5	60
220	5	80

Tableau 6.1.

Proportion δ de CN-Adm ayant transité de la phase I' à la phase II en fonction de la température de recuit (T) au-dessus de T_g et du temps de recuit (t).

La proportion δ augmente quand la température du recuit diminue (mais il faut faire attention à ne pas descendre en-dessous de T_g). Quand T est légèrement en dessous de $T_t = 283$ K, le passage de la phase I' à la phase II s'effectue avec un retard très important. Cet effet a permis d'étudier la structure de monocristaux de CN-Adm dans leur phase plastique au dessous de 283 K, ainsi que la mesure du paramètre du réseau cubique de la phase métastable I'.

Les mêmes phénomènes ont été observés pour les mélanges de forte concentration en CN-Adm ($x \leq 0.3$), les durées d'existence de la phase métastable I' sont encore plus importantes que dans le cas du CN-Adm. Le paramètre température de recuit (T) ayant peu d'importance pour ces concentrations, nous avons étudié surtout l'effet du temps de recuit (t) sur la proportion δ .

Dans le cas du mélange de concentration $x = 0.15$ (Fig. 6.16) la température de recuit au dessus de T_g a été fixée à 205 K (c'est à dire 35 K en dessous

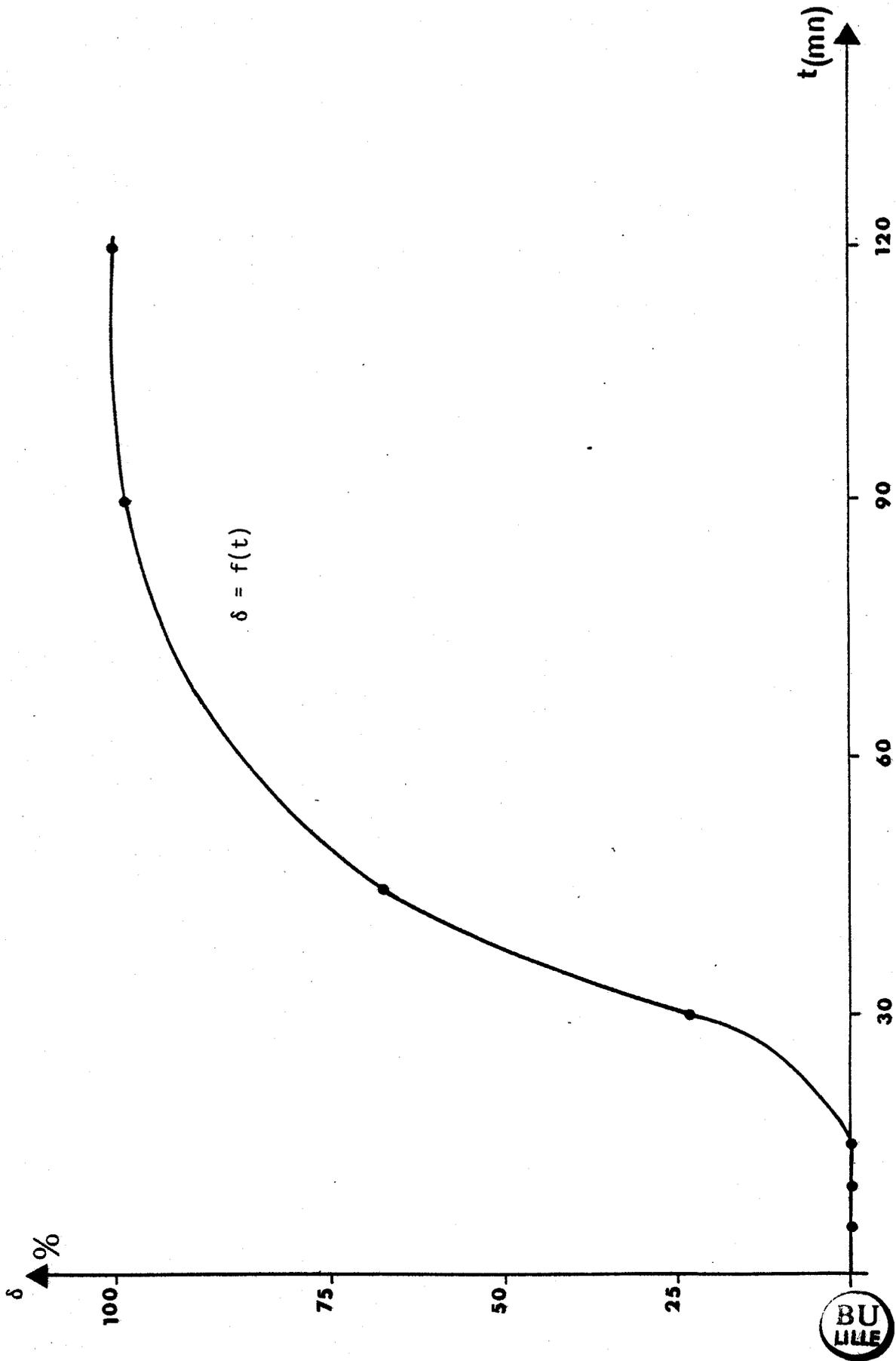


Figure 6.16.

$x = 0.15$: Pourcentage de produit ayant transité de la phase métastable à la phase ordonnée à $T = 205$ K.

de T_t). La proportion δ a été mesurée pour plusieurs temps de recuits croissants. Afin d'éliminer les effets possibles de "mémoire" (au moins en partie), l'échantillon a été maintenu à 300 K pendant quinze minutes entre chaque expérience. La courbe de la figure 6.16 montre que l'échantillon doit être laissé deux heures à 205 K pour que la totalité du mélange transite de la phase I' à la phase II. Dans le cas du mélange de concentration $x = 0.1$, après un recuit à 205 K d'une heure, la proportion δ est toujours égale à 0, ce qui indique une grande stabilité de la phase I'.

Pour les valeurs de x comprises entre 0.4 et 0.5, quelques minutes de recuit à 205 K suffisent pour que la totalité de l'échantillon effectue la transition phase I' \rightarrow phase II.

Enfin pour les mélanges de concentration x telle que $0.6 \leq x \leq 0.7$ quelques dizaines de secondes de recuit permettent la transition précédente.

L'ensemble de ces résultats est compatible avec ceux relatifs au réchauffement des différents mélanges après une trempe rapide (paragraphe 6.2.2) et le caractère lent de la cinétique de transition phase I' \rightarrow phase II peut permettre des mesures de paramètre du cristal ou d'intensité des réflexions X dans la phase I'.

6.3. INFLUENCE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU TRAITEMENT THERMIQUE.

6.3.1. Etude en fonction de la vitesse de trempe.

Dans le paragraphe 6.2.2., la vitesse de trempe a toujours été égale à 160 K/mn et les échantillons présentant une phase vitreuse sont refroidis de 300 K à leur température de transition vitreuse en moins d'une minute. Une étude systématique a été entreprise pour déterminer les vitesses de trempe minimales nécessaires pour "vitrifier" les échantillons (toujours sous forme de poudre). Celles-ci sont obtenues de la manière suivante : le mélange est d'abord trempé de 300 K à 100 K à une vitesse de refroidissement programmée puis l'on mesure au réchauffement à 40 K/min, les aires des pics de "recristallisation" et de transition plastique ; le rapport de ces aires représente

la proportion α de produit qui a transité vers la phase vitreuse ; quand ce rapport est égal à 1 ou quand le thermogramme ne présente ni "recristallisation", ni transition plastique, on admet que la totalité de l'échantillon a été vitrifiée. Si le rapport des aires est inférieur à 1, la vitesse de trempe utilisée ne "vitrifie" que partiellement le mélange. Enfin si la transition plastique n'est pas précédée par la "recristallisation", la vitesse de refroidissement considérée ne permet pas d'atteindre l'état vitreux. Le pourcentage $\delta = 1 - \alpha$ de matière transitant de la phase I à la phase II en fonction de la vitesse de trempe est illustré à l'aide des figures 6.17, 6.18 et 6.19 respectivement pour les concentrations $x = 0$ [21], $x = 0.4$ et $x = 0.5$.

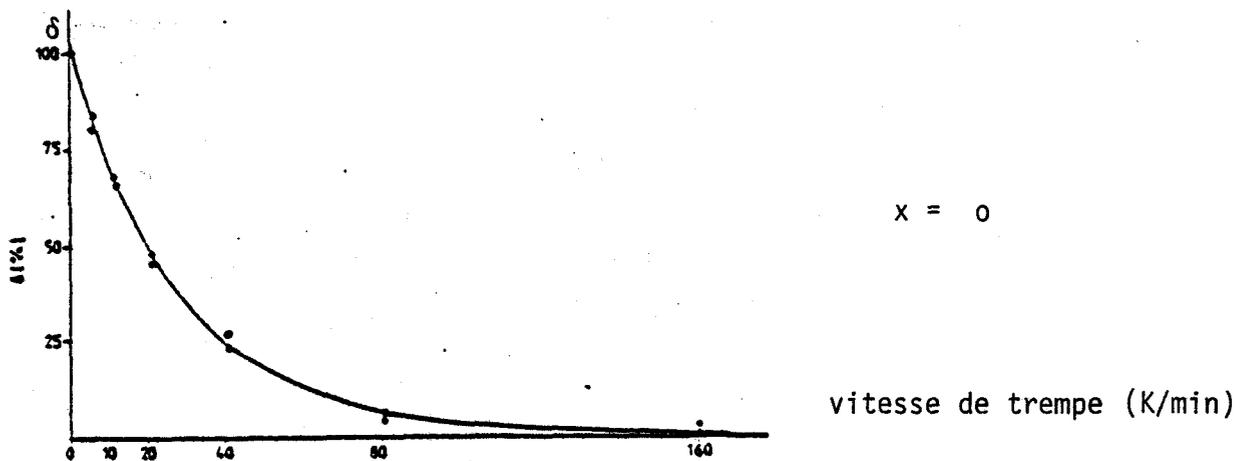
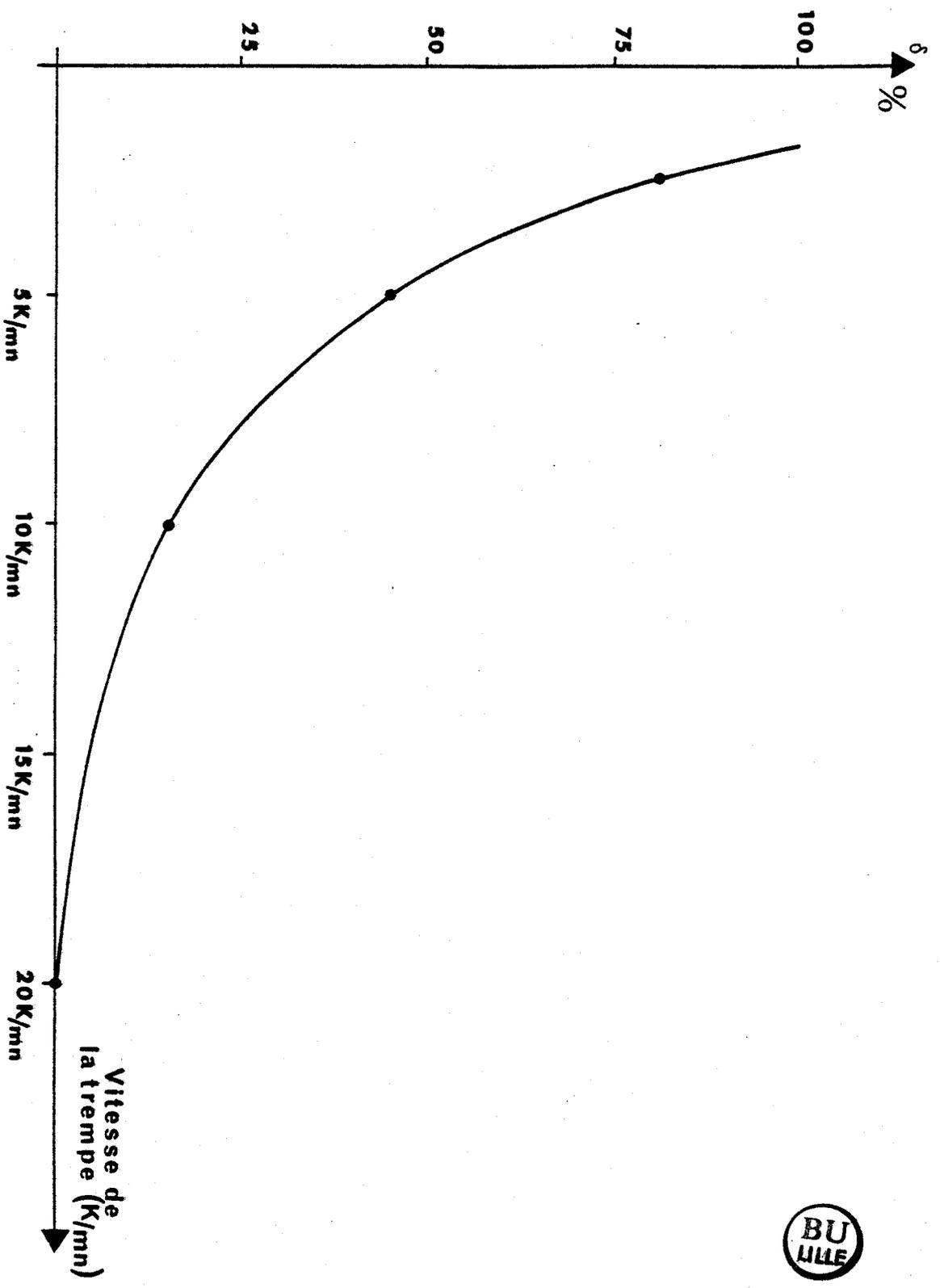


Figure 6.17.

L'étude concernant le CN-Adm a été reprise. Nous avons déterminé une vitesse de trempe minimale V_1 de 80K/min pour vitrifier la totalité de l'échantillon. L'écart existant entre la vitesse minimale lue sur la figure 6.17 (160K/min) et celle que nous avons trouvée est peut être dû à la différence de pureté des échantillons utilisés. Nous avons en outre déterminé la vitesse de refroidissement maximale pour laquelle le produit transite entièrement de la phase plastique à la phase basse température II : $V_2 = 125$ K/min.

Si on compare les valeurs des vitesses de refroidissement V_1 et V_2 obtenues sur les figures précédentes, on remarque que la différence $V_1 - V_2$ varie en fonction de la concentration :



x = 0.4 Pourcentage de produit transitant de la phase I vers la phase II en fonction de la vitesse de trempe.

Figure 6.18.



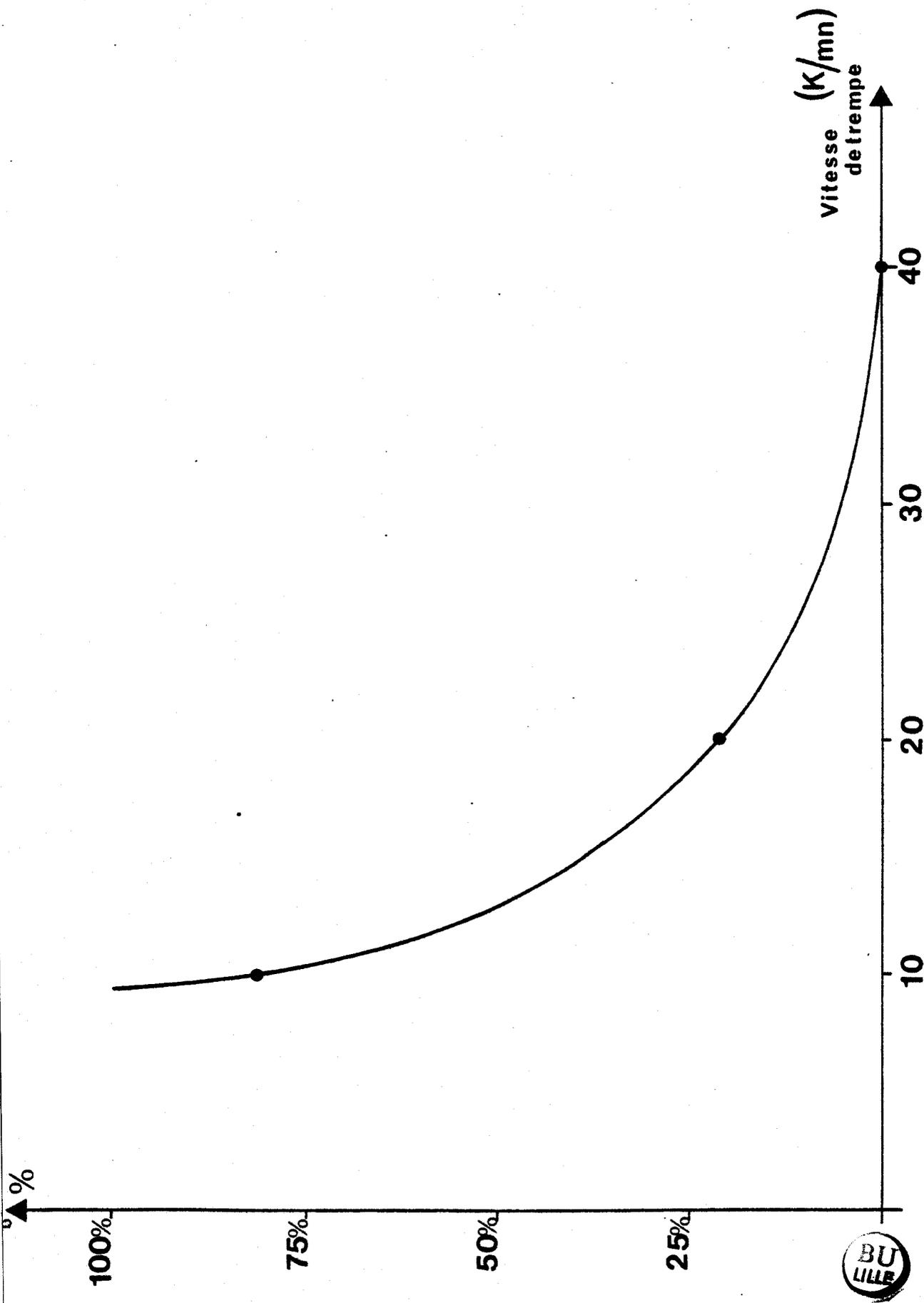


Figure 6.19.

$x = 0.5$: pourcentage de produit transitant de la phase I vers la phase II en fonction de la vitesse de trempe.

$$V_1 - V_2 = 78 \text{ K/min pour } x = 0$$

$$V_1 - V_2 = 18 \text{ K/min pour } x = 0.4$$

et $V_1 - V_2 = 35 \text{ K/min pour } x = 0.5$

Pour les concentrations comprises entre $x = 0.05$ et $x = 0.3$, nous n'avons pas pu obtenir la vitesse de refroidissement V_2 pour laquelle les échantillons transitent complètement dans la phase basse température ; nous pouvons dire toutefois que cette vitesse doit être inférieure à 1.25 K/min.

Les valeurs de V_1 et V_2 sont représentées en fonction de la concentration sur la figure 6.20. Les courbes tracées illustrent le fait qu'il est impossible de vitrifier les mélanges de concentration $x \geq 0.75$ avec les vitesses de refroidissement du calorimètre. La forme asymptotique des courbes montre que l'on pourrait peut être tremper un échantillon de concentration $x = 0.75$ en trempant d'une manière plus énergique ; par contre, pour de plus fortes concentrations en Cl-Adm, l'état vitreux doit être probablement impossible à atteindre.

Pour $x \geq 0.75$, les mélanges transitent de leur phase plastique à leur phase basse température pendant le refroidissement. Les températures de transition plastique au réchauffement sont très proches de celles du Cl-Adm ; par contre elles diffèrent entre elles sur les enregistrements effectués durant les descentes en température. Des retards à la transition sont mesurés en refroidissant à 40K/min ces mélanges, ce qui n'est pas le cas pour le chloro-adamantane. Ces retards varient de 10 K pour $x = 0.75$ à 5K pour $x = 0.85$.

Dans le cas des verres courants, la température de transition vitreuse évolue avec l'histoire thermique de l'échantillon et en particulier avec la vitesse de refroidissement.

Ce phénomène qui est le reflet de la non stabilité des verres au sens de la thermodynamique, n'a pas été observé durant nos expériences.

Dans le cas des mélanges $x = 0.4$ et $x = 0.5$, après une trempe de 300 K à 90 K, le pourcentage de produit passant au réchauffement, de la phase

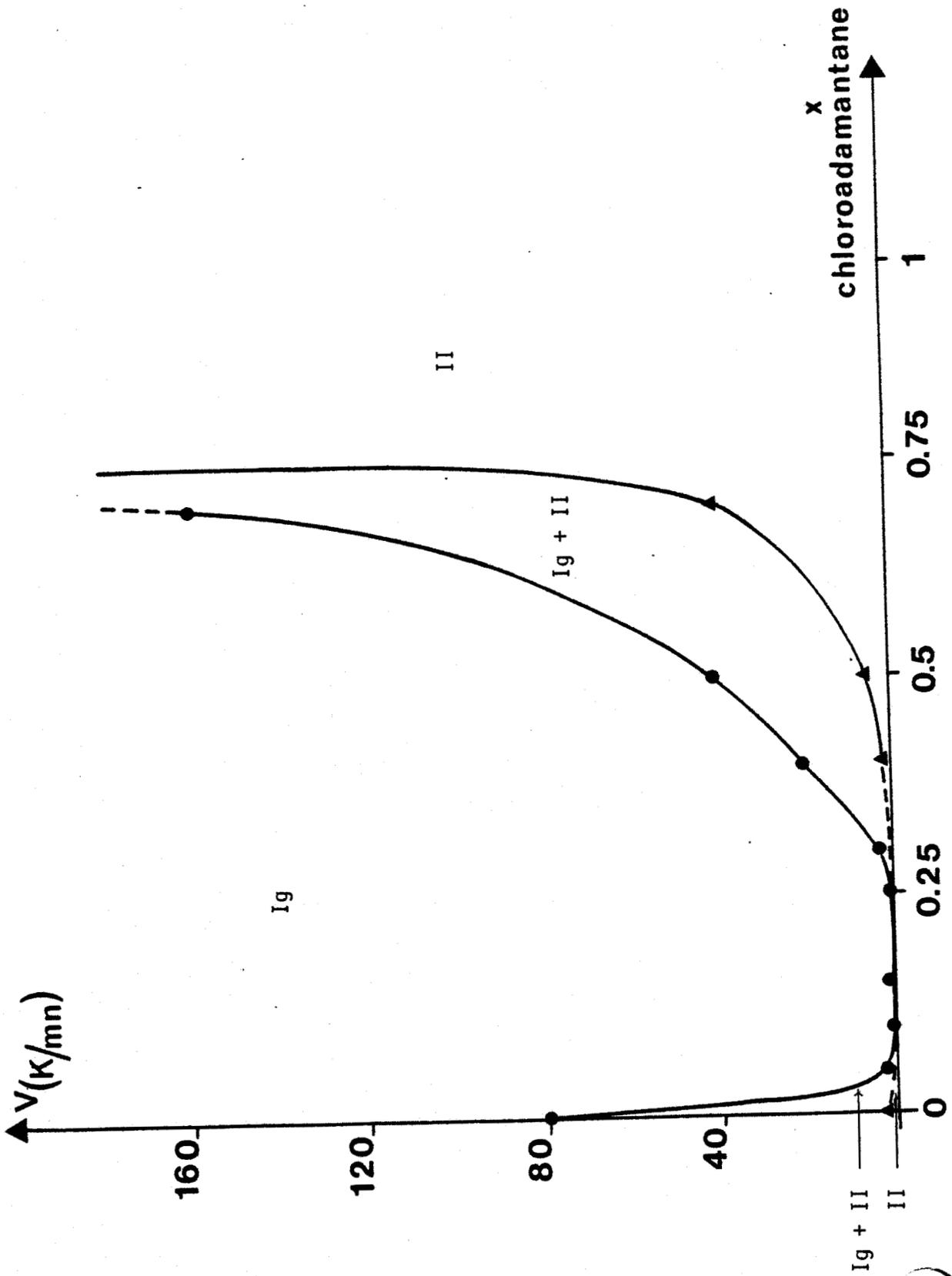


Figure 6.20.

- Vitesse de trempe minimale pour que tout le mélange devienne vitreux
- ▲ Vitesse de trempe maximale pour que tout le mélange passe dans la phase II.

métastable I' à la phase II, dépend de la vitesse de refroidissement : plus celle-ci diminue, plus la recristallisation est aisée. Ces observations n'ont pas été quantifiées car il existe une corrélation entre ce phénomène et les effets de "mémoire" liés à l'histoire des échantillons.

6.3.2. Influence du temps de recuit en dessous de T_g .

Les mesures des enthalpies de surchauffe ont été effectuées après avoir procédé de la manière suivante :

- l'échantillon est trempé (vitesse de refroidissement 160K/mn) à partir de 300 K jusqu'à 100 K.
- il est réchauffé à 20K/min jusqu'à la température de recuit T où on le laisse un temps t .
- la température est ensuite abaissée rapidement à 100 K avant d'enregistrer le thermogramme de l'échantillon pendant la remontée en température de 100 K à 300 K.

La vitesse de réchauffement a toujours été fixée à 40 K/mn et la sensibilité utilisée était de 2 à 5 mcal s^{-1} afin de bien mettre en évidence les phénomènes liés au recuit.

L'influence du temps de recuit a été étudiée pour les concentrations suivantes : $x = 0.1$, $x = 0.25$ et $x = 0.50$.

Les thermogrammes obtenus en fonction du temps de recuit pour chaque concentration sont de la forme illustrée par la figure 6.21 relative à $x = 0.1$.

L'aire du pic qui correspond à l'enthalpie de surchauffe est de plus en plus importante à mesure que le temps de recuit augmente.

Les conditions de recuit pour les différentes concentrations sont regroupées dans le tableau 6.2.

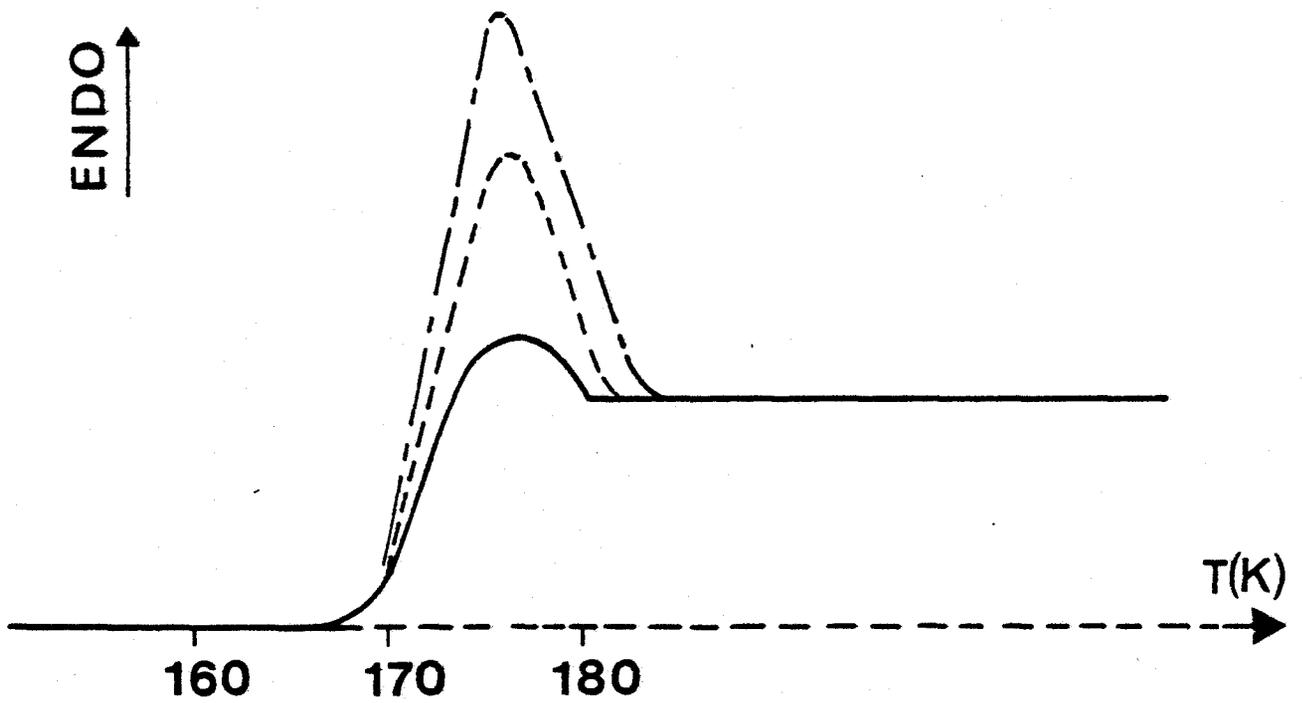


Figure 6.21.

$x = 0.1$: surface du cusp en fonction du temps de recuit à $T = 165$ K.

$t = 30$ min : trait mixte

$t = 15$ min : trait pointillé

pas de recuit : trait plein



x	T _{recuit} (K)	Tg-Trecuit(K)
0.1	165	4
0.25	160	3.5
0.50	150	4

Tableau 6.2.

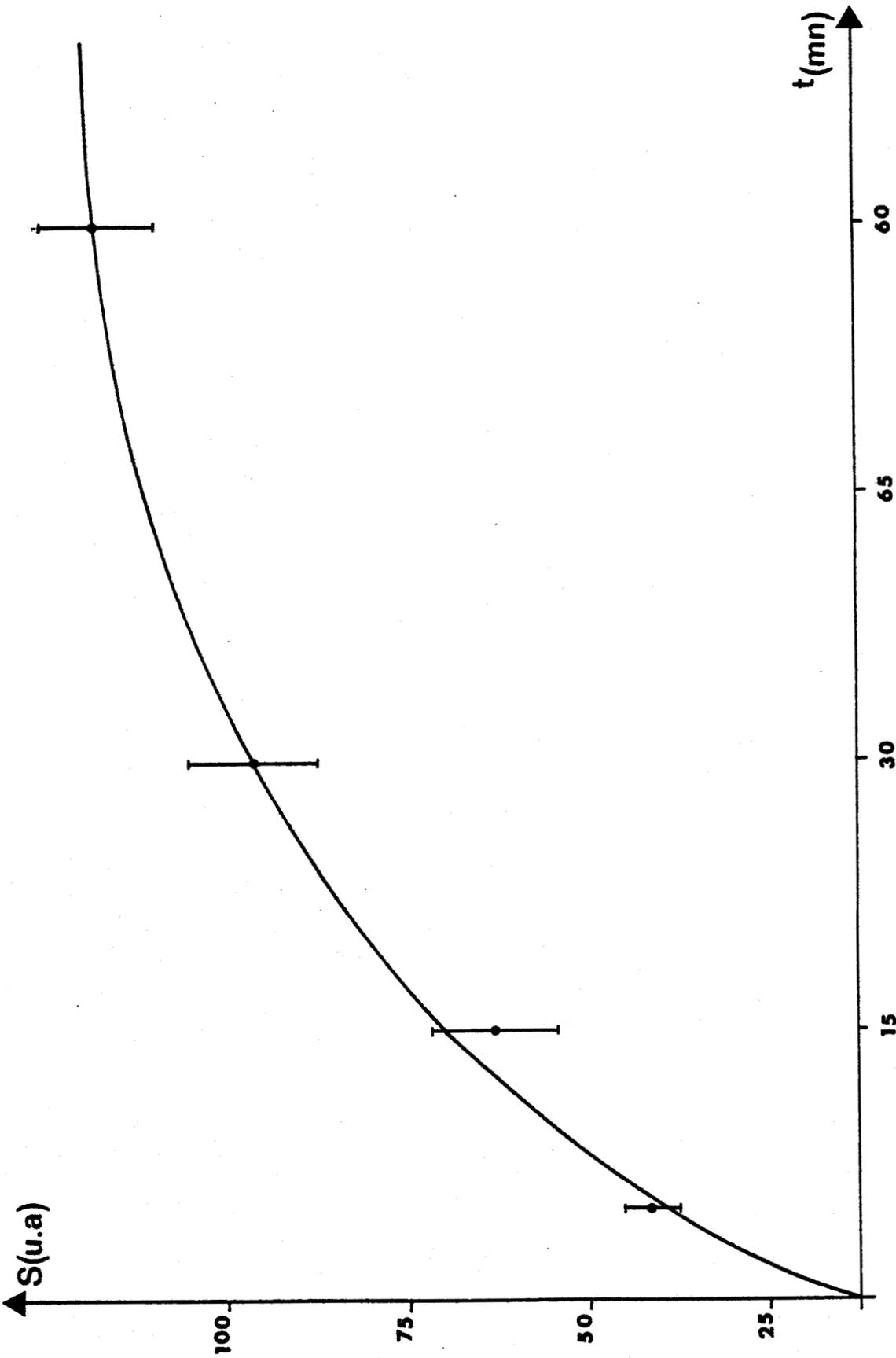
Influence du temps de recuit : conditions expérimentales

Les aires correspondant aux enthalpies de surchauffe ont été relevées en fonction du temps de recuit sur les figures 6.22 a, b et c pour respectivement les concentrations $x = 0.1$, $x = 0.25$ et $x = 0.50$. A partir de ces résultats nous avons essayé de trouver une loi phénoménologique reliant les enthalpies de surchauffe et les temps de recuit.

De manière analogue aux polymères (comme le chlorure de polyvinyle) [53], il existe une relation linéaire entre le logarithme de l'enthalpie de surchauffe et le logarithme du temps de recuit dans le cas des mélanges CN-Adm_(1-x) Cl-Adm_x : les courbes caractéristiques de cette loi sont représentées sur les figures 6.23 a, b et c. Pour les trois mélanges $x = 0.1$, $x = 0.25$ et $x = 0.50$, la loi phénoménologique ($\ln \Delta H_s = a \ln t + b$) est bien vérifiée dans les conditions présentées dans le tableau 6.2. A titre indicatif les valeurs de a et b sont données dans le tableau 6.3.

x	a	b
0.1	0.47	3.97
0.25	0.42	2.48
0.50	0.51	2.14

Tableau 6.3.



$x = 0.1$

Figure 6.22. a.

recuit à $T = 165$ K : influence du temps de recuit (t) sur la surface du cusp

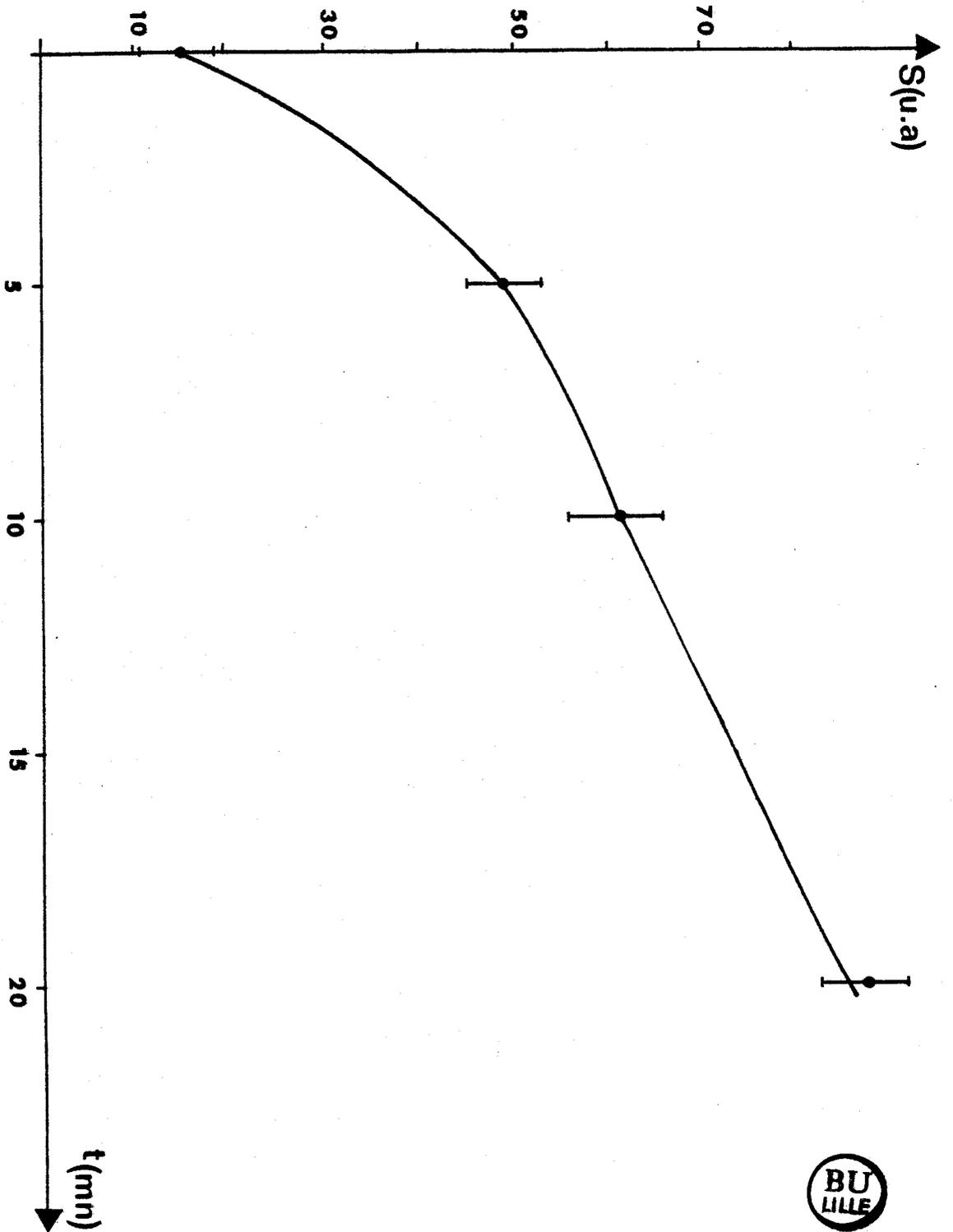
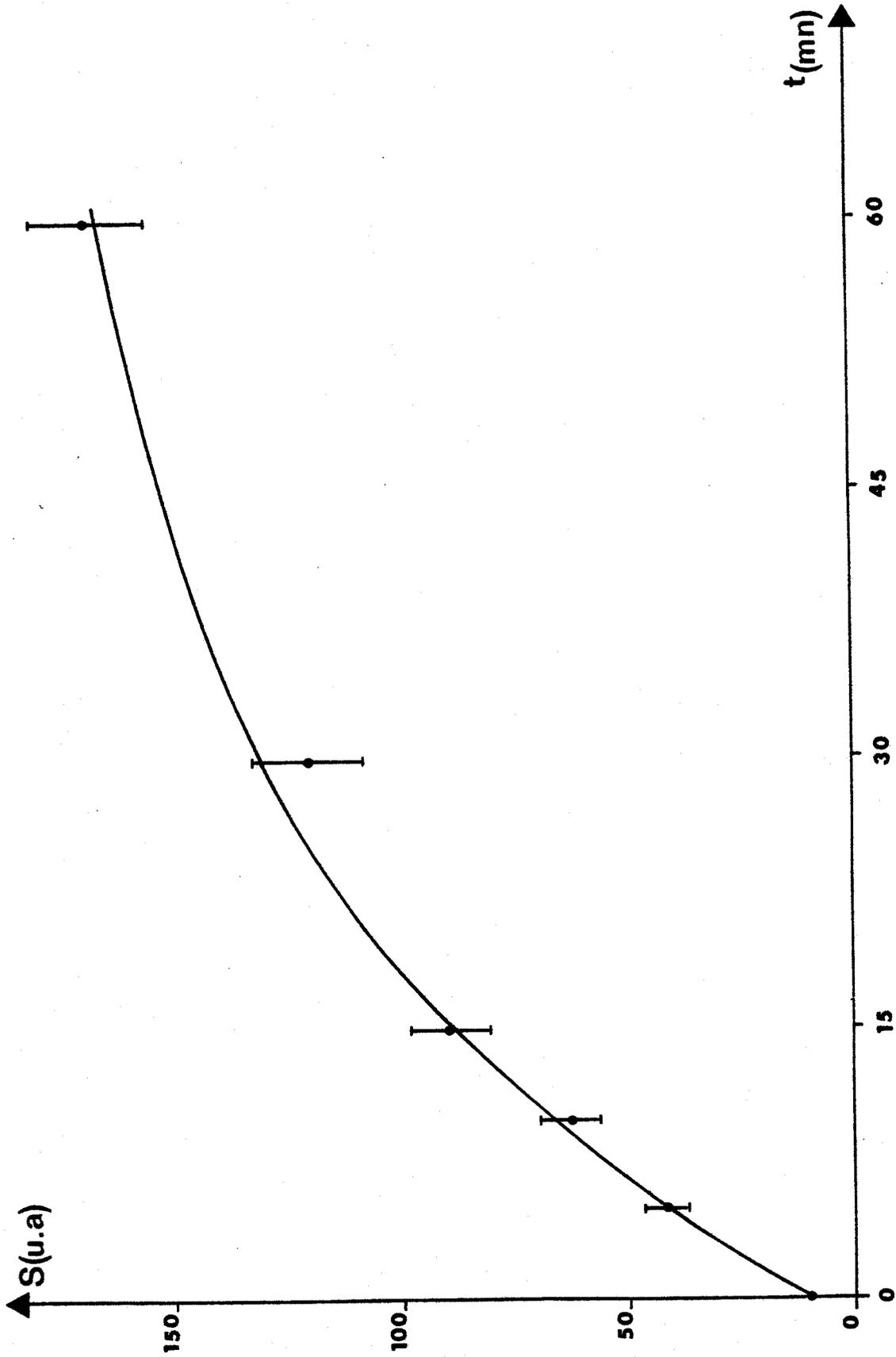


Figure 6.22. b.

$x = 0.25$

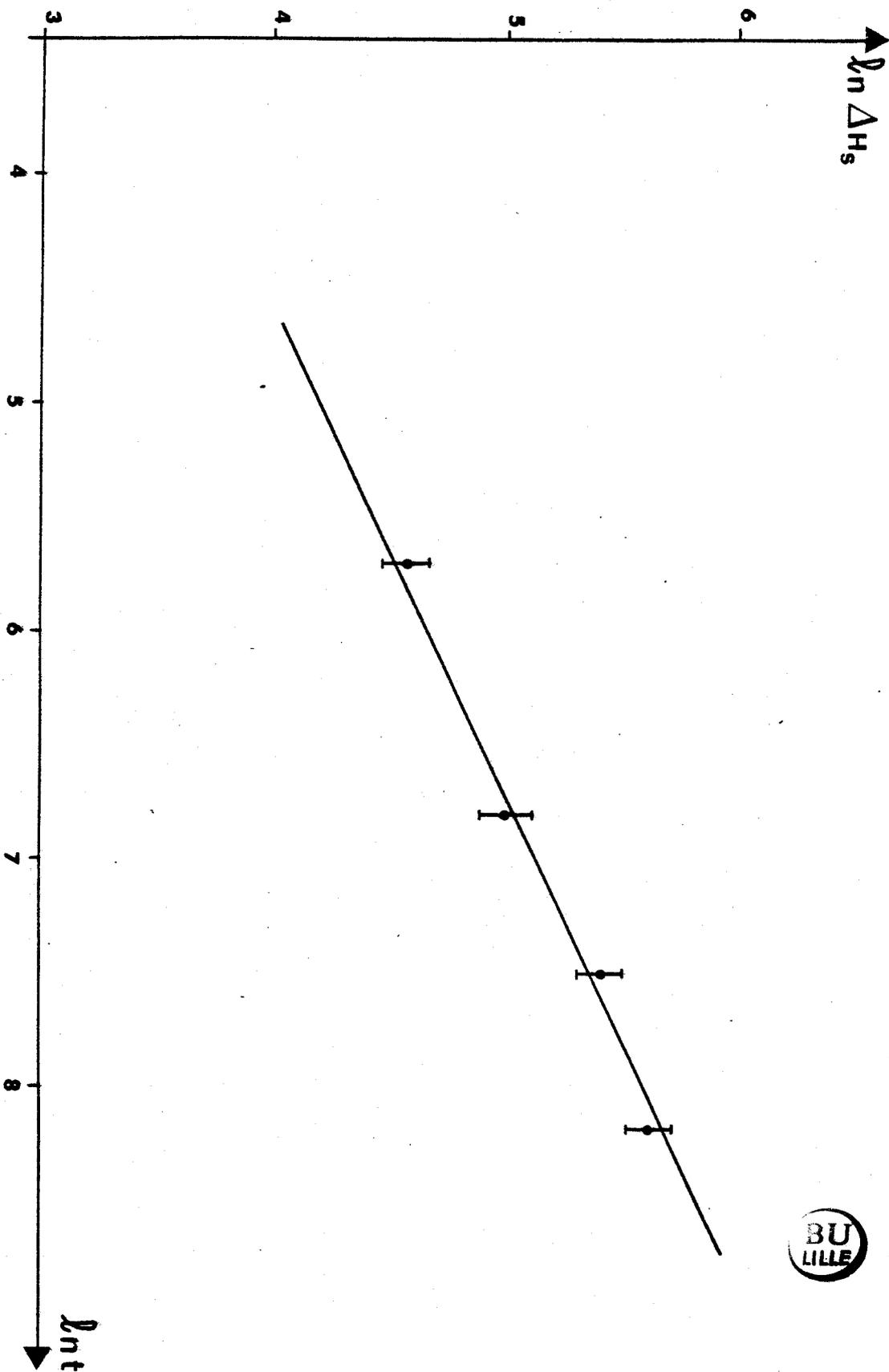
recuit à $T = 160$ K : influence du temps de recuit (t) sur la surface du cusp.



$\alpha = 0.5$
UNIVERSITÉ
LILLE

Figure 6.22. c.

recuit à $T = 150$ K : influence du temps de recuit (t) sur la surface du cusp.



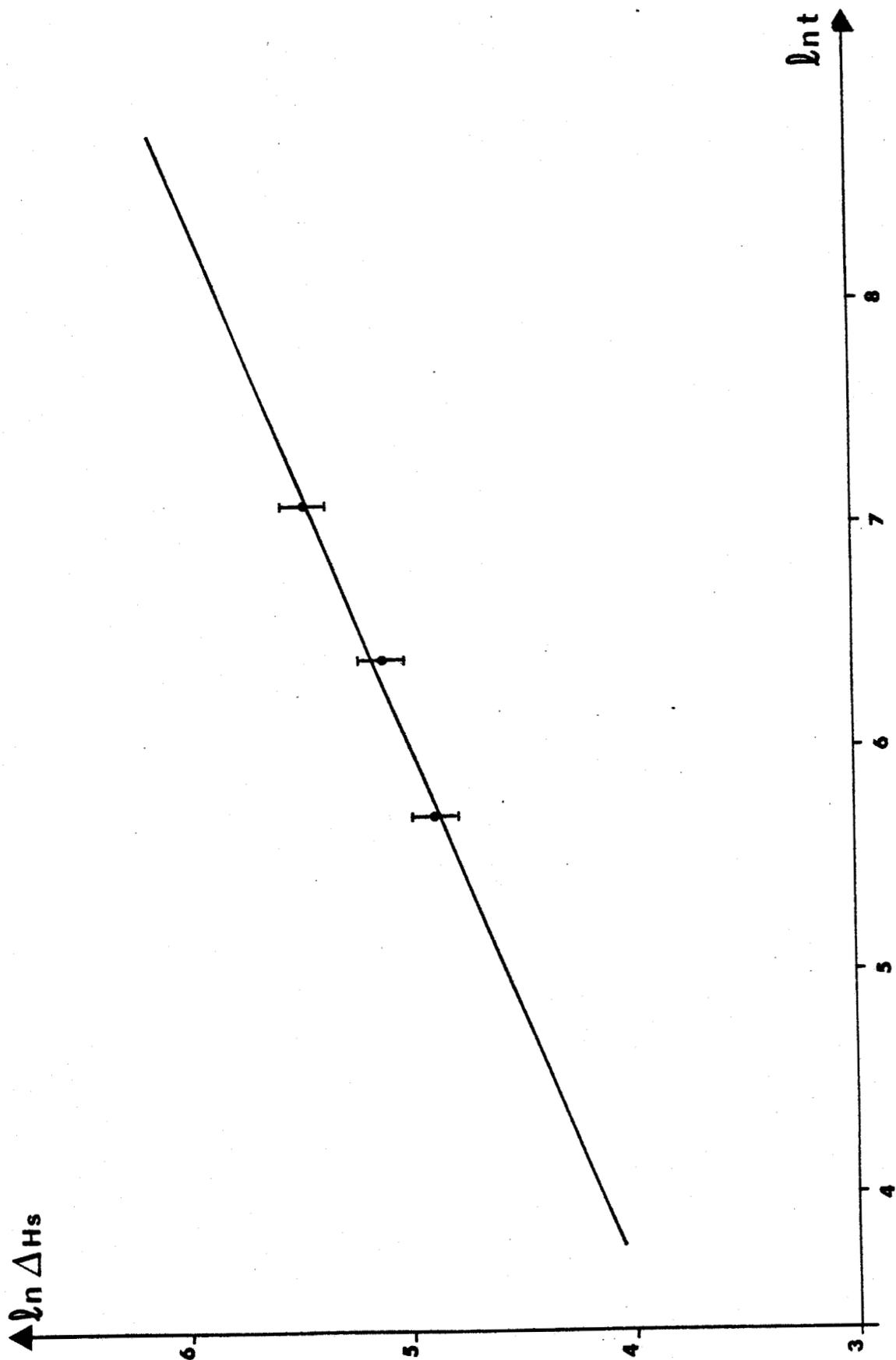
$x = 0.1$

recuit à $T = 165 \text{ K}$

Figure 6.23. a.

$$\ln \Delta H_s = 6(\ln t)$$



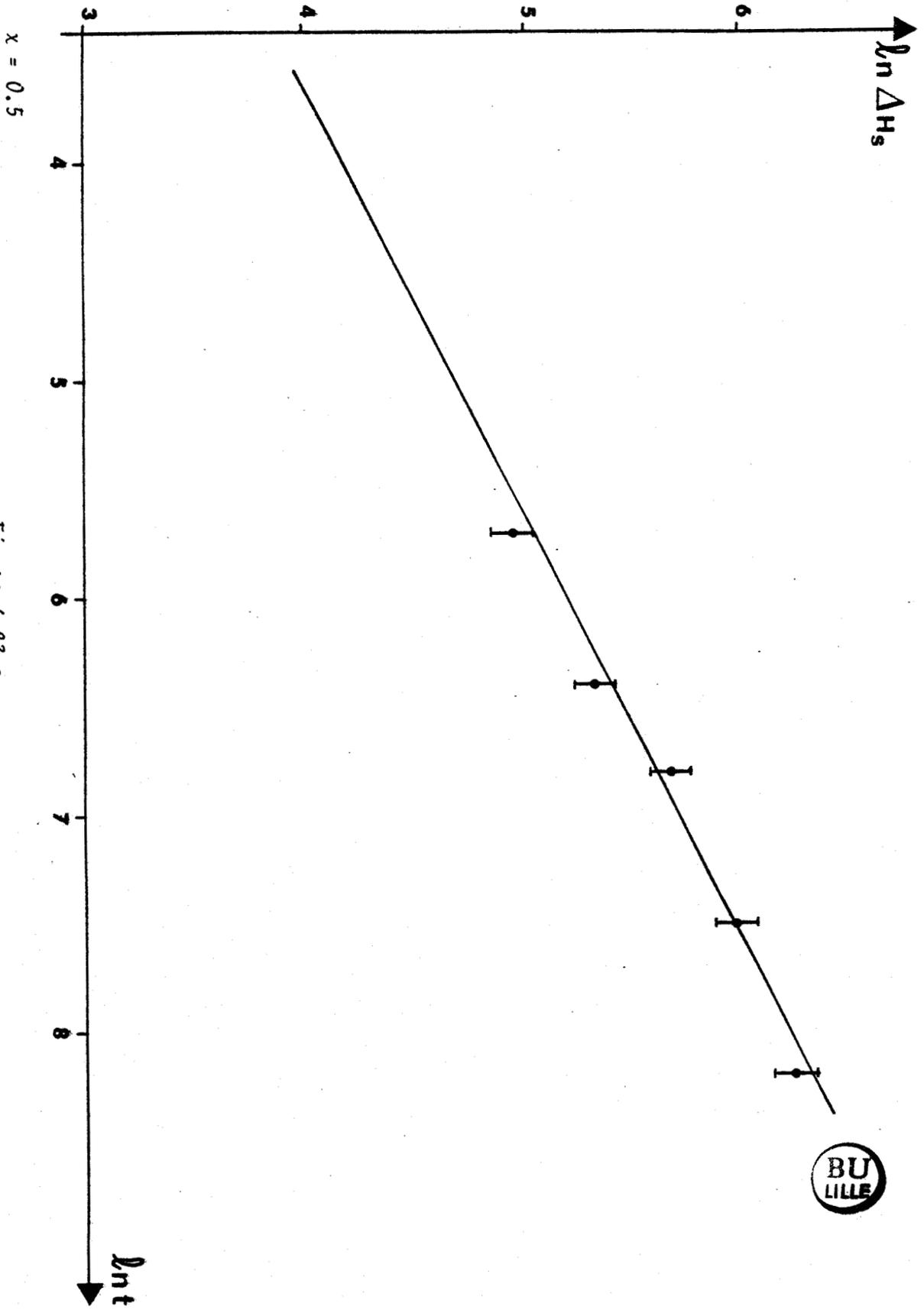


$x = 0.25$

Figure 6.23.b.

recuit à $T = 160 \text{ K}$ $\ln \Delta H_s = f(\ln t)$.





$x = 0.5$

recuit à $T = 150$ K

Figure 6.23.c.

$$\ln \Delta H_s = \delta(\ln t)$$



Les valeurs de a et b sont du même ordre de grandeur et compte tenu de l'incertitude sur les valeurs des enthalpies de surchauffe, on ne peut pas trouver de relation entre les paramètres a et b et la concentration x en Cl-Adm des mélanges.

Les valeurs des enthalpies de surchauffe sont comprises entre 0.33 et 0.55 cal/g mais les conditions de recuit ont varié légèrement en fonction de la concentration, on ne peut donc pas mettre en évidence de loi phénoménologique relative aux concentrations et aux enthalpies de surchauffe. Celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le cas de polymères [53] ; les échelles des temps de recuit ne sont toutefois pas dans les mêmes rapports : 5 à 60 mn pour les mélanges en phase vitreuse, plusieurs heures pour la phase vitreuse du chlorure de polyvinyle.

L'enthalpie d'un verre est d'autant plus petite à une température déterminée T , inférieure à T_g que le verre a été recuit plus longtemps au-dessous de T_g . La diminution dans le temps de l'enthalpie pour $T < T_g$ ou relaxation d'enthalpie semble être un phénomène dont la cinétique est plus rapide dans le cas des mélanges de cristaux plastiques vitrifiés que dans le cas du chlorure de polyvinyle ; les enthalpies de surchauffe sont en effet proportionnelles aux relaxations d'enthalpie.

Une étude du comportement de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit t a été effectuée. Les résultats sont contradictoires puisque pour $x = 0.1$ et $x = 0.25$, T_g est constant quelque soit le temps t alors que pour $x = 0.5$, T_g varie en fonction de t suivant la courbe de la figure 6.24. Pour cette concentration, T_g augmente avec le temps de recuit. Les variations de comportement entre les concentrations étudiées sont peut-être liées à leur différence de stabilité dans la phase vitreuse.

6.3.3. Influence de la température de recuit.

L'étude de l'influence de la température de recuit T sur l'enthalpie de surchauffe a été effectuée dans le cas du mélange $x = 0.1$. Pour toutes les températures de recuit considérées, le temps de recuit a été fixé à 30 minutes.

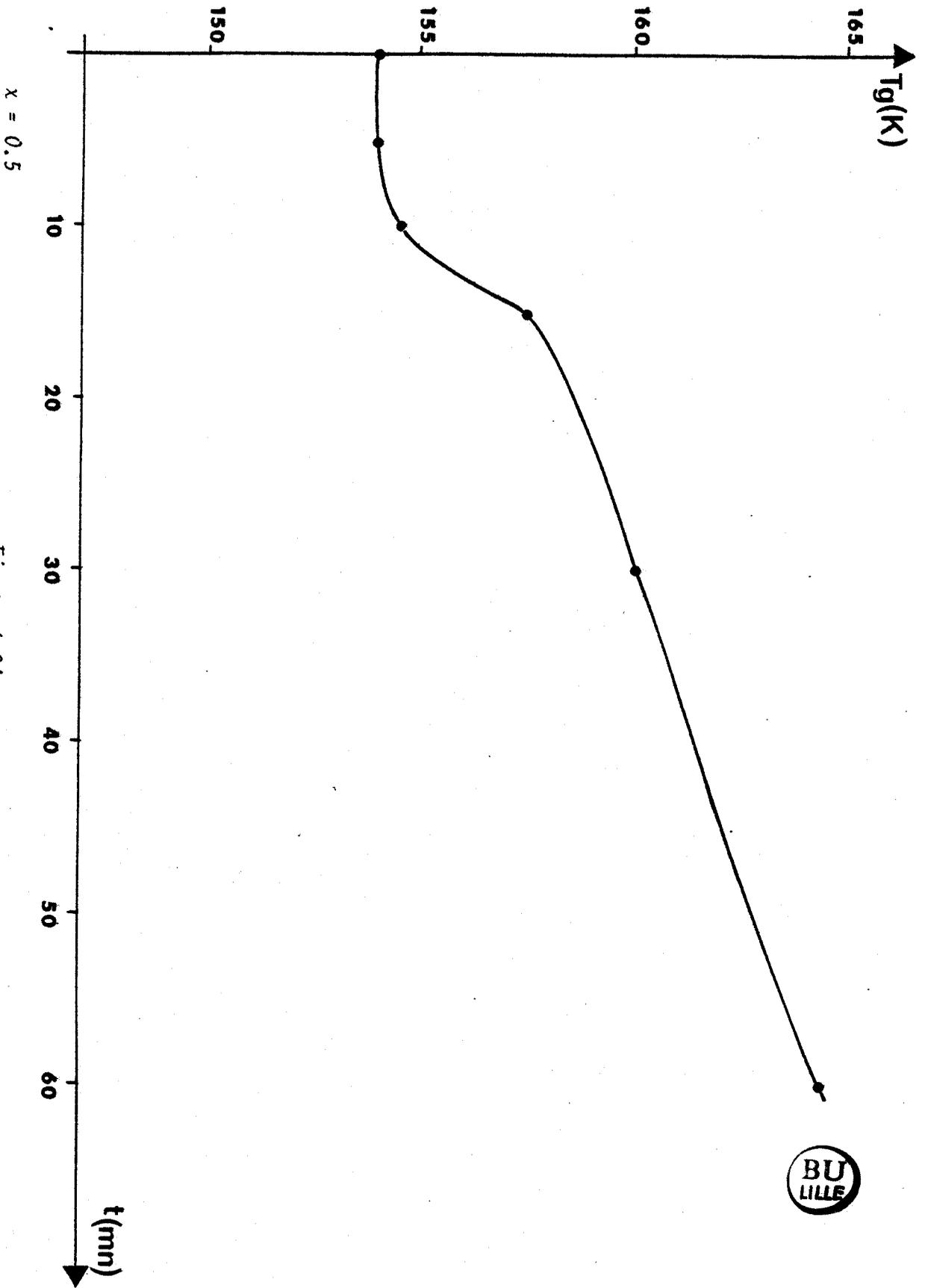


Figure 6.24.

recuit à 150 K : variation de T_g en fonction du temps de recuit.



La figure 6.25 illustre cette étude. Pour des différences $(T_g - T)$ supérieures ou égales à 20 K, le recuit n'exerce aucune influence sur la relaxation d'enthalpie ; par contre plus $(T_g - T)$ se rapproche de 0, plus l'aire de l'enthalpie de surchauffe devient importante. Le temps de relaxation diminue avec l'augmentation de T et le changement d'état lié à la diffusion des lacunes hors du matériau est donc beaucoup plus important.

Des résultats peu courants ont été relevés concernant les températures de transition vitreuse.

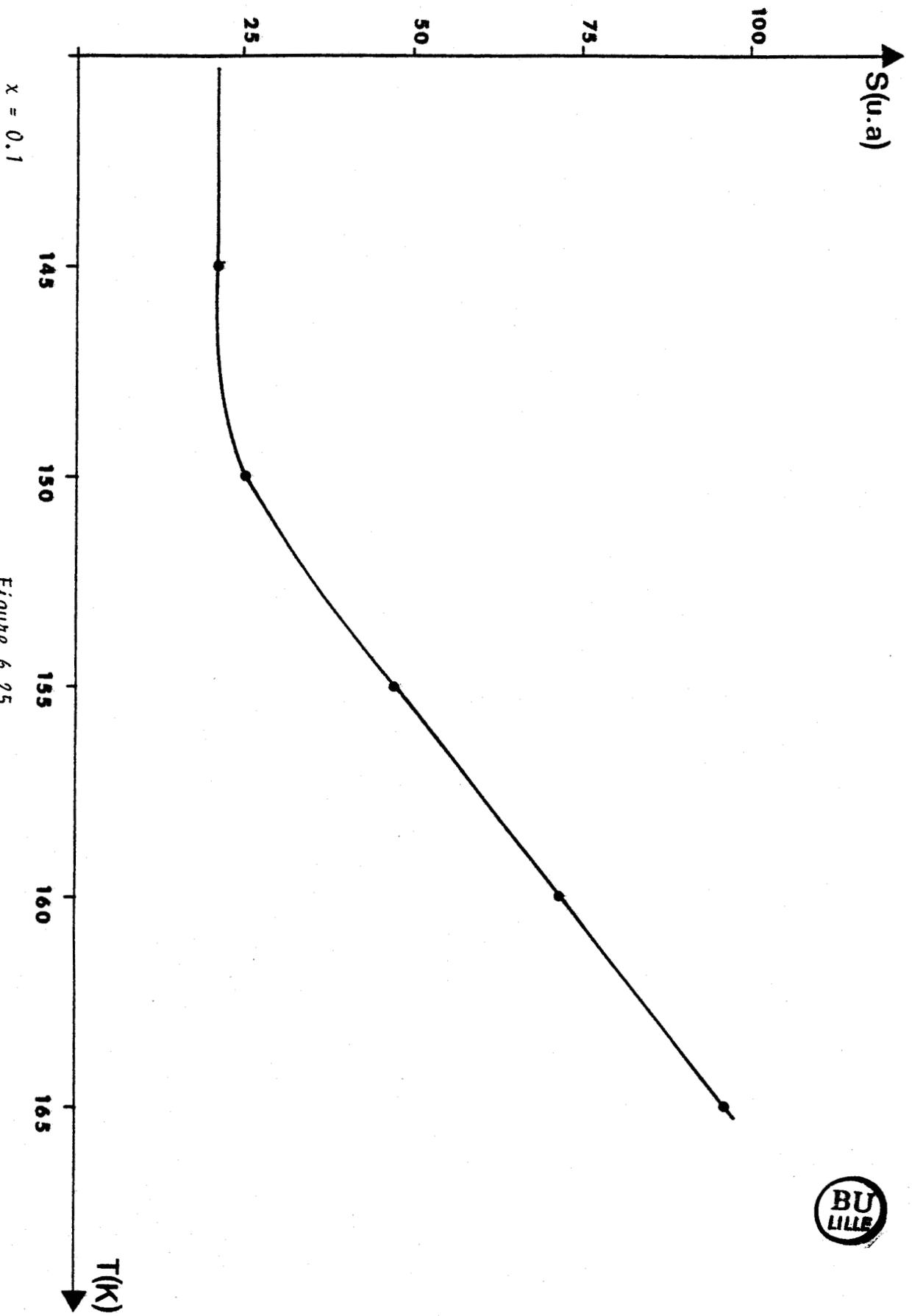
Il semble qu'après un recuit à une température T inférieure de 15 K à la température de transition vitreuse T_{g1} mesurée lors d'une expérience sans recuit, la nouvelle température de transition de verre T_{g2} soit abaissée. La figure 6.26 illustre ces résultats dont l'interprétation n'est encore pas possible.

6.4. CONCLUSION.

Les études thermodynamiques entreprises sur les mélanges $CN-Adm_{(1-x)} - C\alpha-Adm_x$, ont permis d'émettre certaines hypothèses concernant leurs différentes phases. L'homogénéité des phases liquide, plastique et vitreuse semble acquise, mais la caractérisation de ou des phases de basse température reste à préciser. De nombreux résultats relatifs à la transition vitreuse ont été mis en évidence, en particulier ceux relatifs aux traitements thermiques des échantillons.

Ces études montrent que les mélanges $CN-Adm_{(1-x)} - C\alpha-Adm_x$ peuvent permettre une meilleure compréhension des cristaux vitreux et d'une manière plus générale des matériaux présentant des phases vitreuses. Les mélanges de faible concentration en $C\alpha-Adm$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) possèdent en effet un ensemble de propriétés intéressantes et peu courantes :

- l'état vitreux peut être obtenu en utilisant des vitesses de trempe très faibles (2.5 K/min pour $x = 0.1$) ; on peut ainsi utiliser des cryostats dont les vitesses de refroidissement sont faibles.

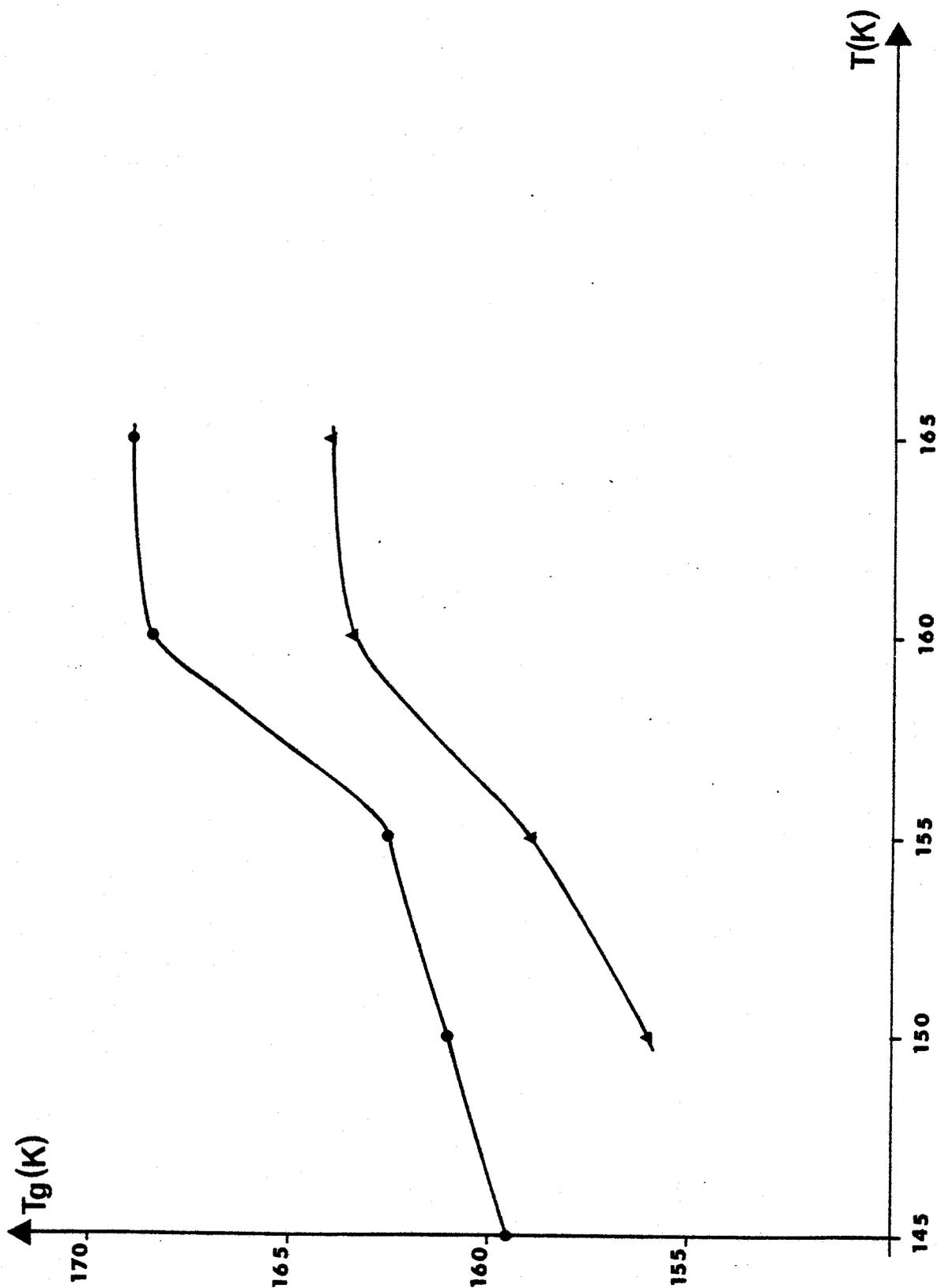


$x = 0.1$

temps de recuit $t = 30$ mn : influence de la température de recuit (T) sur la surface du cusp.

Figure 6.25.





x = 0.25
x = 0.1



Figure 6.26.

Variation de T_g en fonction de la température de recuit (T) $t_{recuit} = 30$ min pour $x = 0.1$ et 5 min pour $x = 0.5$.

- la transition de la phase métastable I' à la phase basse température et la "recristallisation" sont difficiles à obtenir. On peut effectuer ainsi très facilement des études sur les phases métastables. Les mélanges de faible concentration en α -Adm ont des comportements qui se rapprochent de ceux du cyclooctanol [54] et du 1,2 difluoro-tétrachloroéthane $(CF_2Cl_2)_2$ [55]. Pour ces composés, les transitions vers des phases autres que I, I' et Ig sont toutes empêchées cinétiquement et l'étude de la séquence I - I' - Ig peut être réalisée aussi bien au refroidissement qu'au réchauffement.

- Les températures de transition vitreuse sont accessibles à l'aide d'un système réfrigérant à l'azote liquide, on peut ainsi étudier les phases vitreuses sur une plage de température importante (de 100 K à 150 K - 170 K). Dans le cas de $(CF_2Cl_2)_2$, cette étude est beaucoup plus difficile puisque $T_g = 90$ K [55].

- Les températures de fusion des mélanges sont beaucoup plus hautes que celles de composés comme le cyclohexanol ($T_m = 293.8$ K) [2], le cyclooctanol ($T_m = 283.8$ K) [54] ou le $(CF_2Cl_2)_2$ ($T_m = 297.9$ K) [55]. L'étude des phases plastiques des mélanges peut être entreprise à la température ambiante (293 K) ; des analyses en diffraction X ont d'ailleurs été réalisées sur des monocristaux de différentes concentrations afin de déterminer les variations de paramètre, les positions d'équilibre des molécules dans le réseau cristallin et l'agitation thermique de celles-ci.

PARTIE C

ETUDES STRUCTURALES DES MELANGES

CN-ADM - CL-ADM

CHAPITRE 7

CHAPITRE 7 : ETUDES STRUCTURALES DES MELANGES CN-Adm_(1-x) Cl-Adm_x.

- 7.1. Fabrication des monocristaux de mélanges cyanoadamantane - chloroadamantane.
- 7.2. Conditions expérimentales.
- 7.3. Etude de la dilatation.
 - 7.3.1. Variation du paramètre de la maille dans les phases plastique et vitreuse en fonction de la concentration.
 - 7.3.2. Variation des volumes en fonction de la température - coefficients de dilatation.
- 7.4. Affinement des structures.
 - 7.4.1. Modèle de densité électronique cylindrique avec une molécule moyenne.
 - 7.4.2. Modèle de densité électronique cylindrique avec deux molécules.
 - 7.4.3. Etude comparative de l'agitation thermique.
 - 7.4.4. Résultats complémentaires.

7.1. FABRICATION DES MONOCRISTAUX DE MELANGES CYANOADAMANTANE - CHLOROADA- MANTANE.

Les monocristaux utilisés ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de mélange (dont les proportions sont choisies) dans le méthanol. Le benzène et l'éthanol ont été aussi envisagés comme solvants, mais la solubilité trop importante des deux composants du mélange dans le benzène et la faible solubilité du cyanoadamantane dans l'éthanol nous ont orientés vers l'utilisation du méthanol. (La solubilité du cyanoadamantane est de 5g/cm^3 de méthanol à 293 K). Les cristaux mixtes obtenus étaient de forme bipyramidale et leur taille n'a pas excédé $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Les différentes compositions des cristaux ont été testées par chromatographie en phase gazeuse ; cette technique permet en effet de travailler sur des petites quantités mais elle a le désavantage de détruire le cristal ce qui nous a obligé à tester parfois d'autres échantillons que le cristal étudié (mais de même provenance).

Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux pour des concentrations en chloroadamantane supérieures à 60 %. Seuls subsistent des amas polycristallins après évaporation du méthanol.

Des essais de cristallisation à basse température ($T = 253 \text{ K}$) ont été entrepris par la méthode précédente pour des concentrations de 10 à 20 % en chloroadamantane. Les cristaux ainsi réalisés ont toujours été du type de la phase I ce qui peut s'expliquer aisément à l'aide du diagramme de phase.

7.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les intensités intégrées ont été obtenues par balayage $\theta - 2\theta$ sur le diffractomètre PW 1100 (voir chapitre 1). Le tableau 7.1 donne les caractéristiques de chaque enregistrement effectué : température, vitesse de scan, largeur de scan et angle θ limite ; nous avons indiqué également le nombre de raies enregistrées, le nombre de raies non équivalentes et le nombre de raies dites "observées" en fonction de la concentration x en chloroadamantane.

Nous avons enregistré pour chaque expérience le profil de plusieurs réflexions et nous avons mesuré ainsi la largeur à mi-hauteur de diverses raies de Bragg (Tableau 7.2). Ces résultats montrent une faible mosaïcité des cristaux étudiés sauf pour $x = 0.60$. D'autre part, on remarque que les raies s'élargissent très faiblement (pour $x = 0.5$, le cristal a souffert du traitement thermique) lorsque les cristaux sont trempés à partir de la phase plastique vers la phase vitreuse I_g à $T = 100$ K. La qualité de ces cristaux est donc peu affectée par une trempe rapide obtenue en plaçant directement sur le cristal, le flux d'azote gazeux régulé à 100 K.

Un enregistrement d'une collection de données dans la phase vitreuse pour $x = 0.15$ n'a pas pu être effectué à cause de l'indisponibilité de la chambre basse température.



x	T (K)	SPE degré/s	SWD degré	REFLEXIONS MESUREES	REFLEXIONS NON EQUIVALENTES	REFLEXIONS AVEC F > 3 σ (F)	Θ MAXIMUM
0.15	295	0.020	1.40	417	72	42	26.20
0.25	295	0.008	1.50	1265	103	43	31.00
0.25	110	0.016	1.50	1201	148	77	36.50
0.40	295	0.016	1.30	670	141	31	36.50
0.40	110	0.016	1.20	674	149	69	36.50
0.50	295	0.020	1.20	568	80	40	29.00
0.50	251	0.024	1.20	279	93	46	29.00
0.50	110	0.024	1.40	345	115	68	32.50
0.60	295	0.010	1.40	277	209	69	42.00
0.60	110	0.010	1.40	404	200	95	42.00

Tableau 7.1.

x	T(K)	(H K L)	δ (degré)
0.15	295	(311)	0.140
0.15	295	(222)	0.140
0.25	295	(311)	0.160
0.25	110	(311)	0.165
0.40	295	(311)	0.140
0.40	295	(511)	0.150
0.40	110	(400)	0.165
0.50	295	(311)	0.140
0.50	110	(311)	0.200
0.60	295	(311)	0.150
0.60	295	(400)	0.230
0.60	110	(400)	0.265



Tableau 7.2.

δ = largeur à mi-hauteur des raies correspondantes

7.3. ETUDE DE LA DILATATION.

7.3.1. Variation du paramètre de la maille dans les phases plastique et vitreuse en fonction de la concentration.

a) Phase plastique.

Le paramètre de la maille cubique a été mesuré avant d'effectuer la collection de données à 295 K pour chaque cristal étudié. Les valeurs expérimentales des paramètres sont notées dans le tableau 7.3.

x	0	0.15	0.25	0.40	0.50	0.60	1
a (Å)	9.813 (10)	9.841 (10)	9.835 (10)	9.857 (10)	9.871 (10)	9.869 (10)	9.967 (10)

Tableau 7.3.

Variation du paramètre du réseau cubique (a) en fonction de la concentration à T = 295 K.

L'ensemble de ces résultats est représenté sur la figure 7.1.

La loi de Vegard [56] qui postule une dépendance linéaire entre le paramètre de la maille et la concentration, n'est pas vérifiée. Nous avons alors testé une relation tenant compte d'un terme du second degré :

$$a = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

Ce modèle a été affiné à l'aide des valeurs expérimentales précédentes avec $a_0 = 9.813$. L'affinement nous donne :

$$a_1 = 0.066$$

$$a_2 = 0.088$$

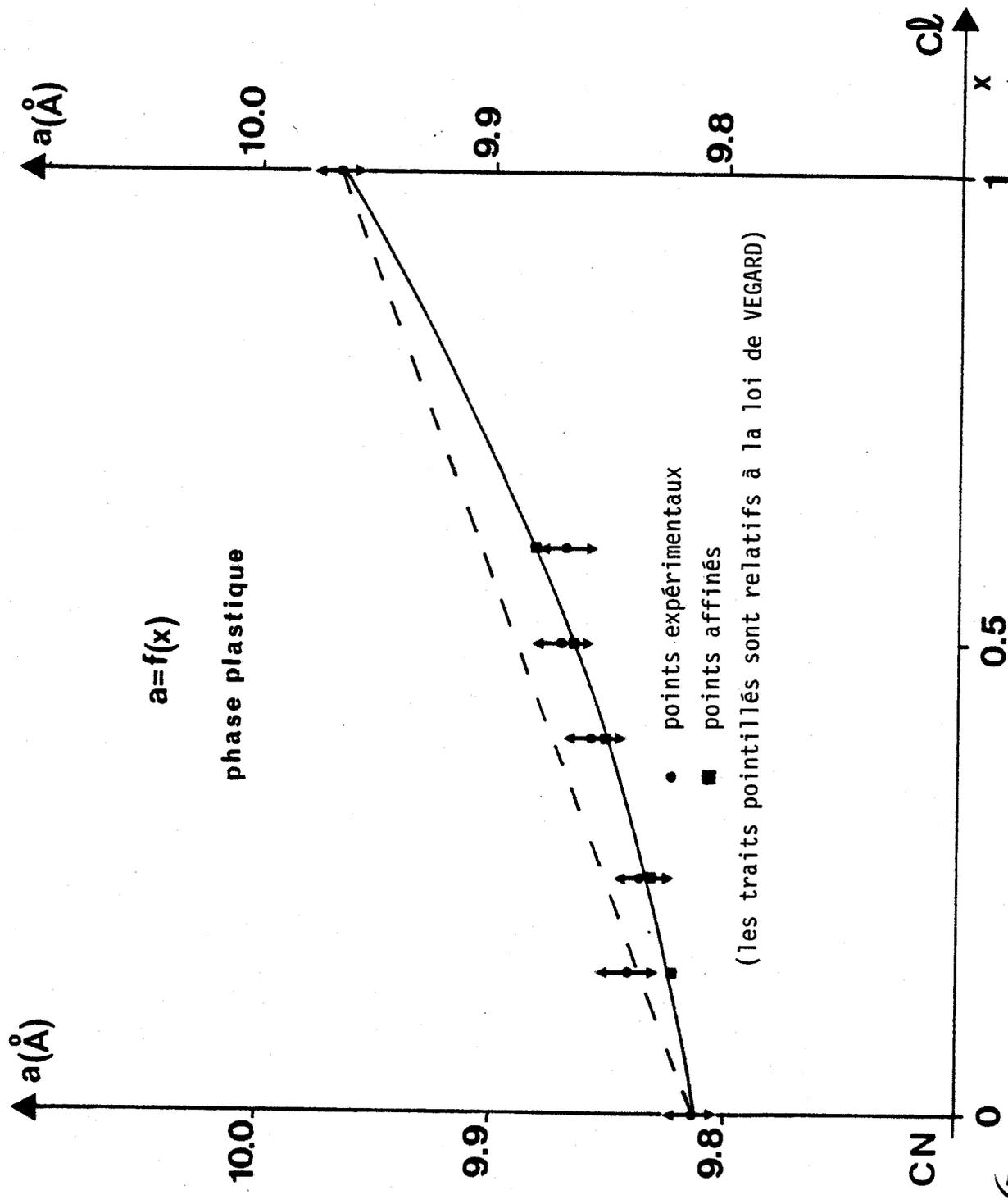


Figure 7.1.

Variation du paramètre en fonction de la concentration (Phase plastique) $T = 295 \text{ K}$.

La courbe $a = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$ est tracée sur la figure 7.1. Elle se situe en dessous de la droite relative à la loi de Vegard.

A.I. KITAIGORODSKY [57] a indiqué le fait que la variation du volume en fonction de la concentration est linéaire quand le coefficient de compacité est identique pour toutes les concentrations et par conséquent le même pour les deux composants purs dans le cas d'un mélange binaire de cristaux mixtes. Les volumes des molécules de CN-Adm et de Cl-Adm sont respectivement $V_1 = 162 \text{ \AA}^3$ et $V_2 = 160.5 \text{ \AA}^3$ [58] ; les coefficients de compacité en tenant compte des quatre molécules par maille sont donc pour le CN-Adm : $\epsilon_1 = 0.686$ et pour le Cl-Adm : $\epsilon_2 = 0.648$
(avec $\epsilon_i = \frac{a_i^3}{4V_i}$)

L'écart entre ϵ_1 et ϵ_2 explique la différence entre la courbe expérimentale et la droite relative à la loi de Vegard. Le fait que cette courbe soit située sous la ligne droite, peut être interprété comme lié à un ralentissement important des mouvements de basculement des molécules de Cl-Adm dans les cristaux mixtes (surement du à la présence des molécules de CN-Adm) ce qui entraîne un accroissement de la densité.

Un tel phénomène n'a jamais été observé pour des cristaux sur l'ensemble des concentrations [57]. On peut donc s'attendre à ce que la densité diminue pour les fortes concentrations en Cl-Adm. La prépondérance du Cl-Adm (et donc de mouvements rapides de basculement) pourrait entraîner une diminution de la densité. L'impossibilité de fabriquer ces cristaux mixtes ne nous permet pas de vérifier cette hypothèse;

On peut remarquer qu'une variation de volume en fonction de la concentration, avec croissance puis décroissance du coefficient de compacité, a été observé dans le cas des systèmes d'acides dicarboxyliques $C_6 - C_8$ [59] ou $C_8 - C_{10}$ [60] ; l'augmentation de la compacité est liée au remplacement de "petites" molécules par des molécules plus "grandes" pour les fortes concentrations en C_6 (ou C_8) et la diminution de la compacité est caractéristique du processus inverse pour les fortes concentrations en C_8 (ou C_{10}). La figure 7.2. illustre ce résultat dans le cas des acides dicarboxyliques $C_8 - C_{10}$.

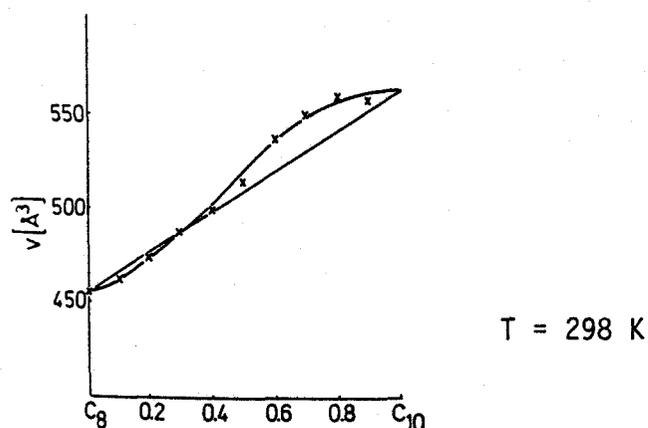


Figure 7.2.

Volume de la maille en fonction de la concentration pour les mélanges d'acides dicarboxyliques $C_8 - C_{10}$.

Bien que les volumes de Van der Waals des molécules de CN-Adm et de Cl-Adm soient pratiquement identiques, on s'aperçoit en comparant les paramètres des deux composants que le paramètre du Cl-Adm est plus grand que celui du CN-Adm. On peut donc considérer que le Cl-Adm est une plus "grande" molécule que le CN-Adm. Par conséquent si on effectue le parallèle avec les résultats précédents les grandes molécules de Cl-Adm remplacent les petites molécules de CN-Adm pour les faibles valeurs de x , le processus inverse existant pour les fortes concentrations en Cl-Adm. Une étude des mouvements des molécules dans les mélanges à l'aide de techniques ne nécessitant pas de monocristaux pourrait permettre de compléter ces résultats.

b) Phase vitreuse.

Les volumes des mailles cubiques des cristaux dans leur phase vitreuse, ne varient que très légèrement pour toutes les concentrations étudiées.

Les paramètres mesurés par diffraction X dans la phase vitreuse à $T = 110$ K, sont rassemblés dans le tableau 7.4.

x	0	0.25	0.40	0.50	0.60
a (Å)	9.638 ₍₁₀₎	9.648 ₍₁₀₎	9.658 ₍₁₀₎	9.661 ₍₁₀₎	9.653 ₍₁₀₎

Tableau 7.4.

La faible variation du paramètre en fonction de la concentration est caractéristique du gel du mouvement de basculement dans la phase vitreuse. Seul le mouvement de réorientation autour de l'axe subsiste et comme les volumes moléculaires sont pratiquement identiques, la compacité dans les cristaux vitreux de mélange ne diminue pratiquement pas quand la concentration en Cl-Adm augmente.

On note d'autre part que le coefficient de compacité du CN-Adm en phase vitreuse ($\epsilon = 0.719$) est très proche de la valeur maximale possible pour les cristaux moléculaires ordonnés ($\epsilon = 0.74$) [57] alors que le mouvement de rotation autour de l'axe existe encore.

7.3.2. Variations des volumes en fonction de la température - coefficients de dilatation.

Pour plusieurs concentrations, les paramètres dans les phases plastique (I), métastable (I') et vitreuse (I_g) ont été mesurées. Dans le cas du mélange de concentration $x = 0.25$, les mesures ont pu être effectuées dans la phase métastable assez loin de la température de transition phase I \rightarrow phase II, la recristallisation étant très retardée. Les données concernant le CN-Adm ont été tirées de [12] et [21]. A partir des volumes des phases ordonnées du CN-Adm [21] et du Cl-Adm [39], nous avons calculé des paramètres moyens tels que $a = \sqrt[3]{V}$.

Les variations de ces paramètres en fonction de la température pour les différentes concentrations étudiées, sont représentées sur la figure 7.3.

La dépendance des paramètres en fonction de la température est linéaire ceci pour les phases plastique et métastable d'une part et pour la phase vitreuse d'autre part pour chaque mélange étudié. (Par souci de clarté, on a représenté ces courbes pour quatre concentrations).

Les coefficients de dilatation linéaire sont notés dans le tableau 7.5.

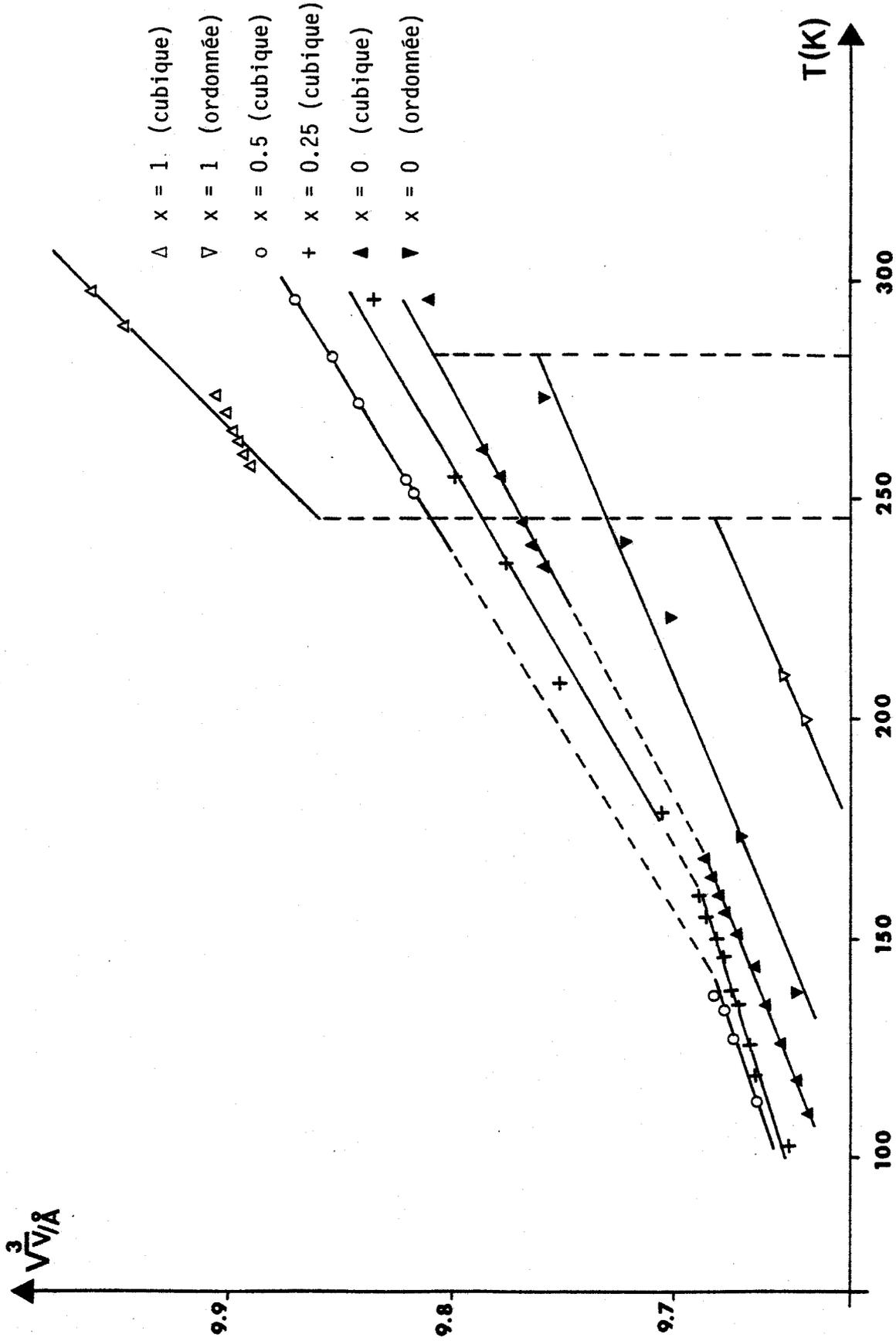


Figure 7.3.

Variation de $\sqrt[3]{V}$ en fonction de la température.



	x	0.0	0.25	0.50	1.0
PHASES I et I'	α_l $10^{-4} \times K^{-1}$	1.10	1.20	1.26	2.20
PHASES I _g	α_l $10^{-4} \times K^{-1}$	0.82	0.67	0.67	—

Tableau 7.5.

Coefficients de dilatation linéaire en fonction de la concentration dans les phases plastique (I) et métastable (I') et dans la phase vitreuse.

On remarque un accroissement du coefficient de dilatation linéaire en fonction de la concentration dans la phase plastique contrairement à la phase vitreuse où cette valeur diminue légèrement. Les variations de ce facteur peuvent être reliées aux mouvements de basculement des molécules : dans les phases vitreuses, ces mouvements sont gelés et la variation de dilatation est décroissante, dans les phases plastiques, la fréquence des mouvements doit augmenter ce qui entraîne la croissance du coefficient de dilatation linéaire.

On note aussi une différence importante entre les valeurs de α_l dans la phase plastique entre $x = 0.5$ et $x = 1.0$. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une variation importante de la fréquence des mouvements entre ces deux concentrations.

Les variations de volume en fonction de la température dans les phases I, I' et I_g pour $x = 0, 0.25, 0.50$ et $x = 1.0$ sont représentées sur la figure 7.4. Nous avons, en outre, tracé les courbes de dilatation volumique relative aux phases ordonnées (II) des composants purs.

Les coefficients de dilatation volumique α_v sont notés dans le tableau 7.6.

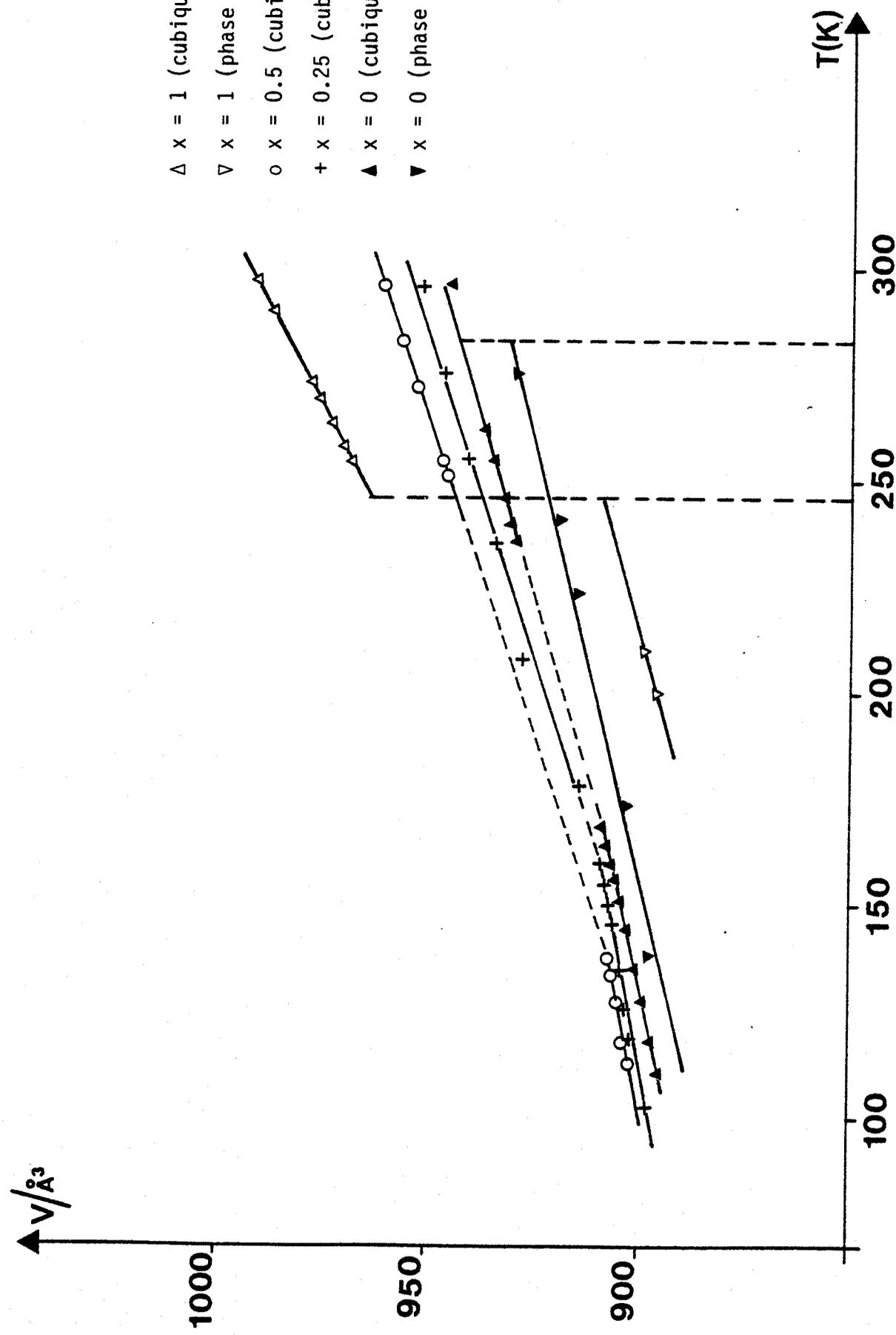


Figure 7.4.

Variation du volume de la maille élémentaire en fonction de la température.



	x	0.0	0.25	0.50	1.0
PHASE I et I'	α_v $10^{-4} \times K^{-1}$	3.19	3.50	3.56	7.2
PHASE Ig	α_v $10^{-4} \times K^{-1}$	2.60	2.00	2.00	—
PHASE II	α_v $10^{-4} \times K^{-1}$	2.60	—	—	3.3

Tableau 7.6.

Coefficients de dilatation volumique en fonction de la concentration.

Les valeurs des coefficients de dilatation volumique du CN-Adm sont similaires entre elles, alors que celles du Cl-Adm présentent une différence importante que l'on peut attribuer à la variation de fréquence des mouvements moléculaires entre les phases plastique et ordonnée. Ce résultat est moins évident dans le cas du CN-Adm où les mouvements des molécules sont plus lents.

En observant les figures 7.3 et 7.4, on remarque que les intersections des courbes $a = f(T)$ ou $V = f(T)$ représentatives des phases plastique et vitreuse, donne pour certaines concentrations (sauf évidemment pour $x = 1.0$) une assez bonne approximation de la température de transition vitreuse T_g (tableau 7.7).

x		0	0.25	0.50
Tg (DSC)	(K)	170	163	154
Tg ($a = f(T)$)	(K)	169	161	142

Tableau 7.7.

Comparaison des T_g obtenues en DSC et en prenant les intersections des courbes $a = f(T)$.

Pour $x = 0.5$, le T_g obtenu par l'intersection des courbes $a = f(T)$, représente bien la température critique où les raies de Bragg s'affaiblissent. La différence avec le T_g obtenu en DSC pourrait s'expliquer par la mauvaise qualité du cristal.

7.4. AFFINEMENTS DES STRUCTURES.

7.4.1. Modèle de densité électronique cylindrique avec une molécule moyenne.

a) Description de la procédure d'affinement.

L'examen des intensités dans les collections de données nous a amené à prendre comme groupe spatial moyen, le groupe $Fm\bar{3}m$. (Voir paragraphe 1.3) pour les phases plastiques, métastables ou vitreuses.

Les résultats relatifs aux composants purs (chapitre 2 et 3) nous ont incités à ne retenir que le modèle de description cylindrique de la densité électronique autour des axes dipolaires ceci quelquesoient les phases étudiées. La symétrie moyenne du réseau conduit à admettre un désordre aléatoire où chaque site comporte $(1-x)$ molécules de cyanoadamantane et x molécules de chloroadamantane. On suppose dans un premier temps que le CN-Adm et le Cl-Adm occupent les mêmes positions d'équilibre et ont les mêmes agitations thermiques.

La molécule moyenne est placée avec son axe d'ordre 3 suivant la direction $[0, 0, 1]$ du réseau cubique. Ses coordonnées atomiques sont déduites de celles du cyanoadamantane $[12]$ et du chloroadamantane (paragraphe 3.2.2) dans leur phase plastique. (Tableau 7.8).

Paramètres	Atomes	Distance (Å)	Position
R_{CT}	4 carbones tertiaires	1.54	(x,x,x)
R_{CS}	6 carbones secondaires	1.78	(0,0,z)
R_{HT}	3H liés aux carbones tertiaires	2.62	(x,x,x)
R_{HS}	12H liés aux carbones tertiaires	2.56	(x, \bar{x} ,z)
R_{Cl}	chlore	3.30	(x,x,x)
R_{CNT}	carbone lié à l'azote	3.02	(x,x,x)
R_{CNT}	azote	4.16	(x,x,x)
θ	—	109.47°	—

Tableau 7.8.

Paramètres définissant la molécule moyenne de mélange $CN-Adm_{(1-x)} Cl-Adm_{(x)}$.

R_j est la distance entre l'atome j et le centre du groupe adamantyl. Les positions des atomes sont données dans la symétrie T_d (symétrie de la molécule d'adamantane, le chloro et le groupement $-C \equiv N$ étant situés le long de l'axe d'ordre 3). θ est l'angle entre un carbone secondaire et ses deux hydrogènes liés.

Nous avons introduit les taux d'occupation suivants pour les différents atomes :

- * 1 pour CT, CS, HT et HS.
- * (1-x) pour CNT et NT
- * x pour Cl

Les réflexions prises en compte dans l'affinement sont celles qui sont considérées comme observées ($F_o(hkl) \geq 3\sigma_c$).

D'une manière analogue au Cl-Adm, les réflexions ont été pondérées suivant le schéma qui réduit la contribution des très fortes réflexions et qui tient

compte de la multiplicité des raies dans le système cubique (partie 1.3.2. f). Les réflexions 200 et 111 ont été éliminées afin d'éviter des problèmes possibles d'extinction. Les réflexions (h, k, ℓ) telles que $h^2 + k^2 + \ell^2 < 100$ ont été les seules raies retenues dans les affinements des éléments des tenseurs d'agitation thermique dans le cas des phases plastiques.

Cette procédure permet d'obtenir des résultats directement comparables aux composants purs.

Pour les phases vitreuses, les réflexions telles que $h^2 + k^2 + \ell^2 < 170$ ont été retenues, puisque les facteurs de Debye-Waller sont plus petits dans ce domaine de température.

b) Résultats avec un tenseur de translation isotrope.

Dans cette hypothèse le nombre de paramètres est réduit à quatre : l'échelle, T_{11} , L_{11} et U_3 l'excentrement du centre de gravité de la cage adamantyle de la molécule moyenne par rapport à l'origine du réseau cristallin le long de l'axe z . Les résultats des meilleurs affinements obtenus avec un tenseur de translation isotrope sont regroupés dans le tableau 7.9 (a). Dans ce tableau, les facteurs de mérite sont inscrits après affinement des paramètres liés à l'agitation thermique ; les autres valeurs de R , R_w et G ont été calculées ensuite en introduisant les réflexions 200 et 111 mais en fixant les paramètres précédents. Le coefficient E a été fixé à 10^{-2} , sauf pour les phases plastiques à 295 K des concentrations $x = 0.5$ et $x = 0.6$, où il a été pris égal à 3.16×10^{-3} ; en effet, les cristaux correspondants à ces deux compositions étaient de moins bonne qualité que les autres, il a donc fallu limiter l'influence des réflexions de hauts indices dans l'affinement, les intensités de celles-ci pouvant être erronées.

A titre de comparaison, nous avons indiqué sur ce tableau les résultats relatifs au Cl-Adm (chapitre 3) et ceux relatifs au CN-Adm avec une procédure d'affinement identique à celle utilisée pour les mélanges.

← F(h,k,l) avec $h^2 + k^2 + l^2 < 100$ (ou 170), sans 200 et 111 → ← avec 200 et 111 →



x	T(K)	PHASE	U_3 (Å)	$\sqrt{I_{11}}$ (Å)	$\sqrt{I_{11}}$ (°)	R (%)	R_w (%)	G	Nb	R (%)	R_w (%)	G	Nb
0.00	295	I	-0.089 (11)	0.264 (8)	3.30 (0.28)	8.16	8.78	2.7	32	7.58	8.76	2.4	34
0.00	110	Ig	-0.111 (11)	0.198 (5)	1.90 (0.22)	9.9	10.53	9.3	68	8.32	10.46	9.2	70
0.15	295	I	-0.066 (11)	0.266 (7)	3.36 (0.26)	8.05	6.92	3.1	33	7.86	6.92	2.7	35
0.25	110	Ig	-0.080 (7)	0.200 (6)	2.43 (0.22)	10.12	10.18	6.1	63	8.87	10.12	5.7	65
0.40	295	I	-0.057 (14)	0.274 (10)	3.98 (0.32)	8.92	7.13	2.6	29	5.89	7.01	2.2	31
0.40	110	Ig	-0.064 (6)	0.208 (6)	2.57 (0.20)	8.25	9.03	4.3	61	7.50	8.97	4.0	63
0.50	295	I	-0.054 (18)	0.287 (15)	4.70 (0.53)	10.60	8.42	14.8	32	12.28	8.95	15.2	34
0.50	251	I	-0.059 (10)	0.253 (9)	3.85 (0.25)	8.46	8.94	4.7	37	8.63	8.94	4.1	39
0.50	110	Ig	-0.061 (6)	0.209 (6)	2.84 (0.19)	9.04	8.65	3.4	62	7.29	8.58	3.1	64
0.60	295	I	-0.055 (14)	0.285 (13)	4.78 (0.38)	11.58	9.32	27.1	33	7.89	9.14	24.9	35
0.60	110	Ig	-0.064 (6)	0.207 (6)	2.80 (0.13)	8.25	9.03	4.3	61	7.50	8.97	4.0	63
1.00	295	I	-0.028 (17)	0.326 (15)	5.20 (0.12)	13.8	11.0	7.7	26	11.7	11.1	6.8	28
1.00	257	I	-0.046 (9)	0.271 (11)	4.65 (0.26)	9.4	9.0	5.7	31	7.7	8.9	4.8	33
0.25	295	I	-0.066 (13)	0.268 (9)	3.80 (0.27)	8.98	8.68	6.1	35	7.78	8.55	5.2	37

Tableau 7.9. (a)

Résultats avec un tenseur de translation isotrope

(Nb : nombre de réflexions prises en compte dans le calcul des facteurs de mérite).

Dans le tableau 7.9. (b), les valeurs de R , R_W et G sont reportées après les avoir calculées en tenant compte de toutes les réflexions significatives, mais sans affinement des paramètres.

x	T(K)	R	R_W	G	Nb
0.00	295 (I)	7.81	8.83	1.9	42
0.00	110 (Ig)	8.92	10.98	8.4	84
0.15	295 (I)	8.30	6.99	2.3	42
0.25	295 (I)	7.96	8.57	4.5	43
0.25	110 (Ig)	9.97	10.63	5.3	77
0.40	295 (I)	5.89	7.01	2.2	31
0.40	110 (Ig)	8.18	9.12	3.8	69
0.50	295 (I)	13.80	9.05	12.8	40
0.50	251 (I)	9.07	8.97	3.5	46
0.50	110 (Ig)	7.64	8.64	3.0	68
0.60	295 (I)	15.95	11.15	18.3	69
0.60	110 (Ig)	18.67	10.18	5.3	95
1.00	295 (I)	13.12	11.55	6.0	34
1.00	257 (I)	10.10	11.80	6.2	45



Tableau 7.9. (b)

Valeurs des facteurs de mérite avec toutes les réflexions (tenseur de translation isotrope).

Les reliabilités des affinements sont généralement bonnes, sauf pour $x = 0.50$ pour la structure à 295 K et $x = 0.6$.

Les résultats médiocres peuvent s'expliquer pour ces deux concentrations : dans le cas de la concentration $x = 0.60$ le cristal était d'une qualité très moyenne et de nombreuses réflexions ont été considérées comme observées alors qu'elles ne sont pas significatives dans les collections de données des composants purs ; pour la composition $x = 0.50$ à la température $T = 295$ K, la mauvaise reliabilité a été attribuée à un problème de positionnement du puits arrêtant le faisceau direct. Sa position a d'ailleurs été parfaitement réglée avant d'effectuer les collections de données à 251 K et 110 K.

Les paramètres liés à l'agitation thermique sont compatibles quand la concentration varie. Dans la partie 7.4.2, une étude plus complète est effectuée en tenant compte de la composition et de la température.

c) Résultats avec un tenseur de translation anisotrope.

Dans ce type de modèle, cinq paramètres sont affinés : l'échelle, T_{11} , T_{33} , L_{11} et U_3 . Les procédures d'affinement sont identiques à celles appliquées dans le cas du modèle avec un tenseur de translation isotrope. Les résultats des meilleurs affinements obtenus de cette façon sont notés dans le tableau 7.10 (a). Les valeurs relatives aux composés purs ont été acquises d'une manière identique aux mélanges.

Dans le tableau 7.10 (b), les valeurs de R , R_w et G sont reportées après les avoir calculées en tenant compte de toutes les réflexions significatives, mais sans affinement des paramètres.

Les structures résolues d'une manière médiocre sont identiques à celles relatives au modèle précédent.

← F(h,k,l) avec $h^2 + k^2 + l^2 < 100$ (ou 170), sans 200 et 111 → avec 200 et 111 →

x	T(K)	PHASE	U_3 (Å)	$\sqrt{I_{11}}$ (Å)	$\sqrt{I_{33}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (Å)	R(%)	R_W (%)	G	Nb	R(%)	R_W (%)	G	Nb
0.00	295	I	-0.084(11)	0.270(10)	0.257(11)	3.18 (33)	8.17	8.62	2.7	32	7.29	8.59	2.3	34
0.00	110	Ig	-0.108(5)	0.209 (7)	0.187 (7)	1.67 (27)	9.61	10.13	8.7	68	8.41	10.06	8.5	70
0.15	295	I	-0.067(12)	0.265 (9)	0.268 (13)	3.37 (27)	8.11	6.91	3.2	33	7.75	6.90	2.7	35
0.25	295	I	-0.066(14)	0.268 (11)	0.267(14)	3.80 (27)	8.96	8.68	6.3	35	7.52	8.53	5.2	37
0.25	110	Ig	-0.080 (7)	0.201 (8)	0.199 (10)	2.42 (22)	10.11	10.18	6.2	63	8.96	10.14	5.7	65
0.40	295	I	-0.062(15)	0.266 (12)	0.292 (18)	4.06 (32)	9.55	6.96	2.6	29	6.30	6.84	2.1	31
0.40	110	Ig	-0.064 (6)	0.209 (8)	0.207 (9)	2.53 (23)	8.25	9.01	4.4	61	7.64	8.98	4.0	63
0.50	295	I	-0.054(21)	0.272 (23)	0.301 (22)	4.89 (56)	10.62	8.30	14.4	32	11.82	8.79	14.6	34
0.50	251	I	-0.060(10)	0.244 (11)	0.266 (13)	3.96 (25)	8.60	8.67	4.6	37	8.99	8.70	3.9	39
0.50	110	Ig	-0.062 (6)	0.208 (8)	0.211 (8)	2.86 (21)	9.05	8.64	3.4	62	7.46	8.59	3.1	64
0.60	295	I	-0.054(14)	0.266 (22)	0.278 (20)	4.83 (46)	12.62	8.93	25.0	33	7.09	8.70	22.5	35
0.60	110	Ig	-0.063 (4)	0.199 (7)	0.213 (6)	2.95 (23)	9.08	7.96	4.7	61	8.40	7.97	4.3	63
1.00	295	I	-0.024(17)	0.300 (28)	0.339 (17)	5.61 (50)	13.8	10.6	7.6	26	12.2	10.9	6.5	28
1.00	257	I	-0.036(10)	0.236 (19)	0.287 (12)	5.20 (30)	9.8	8.1	4.8	31	7.8	8.0	3.9	33



Tableau 7.10 (a)

Résultats avec un tenseur de translation anisotrope

(Nb : nombre de réflexions prises en compte dans le calcul des facteurs de mérite).

x	T(K)	R	R_w	G	Nb
0.00	295 (I)	7.53	8.68	1.9	42
0.00	110 (Ig)	9.07	10.53	7.8	84
0.15	295 (I)	8.18	6.96	2.3	42
0.25	295 (I)	7.70	8.55	4.5	43
0.25	110 (Ig)	10.05	10.64	5.3	77
0.40	295 (I)	6.30	6.84	2.1	31
0.40	110 (Ig)	8.33	9.13	3.8	69
0.50	295 (I)	13.30	8.88	12.6	40
0.50	251 (I)	9.49	8.76	3.3	46
0.50	110 (Ig)	7.79	8.65	3.0	68
0.60	295 (I)	15.14	10.73	17.2	69
0.60	110 (Ig)	10.54	10.08	5.2	95
1.00	295 (I)	13.60	11.30	5.7	34
1.00	257 (I)	10.40	10.90	5.3	45



Tableau 7.10 (b)

Valeurs des facteurs de mérite avec toutes les réflexions

(Tenseur de translation anisotrope)

d) Discussion

Les résultats obtenus avec les deux modèles précédents sont comparables. Les tableaux de facteurs de structure observés et calculés de l'annexe 3 montrent que l'introduction d'un tenseur de translation anisotrope n'induit pas de différence importante entre les deux types de facteurs calculés. Les facteurs de mérite des affinements ne varient pratiquement pas selon le modèle

de translation choisi. Le modèle anisotrope introduisant un paramètre supplémentaire dans l'affinement, sans que la reliabilité soit améliorée, on peut donc admettre que les résultats obtenus avec un tenseur isotrope sont plus significatifs.

La grosse anomalie observée pour la réflexion 333 de la phase plastique du α -Adm, apparait également dans les phases plastique et vitreuse pour toutes les compositions sauf pour la phase plastique du CN-Adm pur. La différence entre le facteur de structure observé et celui calculé diminue légèrement pour des structures à basse température, mais elle reste encore assez importante.

Les expériences de DSC ayant permis de montrer que la vitesse de recristallisation était très faible dans le cas des fortes compositions en CN-Adm, nous avons essayé de réaliser une collection de données dans la phase métastable au-dessus de la transition vitreuse sur un cristal de concentration $x = 0.25$ préalablement trempé à 110 K. La qualité du cristal s'étant dégradée petit à petit au bout de trois heures, nous n'avons pas pu effectuer un enregistrement complet des raies habituellement mesurées. (L'intensité des réflexions de référence a en effet commencé à diminuer au bout de trois heures).

Néanmoins 106 réflexions dont 36 non équivalentes et significatives ont été retenues. Les conditions d'enregistrement ont été les suivantes : $T = 178$ K, $SPE = 0.016^\circ/s$, $SWD = 1.50^\circ$ et $\theta_{\text{maximum}} = 20^\circ$.

Les procédures habituelles d'affinement ont été utilisées. Les résultats des affinements figurent dans les tableaux 7.11 et 7.12 respectivement pour les modèles de translation isotrope et anisotrope.

← F(h,k,l) sans 200 et 111 → ← avec 200 et 111 →

T(K)	U_3 (Å)	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (°)	R	R_W	G	Nb	R	R_W	G	Nb
178 (I')	-0.065 (11)	0.228 (9)	3.18 (27)	8.85	9.45	8.7	34	8.15	9.41	7.5	36

Tableau 7.11.

Résultats de l'affinement de la structure à 178 K (phase I')
pour la concentration $x = 0.25$: modèle de translation isotrope.

← F(h,k, l) sans 200 et 111 → ← avec 200 et 111 →

T(K)	$\sqrt{U_3}$ (Å)	$\sqrt{T_{11}}$ (Å)	$\sqrt{T_{33}}$ (Å)	$\sqrt{L_{11}}$ (°)	R	R_W	G	Nb	R	R_W	G	Nb
178(I')	-0.066(15)	0.229(15)	0.227(18)	3.11(36)	8.8	10.0	10.5	34	8.1	9.4	7.6	36

Tableau 7.12

Résultats de l'affinement de la structure à 178 K (phase I')
pour la concentration $x = 0.25$: modèle de translation anisotrope

Les éléments des tenseurs d'agitation thermique n'augmentent pas de manière très sensible dans la phase métastable I' par rapport aux termes obtenus dans la phase Ig à 110 K. Le tenseur de translation est sûrement isotrope.

Dans toutes les phases vitreuses sauf pour $x = 0.0$, les valeurs élevées de $\sqrt{L_{11}}$ correspondraient normalement au mouvement de réorientation autour de l'axe ; autrement si ce mouvement était bloqué ce résultat serait anormal. Afin d'apporter des détails supplémentaires concernant ces structures, nous avons essayé une description avec deux molécules.

7.4.2. Modèle de densité électronique cylindrique avec deux molécules.

a) Description du modèle.

Dans ce modèle, on prend en compte 2 groupes rigides (un pour le CN-Adm de taux d'occupation $1-x$ et un pour le Cl-Adm de taux d'occupation x). Chaque groupe rigide possède ses propres tenseurs d'agitation thermique. Les tenseurs de translation ont été considérés comme isotropes ce qui réduit le nombre de paramètres affinables à sept : l'échelle et (T_{11}, L_{11}, U_3) pour chaque groupe. Les deux molécules ont été placées dans le réseau cristallin avec leur axe dipolaire suivant l'axe d'ordre 4 de la maille cubique. En effet des essais d'affinement en plaçant les molécules suivant d'autres positions n'ont pas donné de résultat satisfaisant.

b) Résultats :

L'ensemble des affinements effectués sur les mélanges à l'aide de la description à deux molécules n'a pas donné de meilleurs résultats que ceux du

modèle à une molécule moyenne. Les sept paramètres ne peuvent pas être affinés simultanément car les facteurs de mérite divergent. Nous avons donc du procéder à un affinement décomposé en deux phases : dans la première, l'échelle et les paramètres relatifs au Cl-Adm sont calculés et dans la deuxième, l'échelle et les paramètres liés au CN-Adm. Bien que les valeurs trouvées ne soient pas incompatibles avec celles concernant les corps purs, les facteurs de reliabilité ont toujours été moins bons dans la description à deux molécules qui nécessite d'ailleurs plus de paramètres.

Des affinements ont été effectués en inversant les phases précédentes : les résultats sont toujours moins bons que ceux décrits dans la partie 7.4.1.

7.4.3. Etude comparative de l'agitation thermique.

a) Etude en fonction de la température.

Sur la figure 7.5, les variations de la valeur moyenne du terme de translation ($\langle T \rangle$) en fonction de la température ont été représentées. Les variations de ce terme sont proportionnelles à la température pour les phases ordonnées. La décroissance de ce facteur est importante dans la phase plastique du chloroadamantane.

Pour le CN-Adm et pour les mélanges, les valeurs extrapolées de $\langle T \rangle$ à OK en supposant une loi linéaire pour les phases cubiques sont importantes (0.0250 \AA^2). Le terme $\langle T \rangle$ n'est sûrement pas lié seulement à l'agitation thermique. Le calcul du déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ d'une molécule de CN-Adm à OK a été effectué dans le cadre de l'approximation harmonique.

L'énergie thermique potentielle moyenne $\langle E \rangle$ d'un oscillateur harmonique classique à trois dimensions est $\frac{3}{2} k_B T$, donc :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} c \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad [61]$$

où c est la constante de rappel, M la masse de la molécule et ω la fréquence de l'oscillation (on a posé $\omega^2 = c/M$)

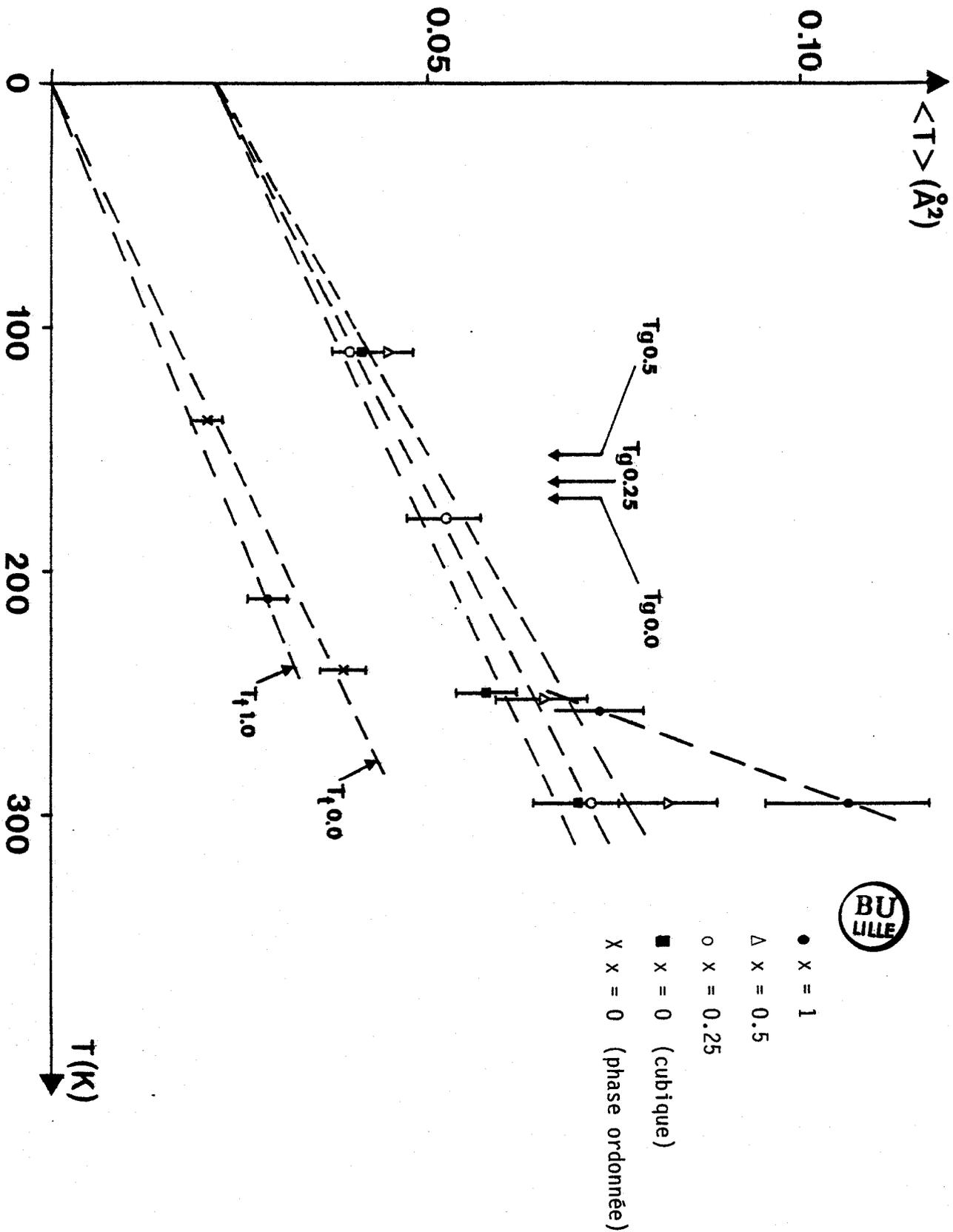


Figure 7.5.

Variation du terme de translation $\langle T \rangle$ en fonction de la température

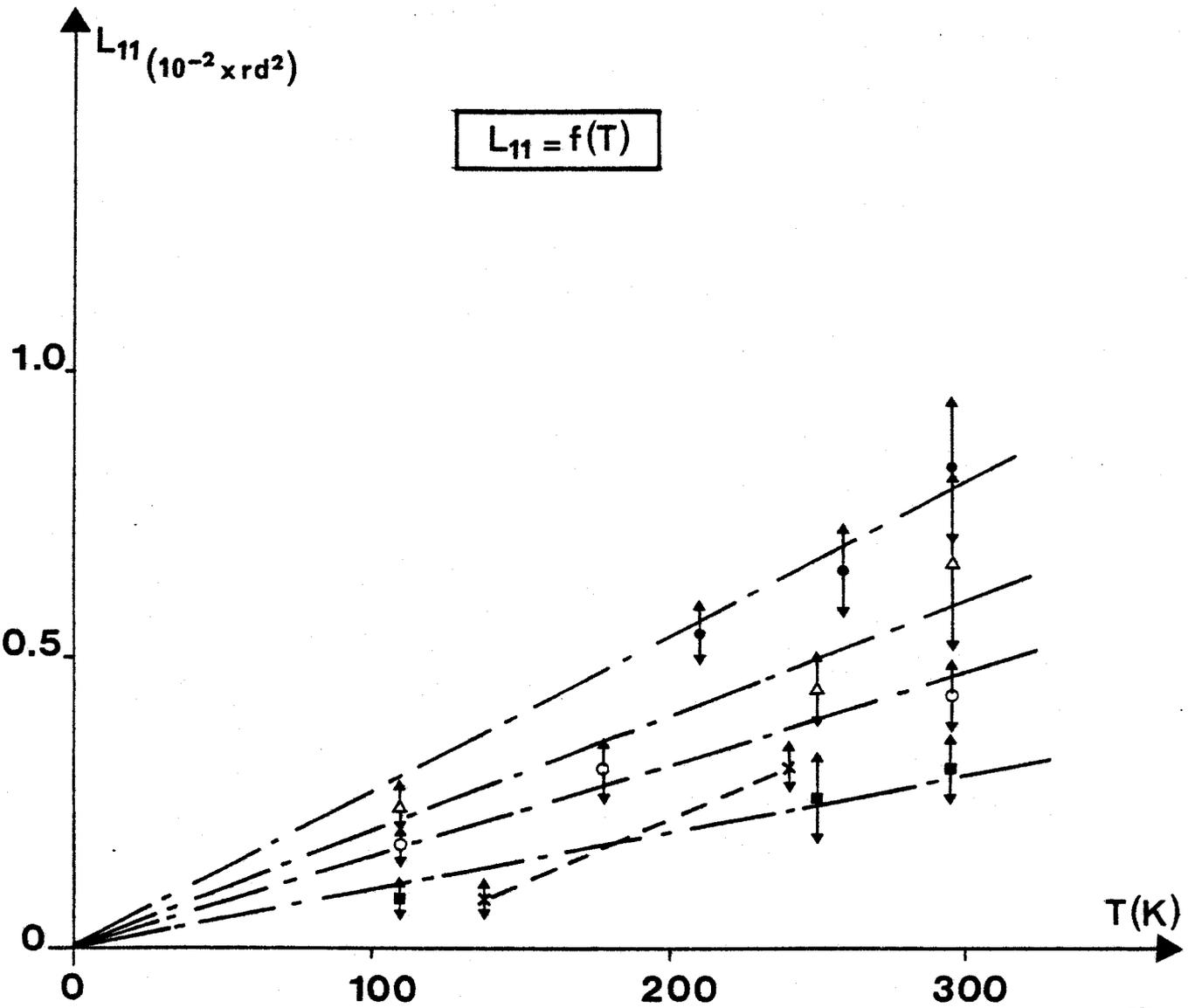


Figure 7.6.

Variation du terme de libration L_{11}
en fonction de la température.

- $x = 1$
- $x = 0.25$
- △ $x = 0.5$
- $x = 0$ (cubique)
- × $x = 0$ (phase ordonnée)

Ce résultat classique est une bonne approximation aux températures élevées. Pour un oscillateur quantique $\langle u^2 \rangle$ ne s'annule jamais même à $T = 0\text{K}$ à cause de l'énergie résiduelle au niveau zéro $\frac{3}{2} \hbar \omega$. La moitié de cette énergie est de l'énergie potentielle et on a : $\langle E \rangle = \frac{1}{2} M \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4} \hbar \omega$.

On en déduit $\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M\omega}$

Pour le CN-Adm, et à titre d'exemple nous avons calculé ω à partir de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales $V_L(100)$ mesurée par diffusion neutronique [29]. $V_L(100)$ a été obtenue à 0K par interpolation linéaire à l'aide de la courbe donnant les variations de $V_L(100)$ en fonction de la température. On obtient ainsi $V_L(100) \approx 4000 \text{ m s}^{-1}$ à 0K ce qui permet de déduire que $\omega = 4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ à 0K . Le déplacement quadratique moyen est, dans ces conditions, égal à $\langle u^2 \rangle = 0.0015 \text{ \AA}^2$. Si on compare cette valeur avec $\langle T \rangle$ à 0K , on s'aperçoit que la part de l'agitation thermique ($\langle u^2 \rangle$) est insuffisante pour expliquer l'importance de T .

Une valeur comparable a d'ailleurs été trouvée à basse température dans la phase vitreuse du cyclohexanol [62].

On peut supposer que le terme $\langle T \rangle$ rend compte de deux effets :

- la translation liée à l'agitation thermique qui est pratiquement proportionnelle à la température.
- le désordre statique de position dont la contribution est certainement grande à basse température.

Sur la figure 7.6, sont représentées les variations du terme de libration L_{11} en fonction de la température (à partir des résultats avec le modèle de translation isotrope). On peut considérer que pour toutes les compositions la dépendance de ce terme est linéaire en fonction de la température.

b) Etude en fonction de la composition.

Les courbes donnant les variations des termes $\langle T \rangle$ et L_{11} en fonction de la composition des mélanges sont tracées sur les figures 7.7, 7.8, 7.9 et

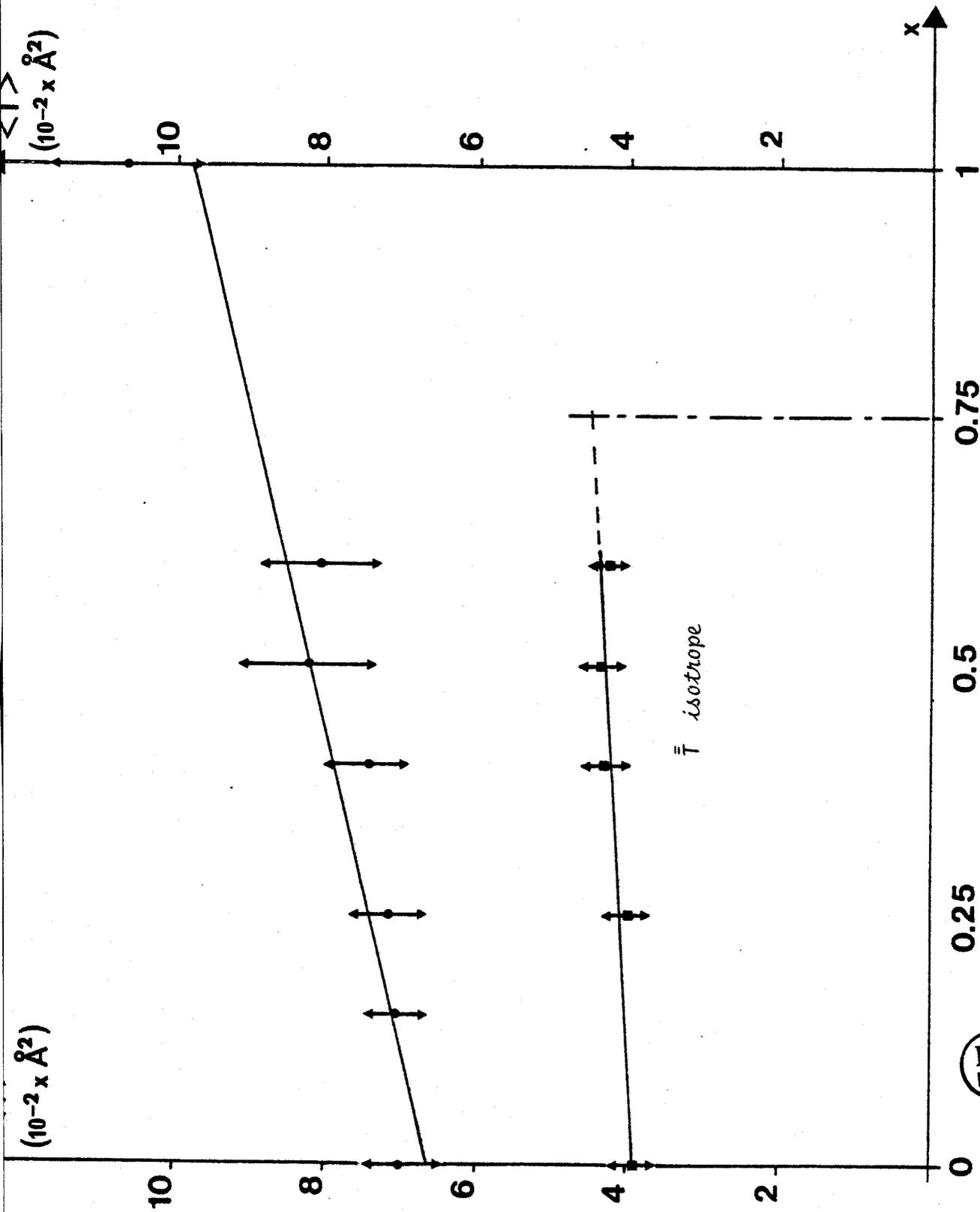


Figure 7.7.

Variation du terme de translation $\langle T \rangle$ en fonction de la concentration

- $T = 295 \text{ K}$ (phase plastique)
- $T = 110 \text{ K}$ (phase vitreuse)



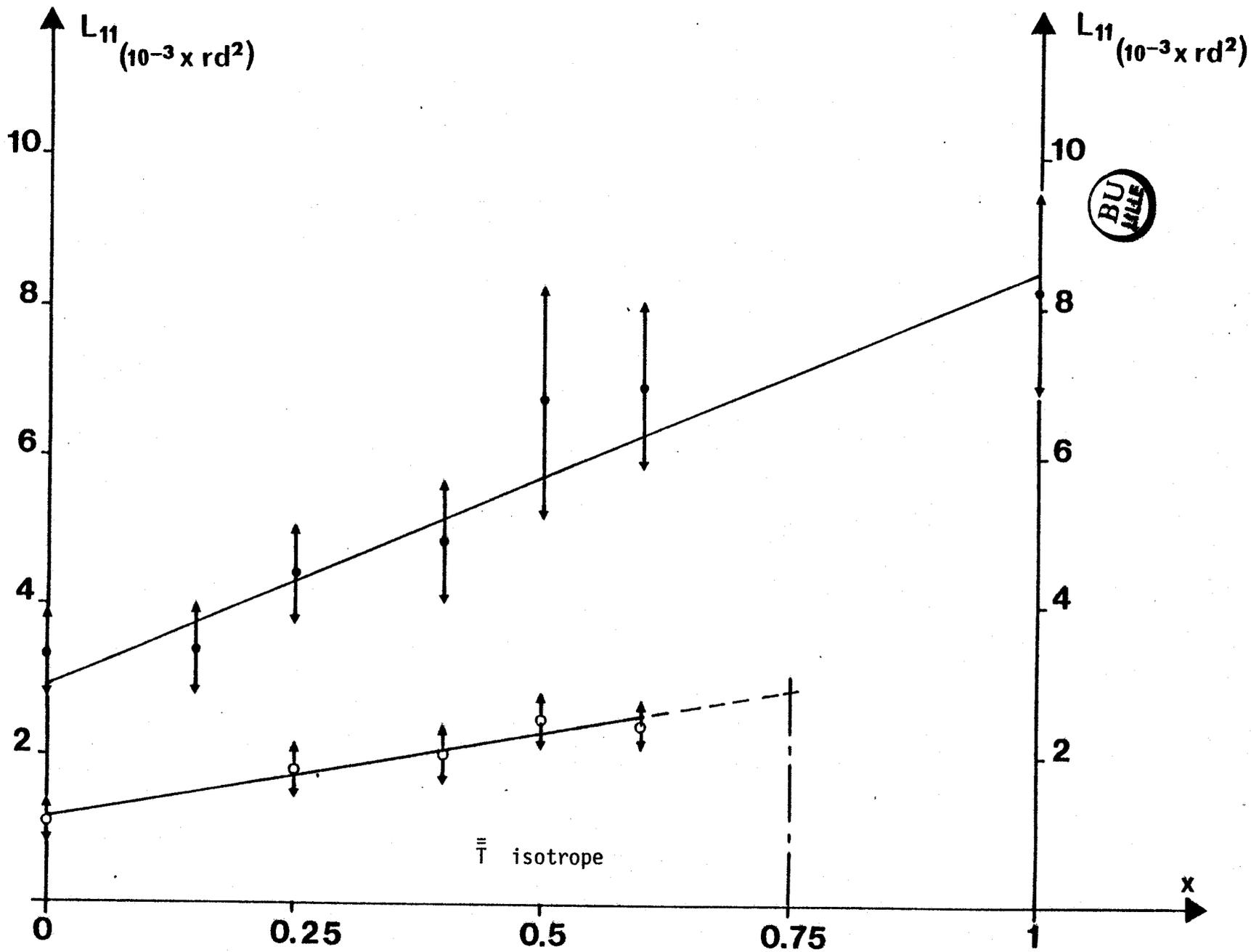


Figure 7.8.

Variation du terme de translation $\langle T \rangle$ en fonction de la concentration ● $T = 295 \text{ K}$ (phase plastique)
○ $T = 110 \text{ K}$ (phase vitreuse)

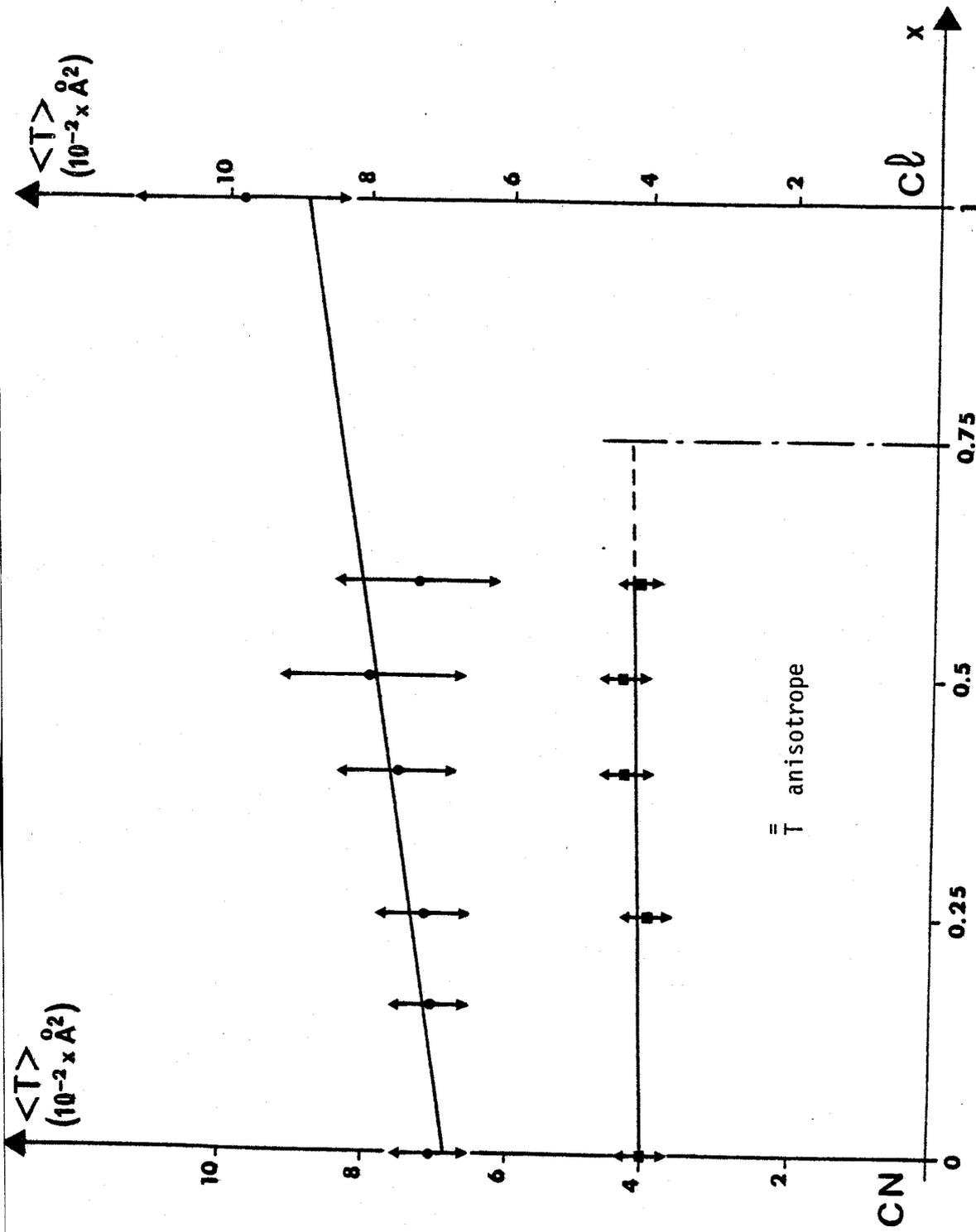
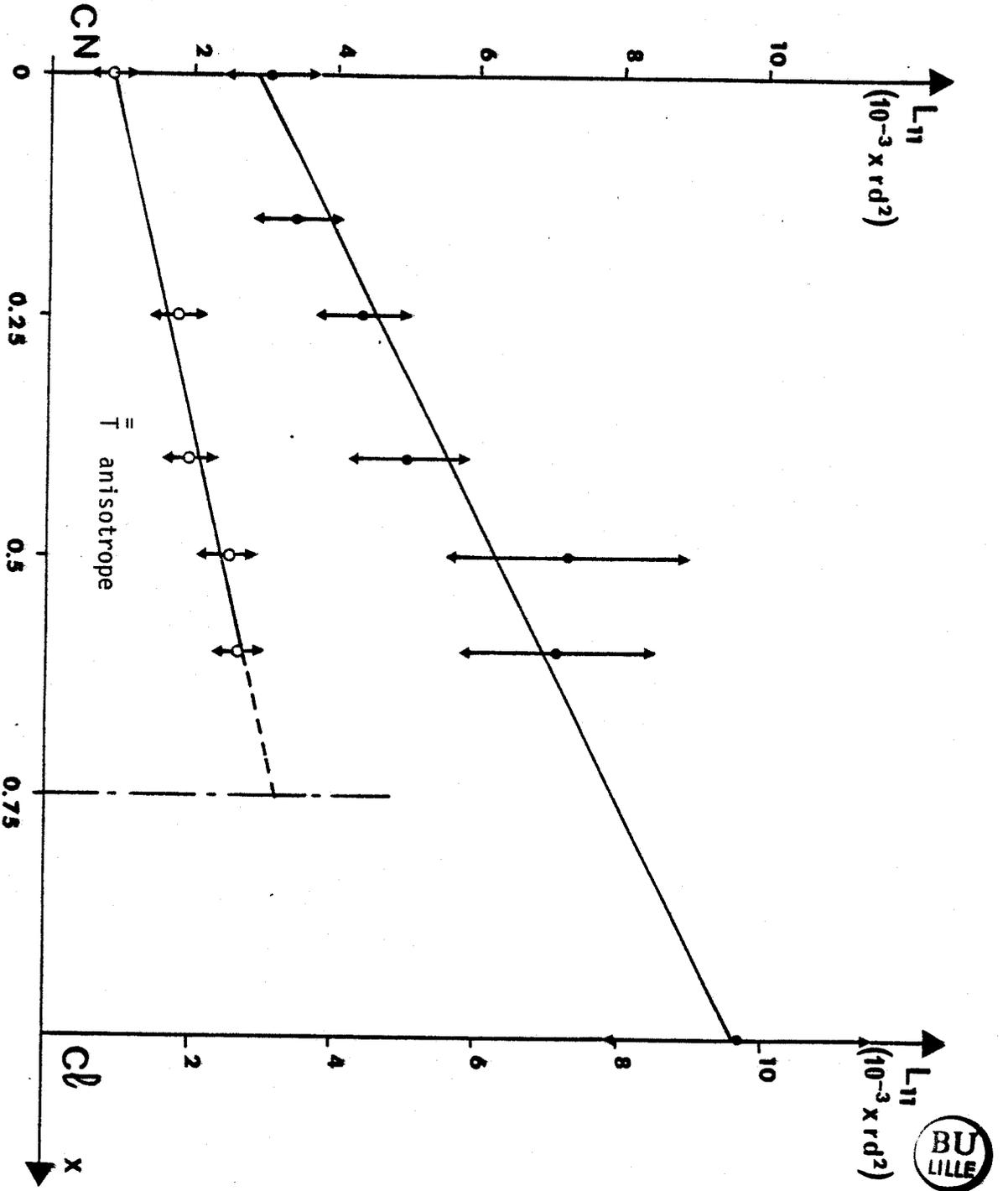


Figure 7.9.

Variation du terme de translation $\langle T \rangle$ en fonction de la concentration.

● $T = 295 \text{ K}$ (phase plastique)

■ $T = 110 \text{ K}$ (phase vitreuse)



Variation du terme de libration L_{11} en fonction de la concentration.

Figure 7.10

- $T = 295 \text{ K}$ (phase plastique)
- $T = 110 \text{ K}$ (phase vitreuse)



et 7.10, pour deux températures : 295 K (phase I) et 110 K (phase Ig). La dépendance de ces termes avec la composition est toujours pratiquement linéaire compte tenu des barres d'erreur et en l'absence de valeurs pour les compositions comprises entre 0.6 et 1. L'accroissement du terme $\langle T \rangle$ est très faible dans les phases vitreuses en fonction de la composition. Ce phénomène peut expliquer la variation insignifiante du volume dans les phases vitreuses (paragraphe 7.3). On observe aussi que les valeurs extrapolées du terme L_{11} pour $x = 0.75$ à 110 K, sont pratiquement égales à celles mesurées pour $x = 0$ à 295 K, ceci étant vrai pour les deux modèles de translation.

Les déplacements (U_3) du centre de masse de la cage adamantyle par rapport à l'origine du réseau sont peu différents dans les phases plastiques et vitreuses. On note cependant que la variation de U_3 en fonction de la composition est linéaire pour les phases plastiques (Figures 7.11 et 7.12) ; le centre de masse de la molécule est de moins en moins localisé au fur et à mesure que la concentration x augmente. (Le désordre dû à l'agitation thermique augmente en effet en fonction de la composition).

Le déplacement U_3 a tendance à ne pas varier à partir de la composition $x = 0.4$ dans les phases vitreuses (Figures 7.13 et 7.14).

7.4.4. Résultats complémentaires.

Nous avons essayé de renormer les facteurs de structure observés pour chaque composition afin de suivre leur comportement en fonction de la concentration. Les rapports suivants ont été calculés puis reportés pour certaines réflexions intéressantes sur les figures 7.15, 7.16, 7.17 et 7.18.

$$R_1 = \frac{F(h,k,l)_x}{F(4\ 0\ 0)_x} \cdot \frac{F(4\ 0\ 0)_{x=0}}{F(h,k,l)_{x=0}} \quad (\text{Phase plastique})$$

$$R_2 = \frac{F(h,k,l)_x}{F(4\ 0\ 0)_x} \cdot \frac{F(4\ 0\ 0)_{x=1}}{F(h,k,l)_{x=1}} \quad (\text{Phase plastique})$$

$$R_3 = \frac{F(h,k,l)_x}{F(4\ 0\ 0)_x} \cdot \frac{F(4\ 0\ 0)_{x=0}}{F(h,k,l)_{x=0}} \quad (\text{Phase vitreuse})$$

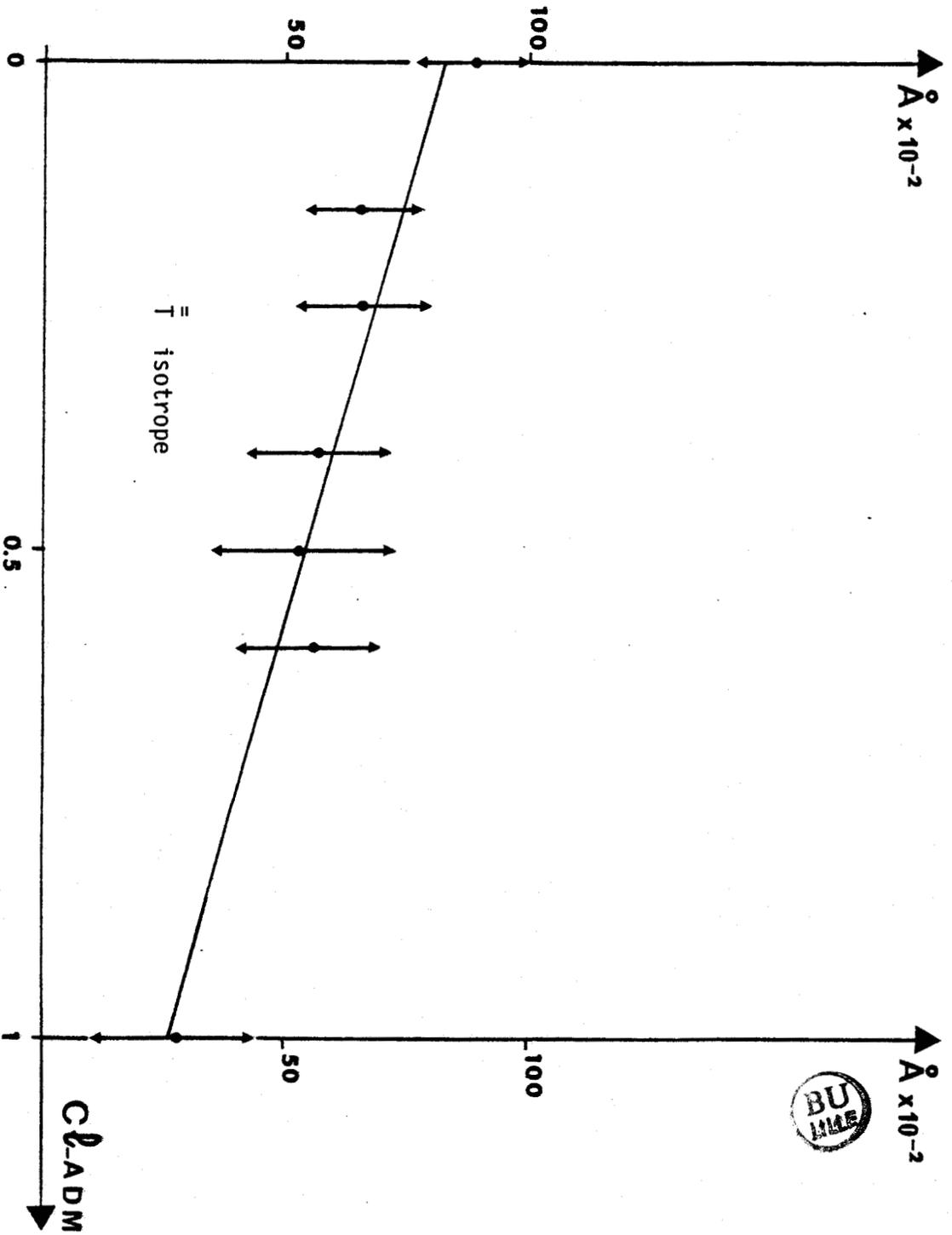


Figure 7.11.

Variation de l'excentrement U_3 avec la concentration.

$T = 295 \text{ K}$ phase plastique.

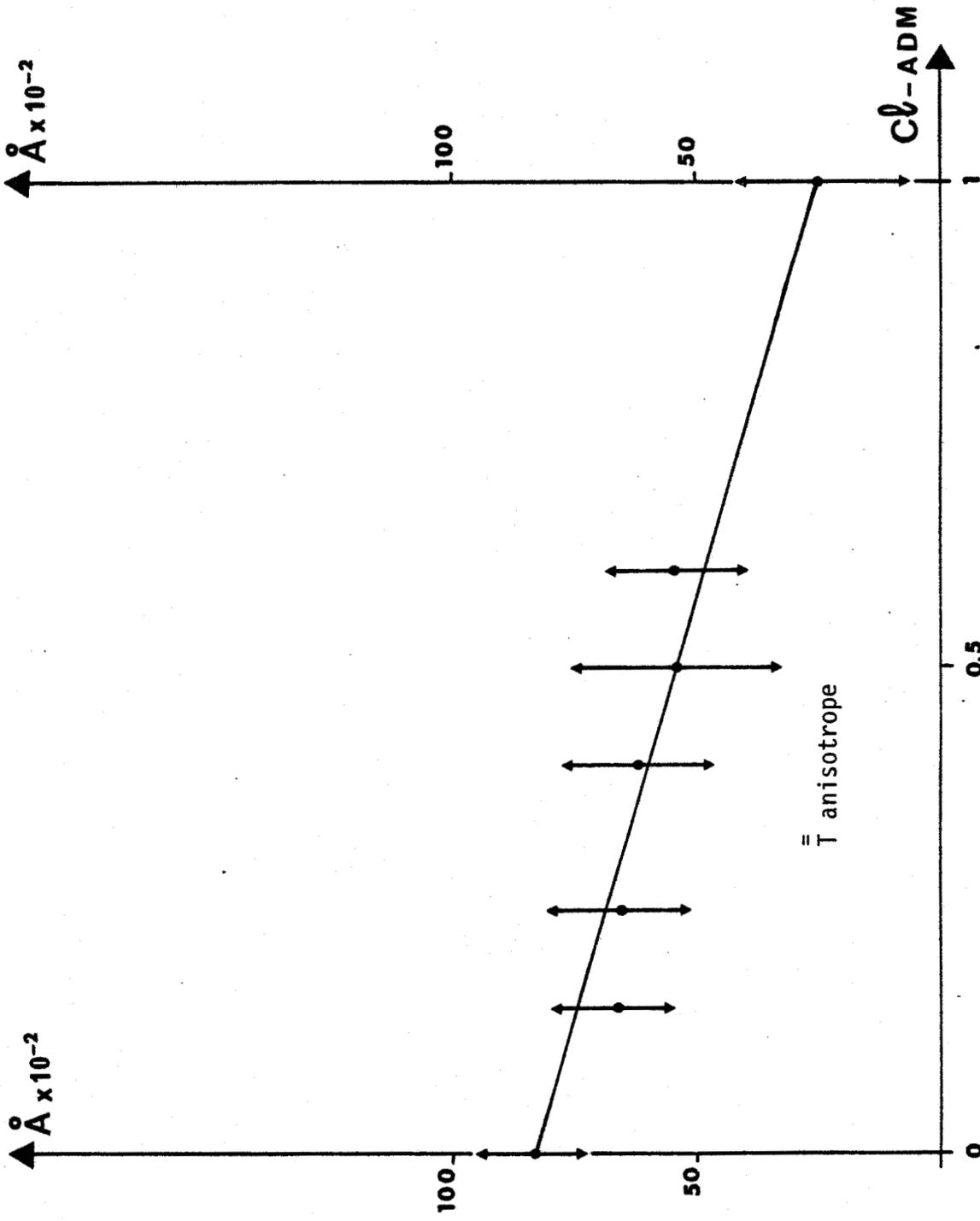


Figure 7.12.

Variation de l'excentrement U_3 avec la concentration.
T = 295 K Phase plastique

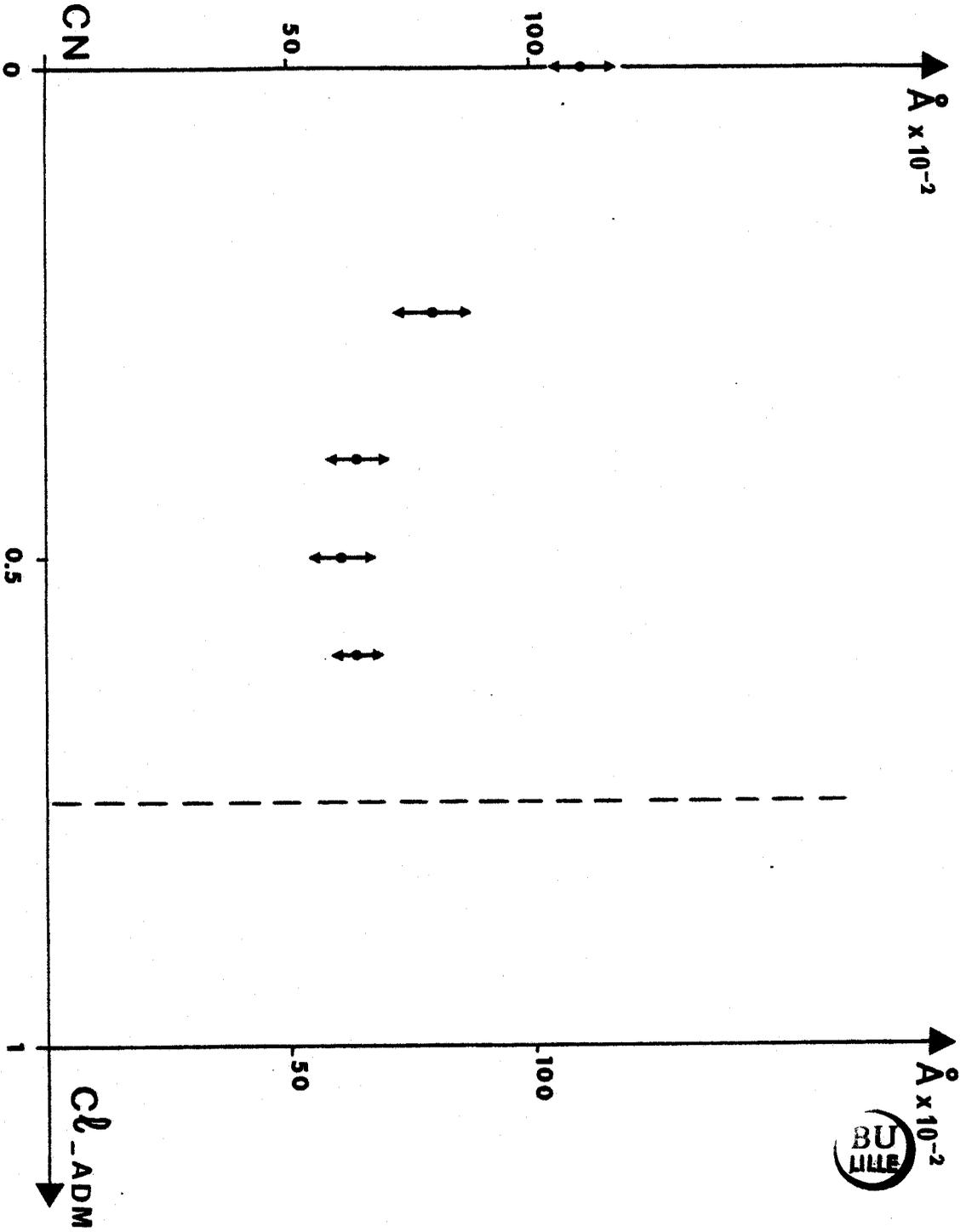


Figure 7.13.

Variation de l'excentrement U_3 avec la concentration. \bar{r} isotrope.
T = 110 K phase vitreuse

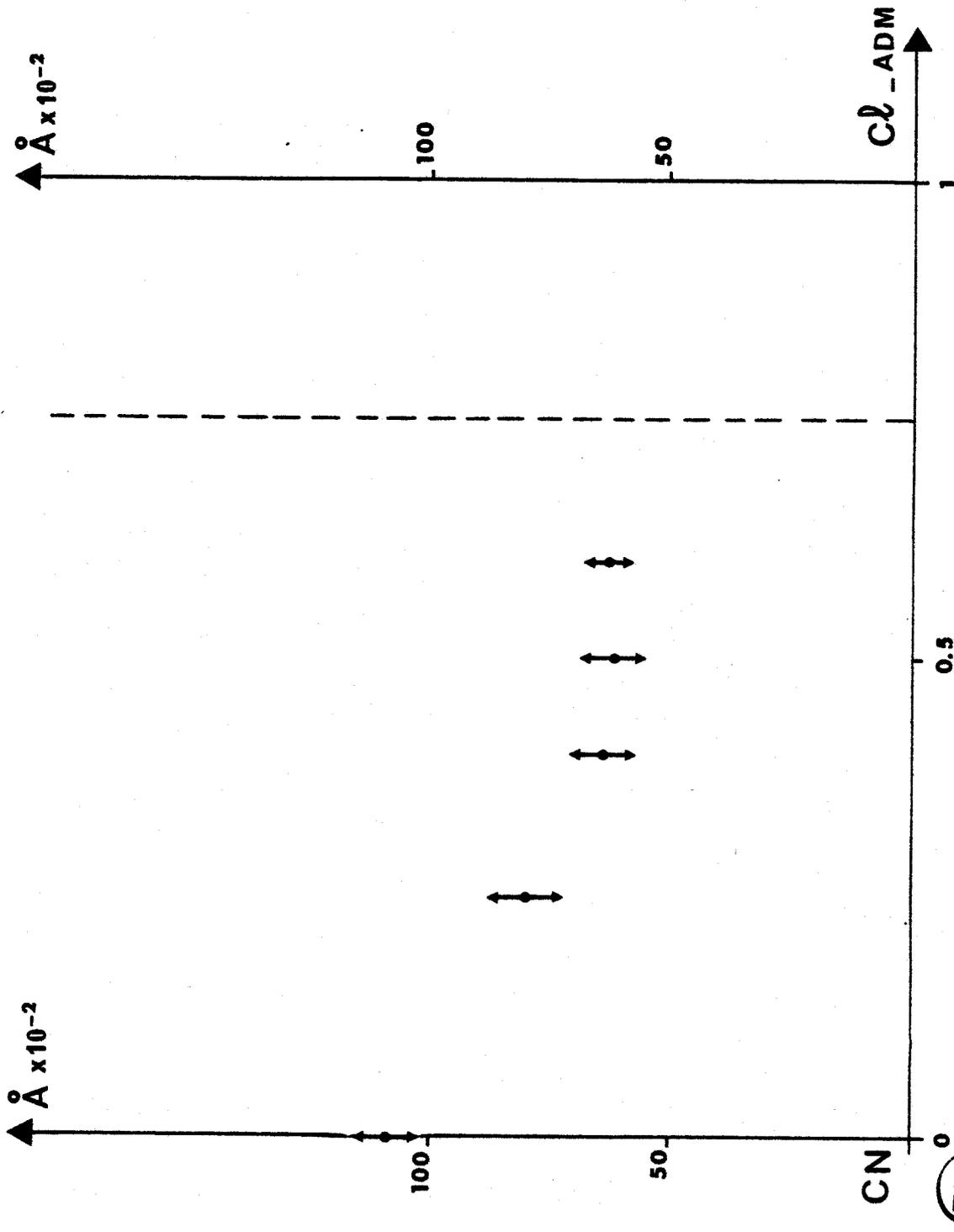
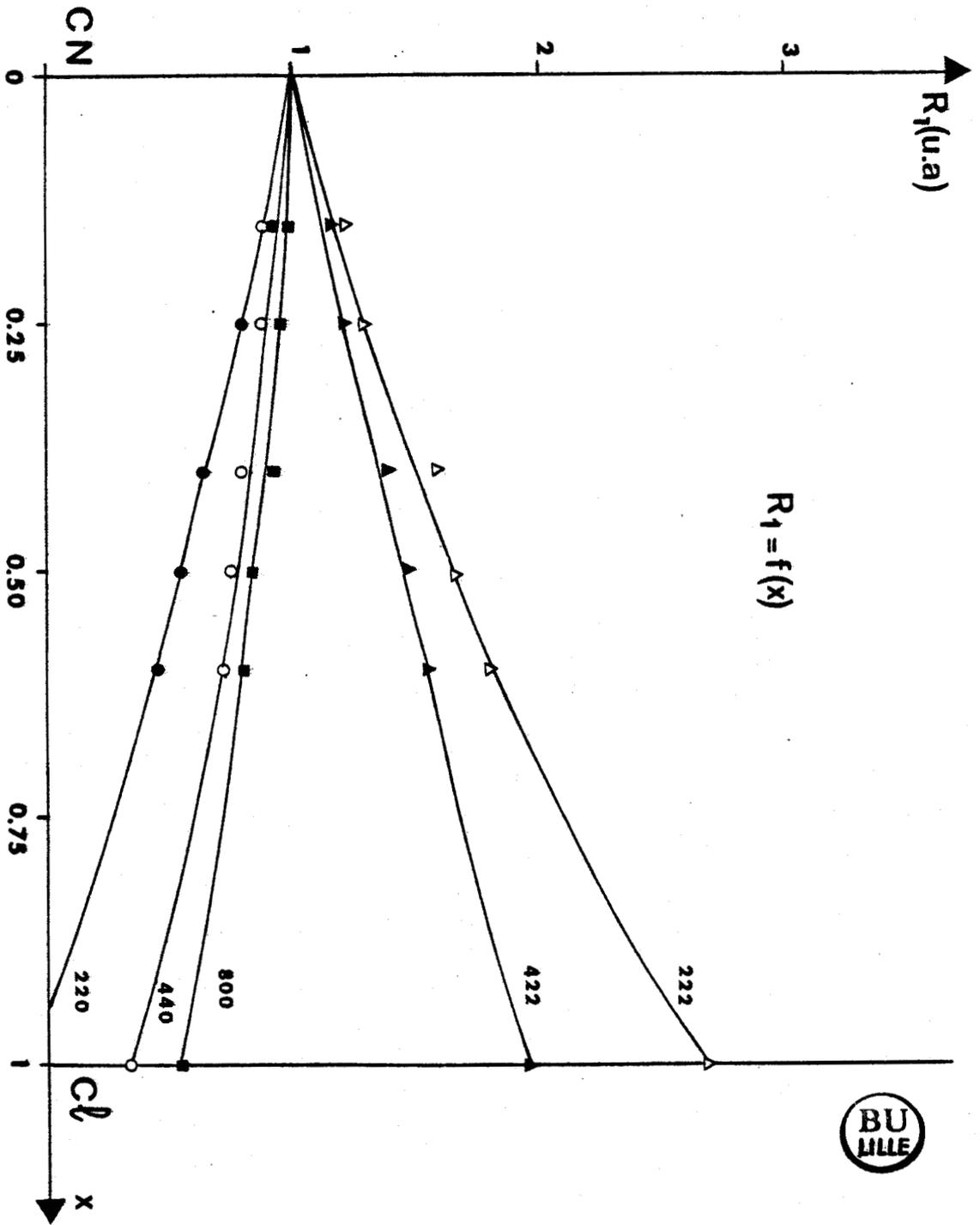


Figure 7.14

Variation de l'excentrement U_3 avec la concentration, \bar{T} anisotrope

T = 110 K phase vitreuse



Variation de R_1 en fonction de la concentration.
Figure 7.15.



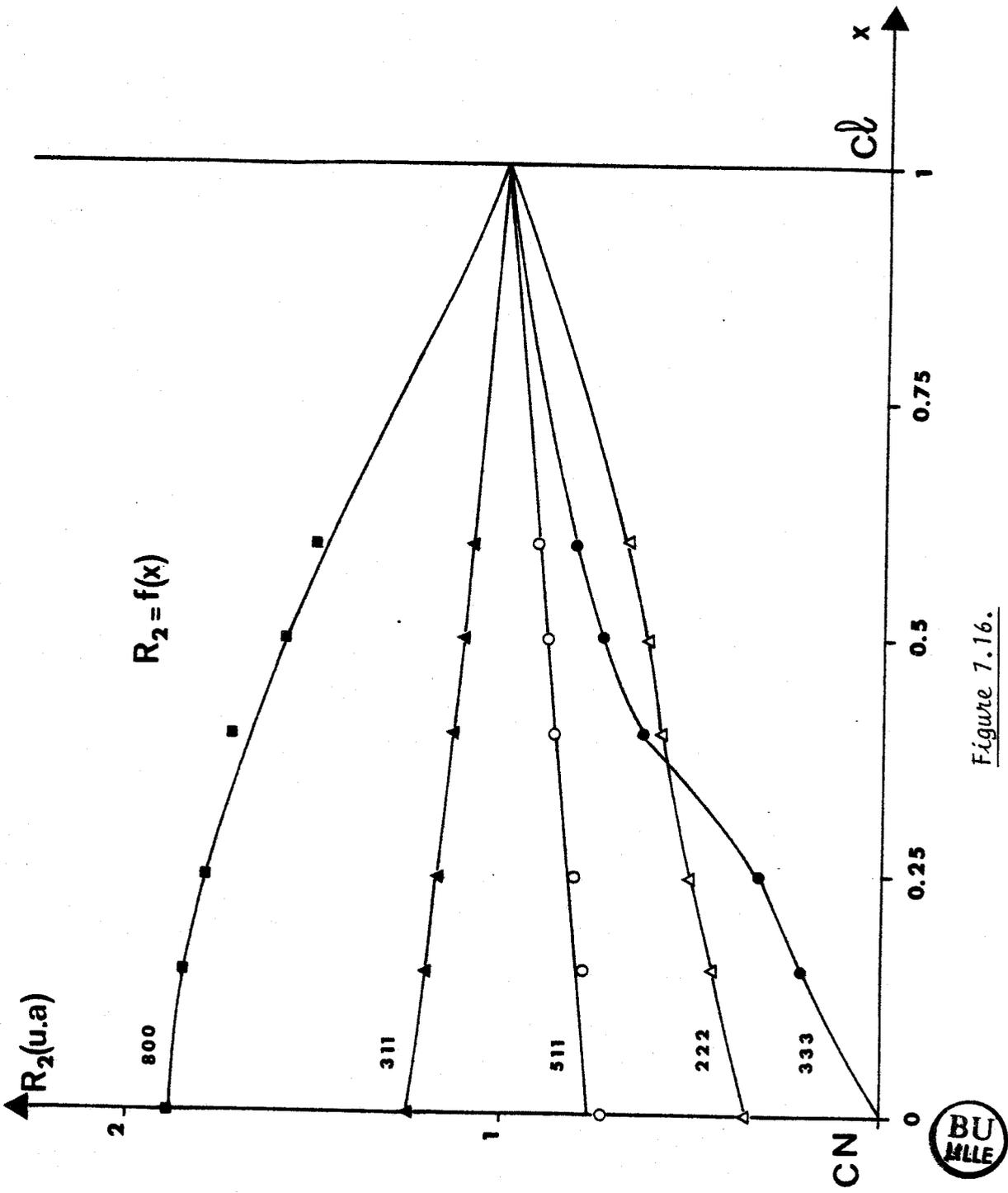
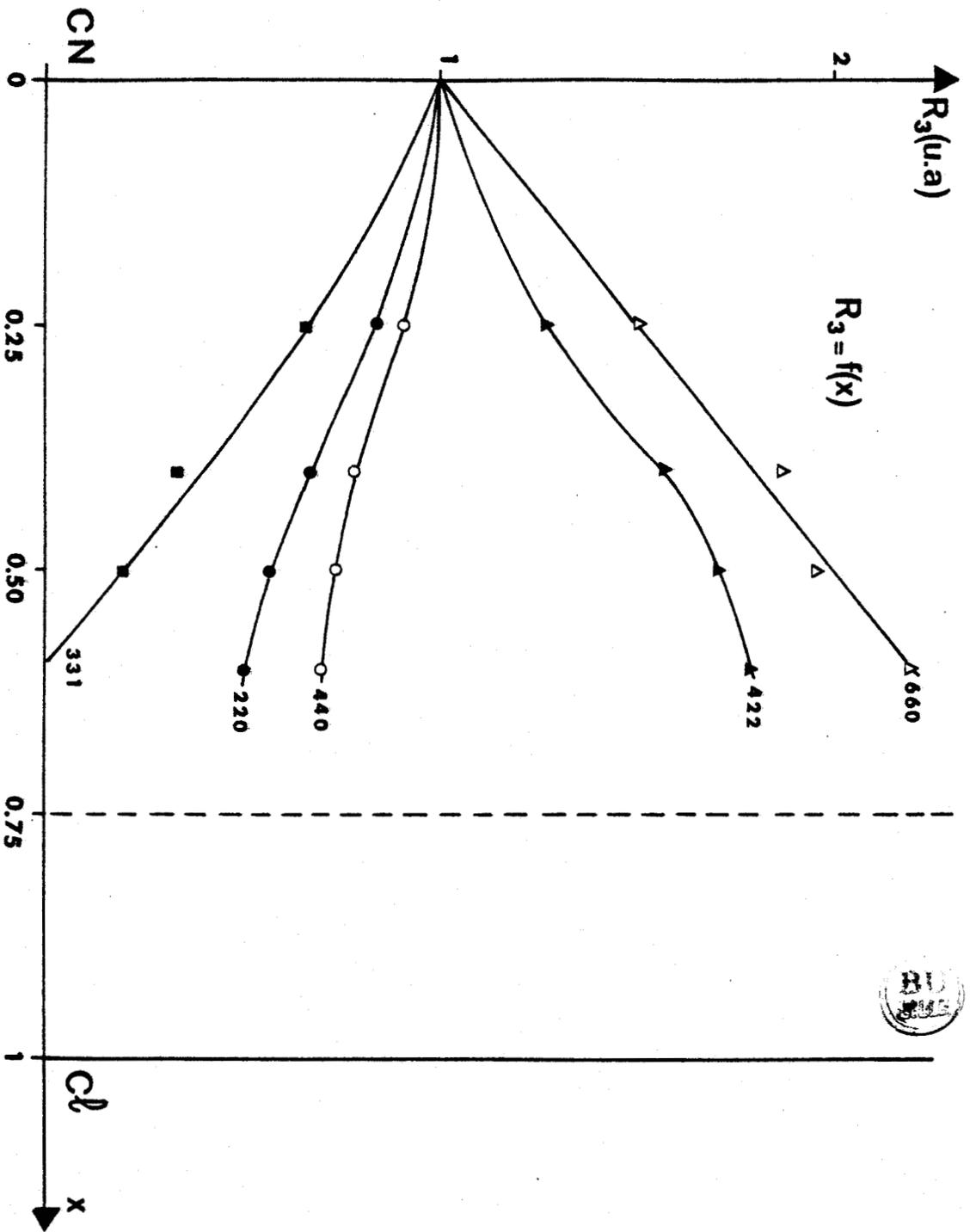


Figure 7.16.
Variation de R_2 en fonction de la concentration.



Variation de R_3 en fonction de la concentration.

Figure 7.17.

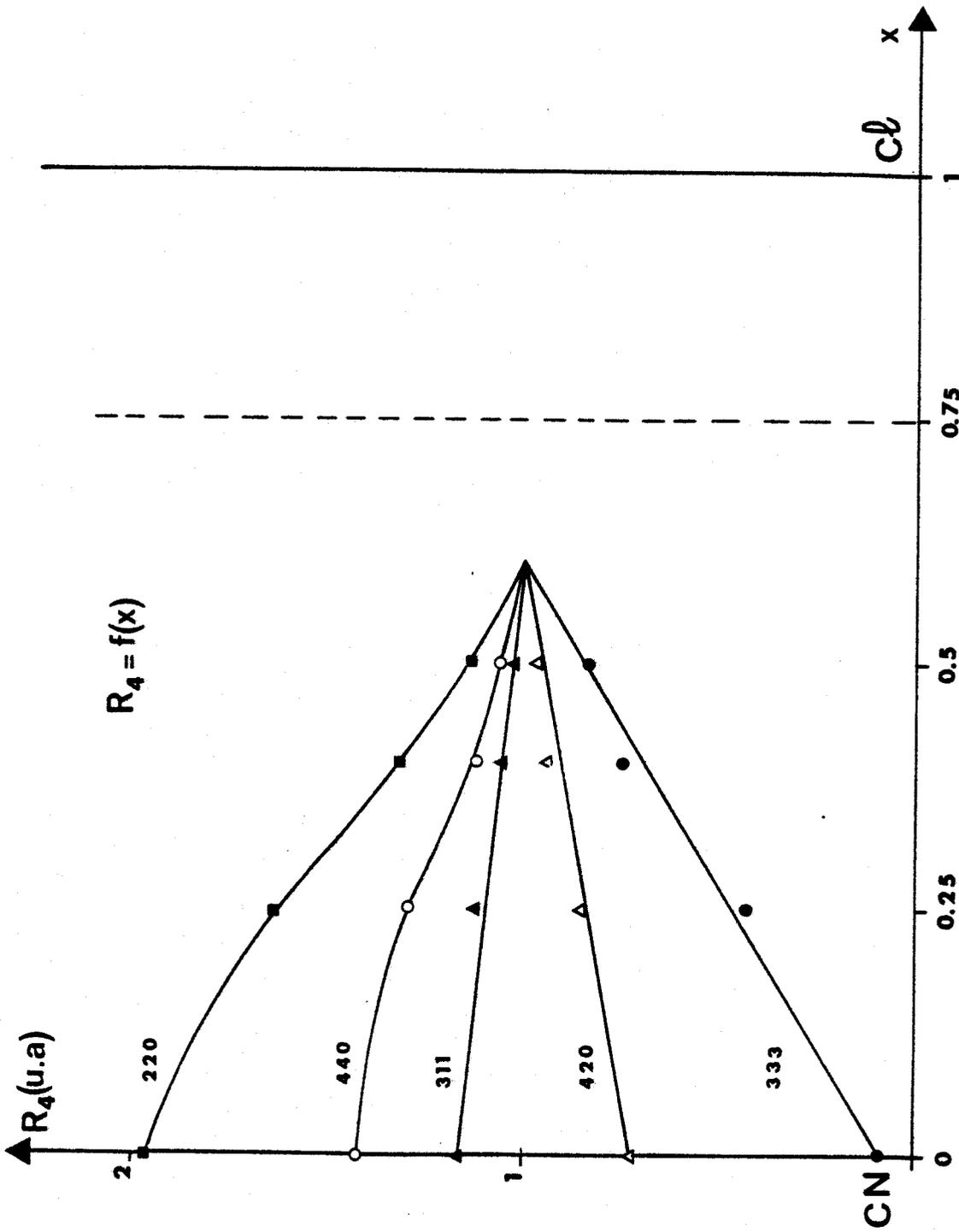


Figure 7.18.

Variation de R_4 en fonction de la concentration.



$$R_4 = \frac{F(h,k,l)_x}{F(4\ 0\ 0)_x} \cdot \frac{F(4\ 0\ 0)_{x=0.6}}{F(h,k,l)_{x=0.6}} \quad (\text{Phase vitreuse}).$$

Pour effectuer ces renormalisations, les réflexions 4 0 0 ont été utilisées ; elles sont en effet moins affaiblies par de possibles extinctions que les raies 200 ou 111.

Les différentes courbes montrent que certaines réflexions sont caractéristiques du CN-Adm et d'autres du Q-Adm. En particulier, la réflexion 220 a une intensité quasiment nulle pour $x = 1$ et la raie 333 est considérée comme nulle pour $x = 0$ dans les phases plastiques.

Les intensités de deux réflexions ont été mesurées en fonction de la température dans la phase vitreuse du CN-Adm [12] (Figure 7.19).

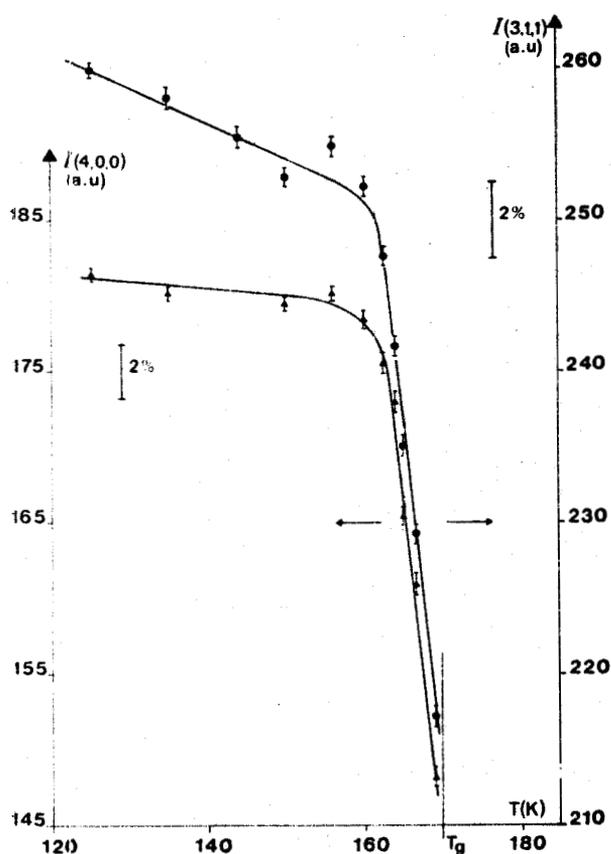


Figure 7.19.

Intensités des réflexions 3 1 1 et 4 0 0 du CN-Adm en fonction de la température.



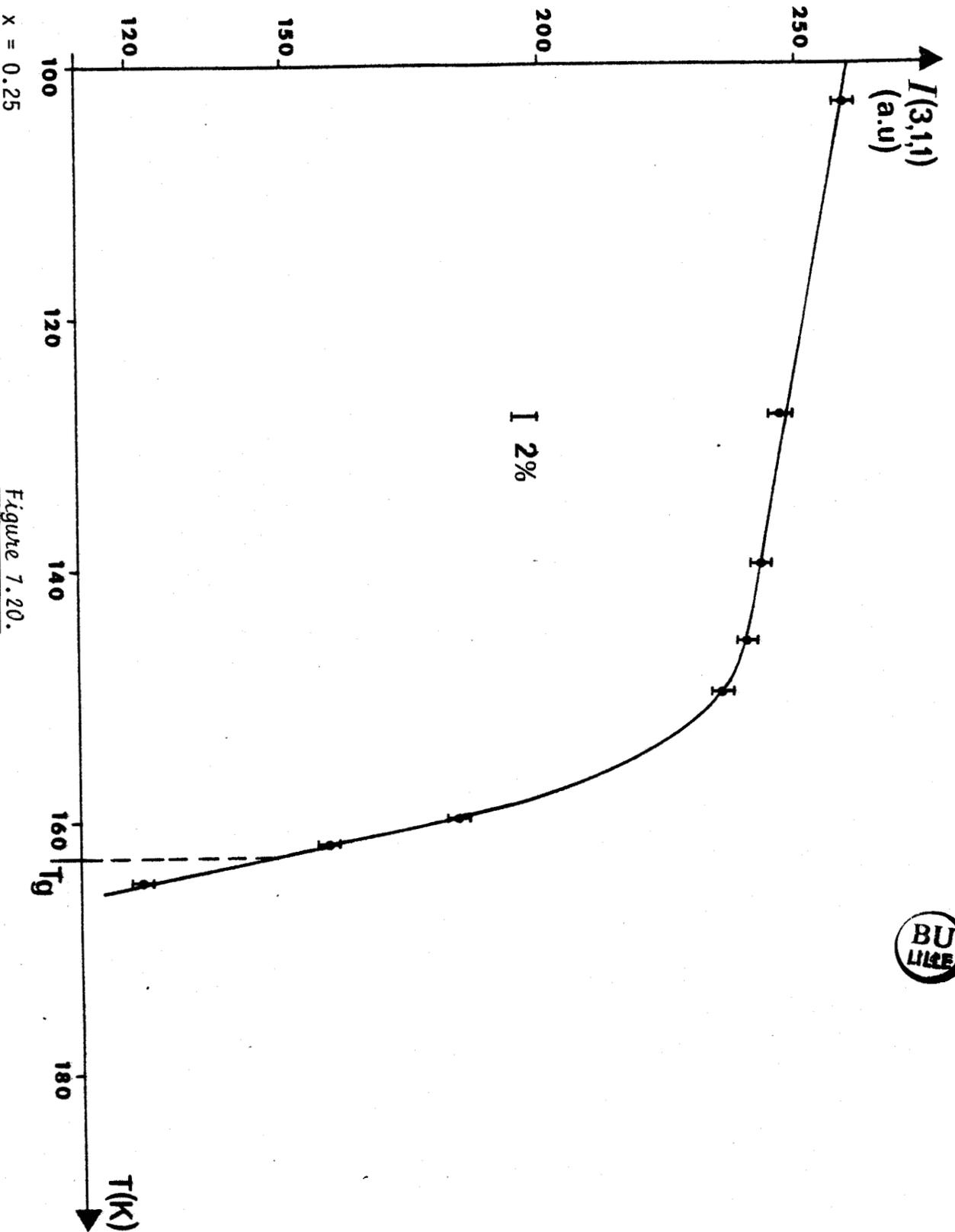
Pour les deux réflexions, la dépendance de l'intensité par rapport à la température est fonction d'une variation normale du facteur de Debye-Waller en dessous de 160 K ($T_g - 10$ K). Entre 160 K et 170 K, il y a un important affaiblissement de l'intensité (13 % pour 311 et 17 % pour 400).

Une étude a été aussi effectuée sur l'intensité de la réflexion 311 dans la phase vitreuse du mélange de composition $x = 0.25$. Le comportement de l'intensité est analogue à celui relatif au CN-Adm, mais la décroissance est plus importante : 40 % entre 153 K et 163 K (figure 7.20). Le cristal n'a pas été détruit au passage de la transition vitreuse contrairement au cristal de CN-Adm.

Le monocristal a été recuit au-dessus de la température de transition vitreuse à $T = 178$ K. Les raies de Bragg ont peu à peu repris des valeurs proches des intensités initiales, alors que l'on s'attendait à ce que le cristal se détériore peu à peu. Une collection de données a donc pu être entreprise (Paragraphe 7.4.1. d). Après trois heures de recuit, les réflexions de Bragg ont commencé à s'affaiblir, la température du cristal a alors été remontée rapidement jusqu'à 295 K et on s'est aperçu que les intensités des raies avait repris les valeurs qu'elles avaient à cette température avant la trempe du cristal. En comparant ces résultats avec ceux de Descamps relatifs au CN-Adm pur [63], on peut lier la décroissance des réflexions de Bragg au passage de T_g , à la croissance de domaines de symétrie quadratique. Le recuit au-dessus de T_g entraîne une réapparition de la phase cubique métastable, celle-ci étant peu à peu remplacée par la phase ordonnée (recristallisation lente).

La largeur de la raie 311 a été mesurée en fonction de la température près de la transition vitreuse pour $x = 0.25$ et $x = 0.6$ (Figures 7.21 et 7.22). On observe que la largeur à mi-hauteur de cette réflexion augmente plus fortement pour $x = 0.6$ que pour $x = 0.25$, au voisinage de T_g . Les rayons X permettent donc de déceler des phénomènes liés à la transition vitreuse.

Compte tenu des résultats de DSC, on peut envisager l'étude d'un mélange de composition $x = 0.1$ dans les phases I, I' et I_g ; on pourrait préciser une partie des résultats précédents concernant l'agitation thermique. Des mesures réalisées d'une manière continue sur tout le domaine de température, permettraient de mieux définir le comportement de ces cristaux vitreux.



$x = 0.25$

Variation de l'intensité de la raie 3 1 1 en fonction de la température

Figure 7.20.



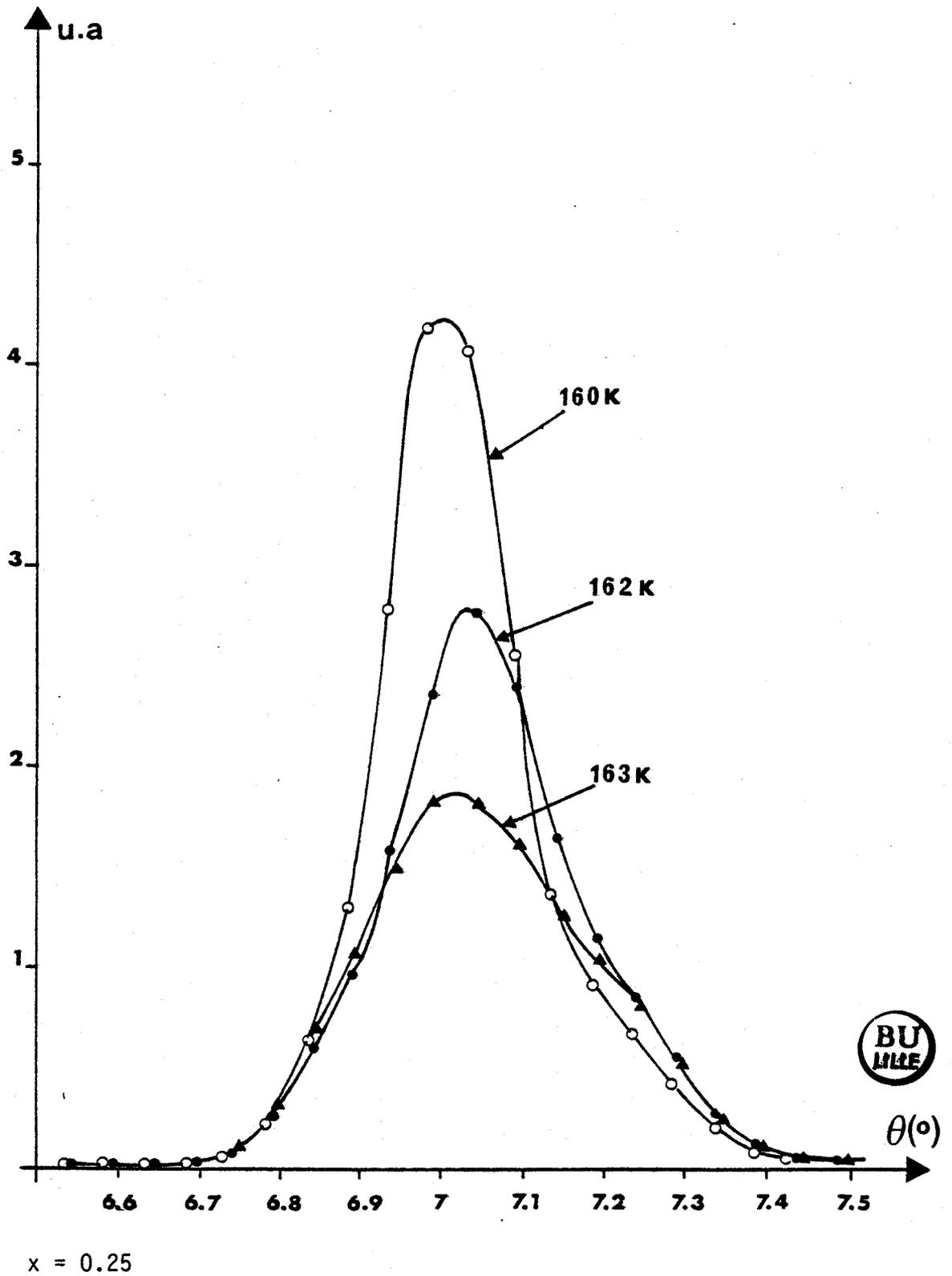
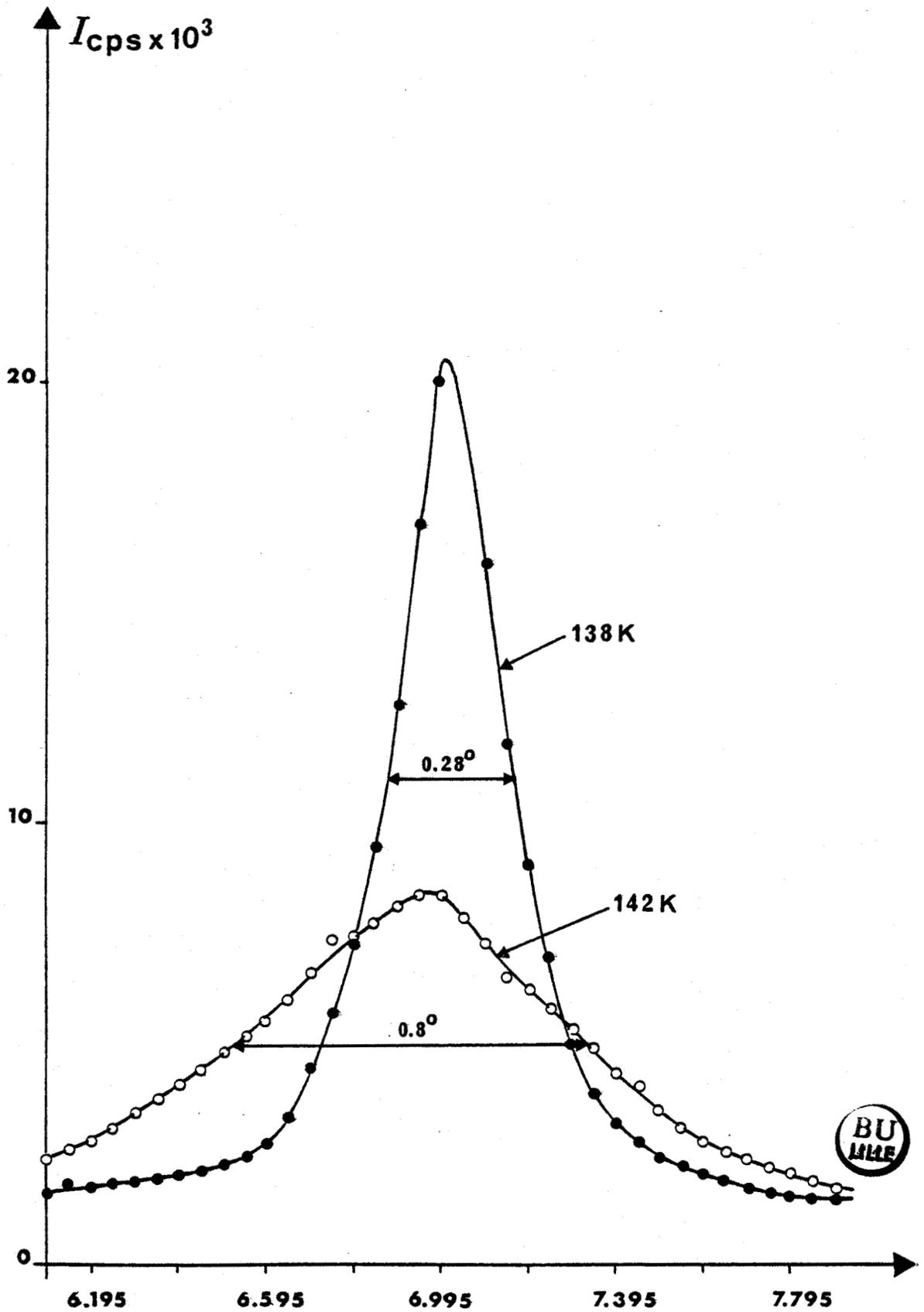


Figure 7.21.

Evolution de la raie 3 1 1 à la remontée en température près de T_g .



x = 0.6

Figure 7.22.

Evolution de la raie 3 1 1 en fonction de la température.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de confirmer l'importance de l'agitation thermique dans la phase plastique du chloroadamantane et de déterminer un coefficient de dilatation volumique dans cette même phase.

A partir des composants purs, cyano et chloroadamantane, nous avons élaboré de nouveaux matériaux dont les concentrations ont été vérifiées par chromatographie. Seuls des monocristaux de concentration en Cl-Adm, $x \leq 0.6$, ont pu être réalisés ; par contre des échantillons polycristallins peuvent être fabriqués sur toute la gamme de concentration.

Nous avons ensuite essayé de relier les températures des transitions, plastique \rightarrow liquide et ordonnée \rightarrow plastique, avec un modèle de diagramme de phase. Dans le cas des températures de fusion, l'accord entre le modèle calculé et les points expérimentaux, est excellent. Des mesures d'enthalpie de fusion pour toutes les concentrations pourraient être envisagées, ainsi que des mesures de capacité calorifique. Pour les températures de transition, ordonnée \rightarrow plastique, on ne peut que proposer actuellement des modèles hypothétiques qui rendent compte, partiellement au moins, des données expérimentales.



Nous avons montré que les mélanges peuvent être trempés, pour $x \leq 0.7$. La température de transition vitreuse décroît quand la concentration augmente. Les phases métastables des composés de concentration, $0.05 \leq x \leq 0.7$, peuvent permettre, par leur "durée de vie", d'étudier la cinétique de la transition, ordonnée \rightarrow plastique ou d'explorer la cinétique de la "recristallisation" et l'apparition éventuelle de phases intermédiaires. De plus pour ces mêmes concentrations, des vitesses de trempe très faibles peuvent être utilisées (1.25 K/min).

Les analyses de diffraction X ont permis l'étude des positions des molécules et de leur agitation thermique. Les molécules sont toujours situées le long des axes 4 du cube et l'agitation thermique croît avec la concentration x en Cl-Adm dans la phase plastique. Dans la phase vitreuse, il semble que le Cl-Adm ne provoque guère de modification de volume ou d'agitation thermique. Il serait intéressant de compléter ces études en fabriquant des monocristaux des concentrations, $x > 0.6$, afin de préciser le comportement de la variation de volume en fonction de la concentration dans la phase plastique des mélanges.

Nous pouvons dire qu'une partie de nos objectifs de départ sont atteints et ceci après bien des difficultés pour obtenir nos produits. Les résultats obtenus permettent de poursuivre cette étude à l'aide d'autres techniques expérimentales (R.M.N. et diffusion des neutrons), qui peuvent exploiter les avantages de ce type de cristaux vitreux : simplicité et rigidité des molécules, température de fusion éloignée de la température ambiante, existence de phases métastables durables, vitesse de trempe facile à obtenir et température de transition vitreuse pas trop basse.

Deux gros points restent à éclaircir : il faut caractériser de manière certaine les phases basse-température (des essais de fabrication de monocristaux de mélanges à basse-température pourraient être effectués) et la différenciation des mouvements de chaque molécule reste à mettre en évidence, puisque les essais d'affinement de structure avec un modèle à deux molécules, n'ont pas donné de résultats significatifs.

REFERENCES

- [1] TIMMERMANS J., J. Phys. Chem. Solids, 18, n° 1 (1961), 1 - 8.
- [2] ADACHI K., SUGA H. et SEKI S., Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968), 1073.
- [3] SUGA H. et SEKI S., J. Non-Cryst. Solids, 16 (1974), 171.
- [4] FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., LEFEBVRE J., et DESCAMPS M. ; J. Phys. C : Solid State Phys. 16 (1983). 265-269.
- [5] GUINIER A., Théorie et Technique de la radiocristallographie (Dunod, PARIS) 1956.
- [6] SAUVAJOL J.L., Thèse d'Etat, Lille (1983).
- [7] WILLIS B.T.M. et PAWLEY G.S., Acta Cryst. A26 (1970). 254 - 259.
- [8] CRUICKSHANK D.W.J., Acta Cryst. 9 (1956), 757.
- [9] SCHOMAKER V. et TRUEBLOOD K.N., Acta Cryst. B 24 (1968), 63-76.
- [10] HUGHES E.W., J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941).
- [11] FOULON M., Thèse de 3ème cycle, Lille (1975).
- [12] FOULON M., LEFEBVRE J., AMOUREUX J.P., MULLER M. et MAGNIER D., J. Physique 46 (1985), 919-26.
- [13] LEFEBVRE J., Thèse de 3ème cycle, Lille (1971).
- [14] LEFEBVRE J., FOURET R. et ZEYEN, C.M.E., J. Physique 45 (1984), 1317-1327.
- [15] ANDRE D., FOURME R. et RENAUD M., Acta Cryst. B 27 (1971), 2371-80.

- [16] VON SCHLEYER P. et NICHOLAS R.D., J. Amer. Chem. Soc. 83, (1961), 2700.
- [17] DEADY L.W., KENDALL M., TOPSOM R.D. et JONES R.A.Y., J. Chem. Soc. Perkin II (1973), 416.
- [18] OONK H.A.J., communication privée 1986.
- [19] KRISHNAMURTHY V.V., IYER P.S. et OLAH G.A., J. Org. Chem. 48-20 (1983), 3373-8.
- [20] CHADWICK D., LEGON A.C. et MILLEN, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68-12 (1972), 2064-2069.
- [21] FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., CAVROT J.P. et MULLER M., J. Phys. C : Solid State Phys. 17 (1984) 4213-29.
- [22] BONJOUR E. et CALEMCZUK R., communication privée (1983).
- [23] AMOUREUX J.P. et BEE M., Acta Cryst. B 35 (1979), 2957-62.
- [24] AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BENADA M., BEE M. et SAUVAJOL J.L., J. Physique 44 (1983), 513-20.
- [25] KOVACS A.J., Fortschr. Hochpolym. - Forsch. 3 (1963), 394.
- [26] SAHOUR M., Thèse de Doctorat d'Université, Lille (1986).
- [27] BEE M., AMOUREUX J.P. et DIANOUX J., Mol. Phys. 41 (1980), 325-39.
- [28] BEE M., FOULON M., AMOUREUX J.P., CAUCHETEUX C. et POINSIGNON C., J. of Physics C (1986) soumise.
- [29] ROLLAND J.P., Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1985).
- [30] DESCAMPS, M., CAUCHETEUX C., ODOU G. et SAUVAJOL J.L., J. Physique Lett. 45 (1984), 719-27.

- [31] DESCAMPS M., ODOU G. et CAUCHETEUX C., J. Physique Lett. 46, (1985), 261-65.
- [32] PHILLIPS W.A., J. Low Temp. Phys. 7, (1972), 351.
- [33] ANDERSON P.W., HALPERIN B.I. et VARMA C., Philos. Mag. 25, (1972), 1.
- [34] VACHER, PELOUS, BONNET, BOISSIER et SAUVAJOL, Proceeding of the XVth European Symposium on dynamical properties of solid LEUVEN (1983).
- [35] CLARCK T., MAC O KNOX T., MACKLE H. et MAC KERVEY A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 (1977), 1224-31.
- [36] AMOUREUX J.P., Thèse d'Etat, Lille (1980).
- [37] BEE M. et AMOUREUX J.P., Mol. Phys. 48 (1983), 63-79.
- [38] AMOUREUX J.P., BEE M. et SAUVAJOL J.L., Mol. Phys. 45, (1982), 709-719.
- [39] FOULON M. et BELGRAND T., Réunion de l'Association Française de Cristallographie, Lille (1983) et communication privée (1985).
- [40] AMOUREUX J.P. et FOULON M., J. of Physics C (1986), soumise.
- [41] MAC NAUGHTON J.L. et MORTIMER C.T., La Calorimétrie Différentielle à Balayage. Perkin Elmer Corporation, Norwalk (1975).
- [42] WATSON E.S., O'NEILL M.J., JUSTIN J. et BRENNER N., Anal. Chem. 36 (1964), 1233.
- [43] OONK H.A.J., Phase Theory ; Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1981).
- [44] REDLICH O. et KISTER A.T., Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 345.
- [45] OONK H.A.J., J. Chem. Education 47 (1970), 227.

- [46] OONK H.A.J., Rec. Trav. Chim. Pays Bas 87 (1968) 1345.
- [47] AMOUREUX J.P., NOYEL G., FOULON M., BEE M. et JORAT L., Mol. Phys. 52 (1984), 161-71.
- [48] FUCHS A., Thèse d'Etat, Orsay (1983).
- [49] WUNDERLICH B., Thermochem. Acta, 5 (1973), 369.
- [50] GORS C., Communication privée (1986).
- [51] BRENNAN N.P., Thermal Analysis Application Study 14, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (1974).
- [52] 1er Rapport semestriel du Contrat 83/1320 passé avec la Direction des Recherches, Etudes et Techniques.
- [53] ILLERS K.H., Makromolekulare Chem. 127, (1969), 1-33.
- [54] DWORKIN A., FUCHS A., GHELFENSTEIN M. et SZWARC H., J. Physique Lettres 43 (1982), 21.
- [55] KISHIMOTO K., SUGA H. et SEKI S., Bull. Chem. Soc. Japan 51 (1978), 1691.
- [56] VEGARD L., Z. Phys. 5 (1921)
- [57] KITAIGORODSKY A.I., Mixed Crystals, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [58] FOULON M., Communication privée (1986).
- [59] BOUILLAUD Y., CHANH N.B. et BEDOIN J., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93 (1970) 300-310.
- [60] CHANH N.B., HAGET Y. et BEDOIN J., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 95 (1972) 281-290.

- [61] KITTEL C., Introduction à la Physique de l'Etat Solide, Dunod, Paris (1972).
- [62] ANDRE D., CECCALDI D. et SZWARC H., J. Physique 45, (1984), 731-37
- [63] DESCAMPS M. et CAUCHETEUX C., 41st International Meeting in Dynamics of Molecular Crystals, Grenoble (1986).

ANNEXE 1

Expression des composantes du tenseur $\bar{\beta}$ d'un atome dont les coordonnées réduites sont x, y, z dans un réseau cubique, le tenseur $\bar{\tau}$ vérifiant l'égalité (5.5.7).

$$\beta_{11} = \frac{2\pi^2}{a^2} T_{11} + 2\pi^2 L_{11} z^2 + 2\pi^2 y^2 L_{33}$$

$$\beta_{12} = - 2\pi^2 x y L_{33}$$

$$\beta_{13} = - 2\pi^2 x z L_{11}$$

$$\beta_{22} = \frac{2\pi^2}{a^2} T_{11} + 2\pi^2 z^2 L_{11} + \frac{2\pi^2}{a^2} x^2 L_{33}$$

$$\beta_{23} = - 2\pi^2 y z L_{11}$$

$$\beta_{33} = \frac{2\pi^2}{a^2} T_{33} + 2\pi^2 (x^2 + y^2) L_{11}$$

ANNEXE 2

Expression des composantes du tenseur $\bar{\beta}$ d'un atome dont les coordonnées réduites sont x, y, z dans un réseau cubique, relativement au modèle de densité électronique cylindrique.

$$\beta_{11} = \frac{2\pi^2}{a^2} T_{11} + 2\pi^2 L_{11} z^2$$

$$\beta_{22} = \beta_{11}$$

$$\beta_{33} = \frac{2\pi^2}{a^2} T_{33} + 2\pi^2 (x^2 + y^2) L_{11}$$

$$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

ANNEXE 3

Tables des Facteurs de structure observés et calculés
en fonction de x (fraction molaire du chloroadamantane
dans les mélanges étudiés).

Les facteurs de structure sont normés à l'échelle de six molécules par maille.

FO désigne le facteur de structure observé

FCI désigne le facteur de structure calculé avec un tenseur $\bar{\bar{T}}$ isotrope

FCA désigne le facteur de structure calculé avec un tenseur $\bar{\bar{T}}$ anisotrope.

X = 0.00			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	FO	FCI	FCA	FO	FCI	FCA
2	0	0	506.9	540.0	538.1	503.7	530.8	536.3
4	0	0	173.4	-181.2	-180.7	199.0	-194.6	-197.7
6	0	0	8.7	-10.4	-12.3	5.5	7.9	3.5
8	0	0	48.5	51.4	49.5	81.0	83.8	80.5
10	0	0	14.3	11.7	12.7	28.7	24.2	26.3
12	0	0	-	-	-	16.4	11.1	10.8
14	0	0	-	-	-	22.5	20.0	18.2
2	2	0	57.9	66.9	67.2	60.1	65.4	66.5
4	2	0	79.5	-84.0	-83.1	75.6	-80.2	-80.4
6	2	0	13.8	10.7	10.2	29.2	28.1	27.0
8	2	0	21.7	21.7	20.5	30.7	33.2	31.0
12	2	0	-	-	-	8.6	4.4	4.7
14	2	0	-	-	-	14.3	12.1	11.6
4	4	0	47.3	42.8	42.6	72.1	64.9	65.1
6	4	0	47.3	46.0	45.6	69.5	67.9	67.4
10	4	0	-	-	-	4.4	-1.5	-1.5
12	4	0	-	-	-	9.3	8.7	8.6
6	6	0	23.4	21.3	20.7	37.1	31.7	30.4
10	6	0	-	-	-	8.5	10.0	9.9
12	6	0	-	-	-	10.1	12.6	11.6
10	8	0	-	-	-	9.9	8.4	7.7
12	8	0	-	-	-	5.2	6.7	5.9
10	10	0	-	-	-	7.4	7.0	6.1
1	1	1	472.9	505.9	502.9	457.8	484.6	488.9
3	1	1	179.6	-181.7	-181.2	215.6	-211.7	-213.7
5	1	1	116.4	-125.9	-126.1	145.1	-151.1	-153.5
7	1	1	28.6	33.1	32.0	36.3	42.2	40.8
11	1	1	9.0	-9.9	-9.8	20.1	-24.3	-23.8
13	1	1	-	-	-	7.3	4.3	3.2
3	3	1	52.4	-51.1	-51.0	56.5	-57.3	-57.4
5	3	1	13.5	11.4	11.4	19.0	15.3	15.8
7	3	1	33.7	32.7	32.9	42.9	43.4	44.2
9	3	1	9.2	-7.9	-8.2	18.0	-15.1	-15.5
11	3	1	7.1	-7.0	-7.1	15.0	-15.8	-16.3
13	3	1	-	-	-	6.5	4.0	4.1
5	5	1	33.5	35.9	35.5	43.5	44.4	44.1
7	5	1	14.0	13.3	13.4	18.4	16.1	16.8
9	5	1	11.1	-9.8	-9.8	20.7	-18.3	-17.9
11	5	1	-	-	-	9.3	-5.6	-6.6
7	7	1	-	-	-	15.3	9.4	10.4
9	7	1	-	-	-	5.0	2.0	2.7
11	7	1	-	-	-	4.7	6.0	4.9
2	2	2	91.8	-73.6	-72.9	86.7	-72.1	-72.3
4	2	2	66.4	-61.0	-60.2	63.8	-58.0	-57.6
6	2	2	-	-	-	7.5	3.0	8.7
8	2	2	-	-	-	8.3	-6.3	-7.3
10	2	2	8.1	-5.6	-5.3	15.3	-12.8	-11.8
6	4	2	8.3	8.0	8.3	10.2	8.9	9.6
8	4	2	10.8	-11.3	-11.5	23.7	-24.0	-24.2
10	4	2	-	-	-	9.7	-7.6	-7.6
6	6	2	-	-	-	7.6	-9.9	-10.1
8	6	2	7.5	-7.8	-7.9	16.7	-17.7	-17.8
8	8	2	-	-	-	10.2	-12.4	-12.5
3	3	3	-	-	-	6.5	16.0	15.9
5	3	3	13.8	18.0	18.3	16.4	23.2	24.0
7	3	3	16.6	15.5	16.4	25.4	23.2	25.2
9	3	3	9.2	-7.6	-7.7	10.6	-9.7	-9.9
11	3	3	-	-	-	6.8	-8.4	-9.2
5	5	3	-	-	-	8.3	-6.5	-6.0
9	5	3	-	-	-	5.1	-1.1	-1.0



X = 0.00			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
7	7	3	-	-	-	15.9	15.9	16.7
9	7	3	-	-	-	9.2	9.9	10.2
9	9	3	-	-	-	6.2	-4.9	-4.7
11	9	3	-	-	-	10.4	-6.0	-6.0
4	4	4	20.0	-16.5	-16.5	34.1	-27.1	-27.3
6	4	4	16.2	-19.9	-19.5	33.6	-36.4	-35.8
8	4	4	10.6	-10.2	-10.2	20.4	-21.1	-21.2
10	4	4	-	-	-	6.1	3.8	3.4
6	6	4	15.8	-17.2	-16.9	31.6	-32.4	-32.3
8	6	4	-	-	-	7.9	-4.8	-5.5
10	6	4	-	-	-	9.4	8.7	8.5
8	8	4	-	-	-	6.2	-5.1	-5.9
10	8	4	-	-	-	5.4	-4.2	-4.0
5	5	5	23.7	-26.9	-26.3	45.3	-45.5	-44.6
7	5	5	-	-	-	7.8	-4.3	-3.2
9	5	5	-	-	-	8.2	10.3	10.0
11	5	5	-	-	-	4.8	-2.4	-2.8
7	7	5	7.4	6.5	6.7	20.3	21.3	21.6
9	7	5	-	-	-	10.8	12.0	11.8
9	9	5	-	-	-	7.6	-6.2	-5.9
6	6	6	7.6	-6.4	-6.3	12.8	-12.0	-12.2
8	6	6	-	-	-	7.7	7.4	6.4
10	6	6	-	-	-	10.9	8.4	7.9
7	7	7	12.5	8.9	9.0	34.6	29.3	29.3



X = 0.15 PHASE PLASTIQUE

T = 295 K

H	K	L	FO	FCI	FCA
2	0	0	508.1	547.8	545.3
4	0	0	175.7	-173.7	-172.8
8	0	0	48.1	51.4	51.4
10	0	0	13.7	11.9	11.7
8	2	0	20.2	19.9	20.1
6	2	0	20.5	18.1	18.0
4	2	0	86.0	-88.6	-88.2
2	2	0	54.2	60.5	60.1
4	4	0	44.3	39.8	39.5
6	4	0	51.8	51.9	51.6
6	6	0	29.3	29.5	29.3
1	1	1	473.0	507.8	505.7
3	1	1	174.1	-172.5	-171.7
5	1	1	125.4	-132.9	-132.0
7	1	1	25.1	27.6	27.6
11	1	1	9.4	-10.8	-10.7
7	3	1	32.2	31.3	31.1
5	3	1	11.9	9.4	9.4
3	3	1	41.4	-40.3	-40.0
5	5	1	28.9	30.7	30.6
7	5	1	11.0	10.2	10.1
9	5	1	8.5	-8.9	-8.9
2	2	2	111.4	-91.1	-90.7
4	2	2	77.2	-72.8	-72.5
6	2	2	6.6	4.0	3.8
10	2	2	8.7	-7.4	-7.4
8	4	2	11.8	-14.0	-13.8
6	4	2	11.0	11.0	10.8
4	4	2	10.5	-5.1	-5.1
8	6	2	7.8	-7.6	-7.5
3	3	3	10.3	25.5	25.4
5	3	3	16.2	21.4	21.2
7	3	3	13.0	16.9	16.6
4	4	4	24.0	-19.9	-19.7
6	4	4	15.3	-16.9	-16.8
8	4	4	11.6	-12.2	-12.0
6	6	4	14.1	-12.8	-12.7
5	5	5	26.1	-29.2	-29.0
7	5	5	3.0	-7.1	-7.1
7	7	5	8.6	4.8	4.8
8	6	6	7.4	4.7	4.7
7	7	7	13.4	7.7	7.6



X = 0.25			PHASE PLASTIQUE			PHASE METASTABLE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 178 K			T = 110 K		
H	K	L	FO	FCI	FCA	FO	FCI	FCA	FO	FCI	FCA
2	0	0	512.0	544.6	541.7	502.2	538.6	538.3	506.9	536.7	539.5
4	0	0	173.0	-173.5	-172.7	186.9	-180.7	-180.6	196.8	-186.4	-187.5
6	0	0	5.3	9.4	9.0	18.4	24.9	24.9	26.2	35.5	35.4
8	0	0	45.8	48.1	47.5	69.6	65.2	65.4	83.7	83.6	83.7
10	0	0	12.2	9.5	9.5	-	-	-	25.3	19.7	19.9
12	0	0	-	-	-	-	-	-	18.1	12.4	12.4
14	0	0	-	-	-	-	-	-	18.0	13.3	13.3
2	2	0	46.1	52.4	52.1	48.6	51.8	51.9	49.9	51.2	51.5
4	2	0	87.5	-92.1	-91.6	87.1	-91.5	-91.3	86.9	-90.9	-91.4
6	2	0	22.5	21.4	21.3	34.7	34.4	34.5	42.6	43.4	43.5
8	2	0	18.7	17.6	17.4	26.8	22.6	22.7	30.3	28.9	29.0
12	2	0	-	-	-	-	-	-	11.2	6.7	6.8
14	2	0	-	-	-	-	-	-	12.2	8.2	8.2
4	4	0	41.3	36.9	36.6	55.8	46.7	47.0	64.7	55.9	56.1
6	4	0	51.5	53.2	52.9	69.9	67.3	67.5	80.1	79.6	79.9
10	4	0	-	-	-	-	-	-	10.2	-7.7	-7.8
12	4	0	-	-	-	-	-	-	13.2	12.1	12.2
14	4	0	-	-	-	-	-	-	9.9	6.0	6.0
14	6	0	-	-	-	-	-	-	8.6	4.9	4.9
12	6	0	-	-	-	-	-	-	12.7	16.5	16.6
10	6	0	-	-	-	-	-	-	8.4	9.8	9.8
6	6	0	30.3	31.9	31.6	46.4	43.0	43.2	55.3	53.3	53.6
10	8	0	-	-	-	-	-	-	8.3	4.9	4.8
12	8	0	-	-	-	-	-	-	7.4	7.4	7.4
1	1	1	476.3	506.0	503.3	457.0	487.1	486.7	455.2	480.9	483.5
3	1	1	170.3	-164.9	-164.0	188.8	-184.6	-184.6	205.7	-196.1	-197.2
5	1	1	126.1	-133.4	-132.8	142.7	-145.6	-146.2	156.2	-158.9	-159.9
7	1	1	23.0	25.8	25.6	24.1	28.7	28.4	24.7	29.5	29.6
9	1	1	-	-	-	8.2	12.0	11.8	7.2	10.8	11.0
11	1	1	9.3	-10.6	-10.5	-	-	-	21.1	-24.7	-24.8
11	3	1	7.0	-7.1	-7.1	-	-	-	13.6	-13.7	-13.9
9	3	1	-	-	-	-	-	-	10.0	-4.7	-4.7
7	3	1	31.1	29.7	29.6	36.3	33.9	34.0	38.7	38.3	38.5
5	3	1	11.2	9.3	9.2	15.5	13.3	13.3	19.2	15.7	15.8
3	3	1	36.9	-30.9	-30.6	36.0	-33.8	-33.7	37.2	-33.9	-34.0
5	5	1	26.5	27.2	27.0	33.7	32.2	32.1	37.5	34.1	34.3
7	5	1	9.0	7.9	7.9	10.4	6.4	6.3	10.5	4.8	4.9
9	5	1	-	-	-	-	-	-	16.8	-14.4	-14.5
11	5	1	-	-	-	-	-	-	10.4	-6.2	-6.2
7	7	1	-	-	-	-	-	-	7.5	-2.2	-2.1
2	2	2	117.2	-101.8	-101.2	109.1	-100.9	-101.0	113.5	-102.5	-102.9
4	2	2	79.9	-78.1	-77.7	78.7	-79.3	-79.3	82.8	-80.9	-81.3
6	2	2	8.0	6.4	6.4	11.2	12.1	12.1	13.6	14.5	14.7
8	2	2	-	-	-	9.4	-10.5	-10.7	12.6	-14.4	-14.6
10	2	2	8.4	-7.9	-7.9	-	-	-	21.3	-21.2	-21.3
10	4	2	6.8	-5.6	-5.6	-	-	-	16.2	-15.1	-15.2
8	4	2	12.1	-14.2	-14.1	21.7	-22.8	-23.0	28.5	-30.5	-30.8
6	4	2	11.5	12.7	12.7	14.1	14.8	14.8	14.4	15.2	15.4
4	4	2	11.8	-8.2	-8.2	13.2	-8.9	-8.9	14.7	-9.7	-9.7
6	6	2	-	-	-	7.2	7.3	7.3	-	-	-
8	6	2	-	-	-	-	-	-	13.5	-14.1	-14.2
8	8	2	-	-	-	-	-	-	12.1	-14.5	-14.6
3	3	3	16.0	34.4	34.2	20.8	39.6	40.0	27.0	46.6	46.8
5	3	3	16.5	22.1	22.1	20.5	27.7	28.0	24.9	33.1	33.4
7	3	3	17.5	15.9	15.9	19.8	19.2	19.6	26.0	24.7	24.9
5	5	3	6.1	-3.9	-3.8	6.3	-5.3	-5.3	9.2	-7.2	-7.2
7	7	3	-	-	-	-	-	-	10.9	7.9	7.9
9	7	3	-	-	-	-	-	-	10.7	11.1	11.3



X = 0.25			PHASE PLASTIQUE			PHASE METASTABLE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 178 K			T = 110 K		
H	K	L	FO	FCI	FCA	FO	FCI	FCA	FO	FCI	FCA
13	7	3	-	-	-	-	-	-	7.0	0.4	0.4
11	9	3	-	-	-	-	-	-	9.3	-3.9	-3.9
4	4	4	24.5	-21.2	-21.1	27.4	-30.4	-30.6	46.5	-38.1	-38.3
6	4	4	14.4	-14.8	-14.7	16.4	-21.9	-22.0	30.6	-29.4	-29.6
8	4	4	12.2	-12.0	-11.9	-	-	-	26.1	-25.9	-26.0
10	6	4	-	-	-	-	-	-	9.4	7.8	7.8
6	6	4	11.3	-10.0	-9.8	-	-	-	21.6	-17.3	-17.3
8	8	4	-	-	-	-	-	-	9.4	-7.1	-7.1
10	8	4	-	-	-	-	-	-	8.3	-6.8	-6.8
10	10	4	-	-	-	-	-	-	9.5	-7.6	-7.6
5	5	5	26.7	-30.4	-30.1	28.7	-40.8	-41.1	49.4	-52.1	-52.3
7	5	5	9.6	-8.2	-8.1	-	-	-	14.1	-13.2	-13.3
9	5	5	-	-	-	-	-	-	9.8	11.7	11.8
9	7	5	-	-	-	-	-	-	11.9	10.6	10.7
7	7	5	5.2	3.5	3.5	-	-	-	13.6	10.9	11.0
11	9	5	-	-	-	-	-	-	10.6	-5.2	-5.2
8	6	6	-	-	-	-	-	-	12.8	14.1	14.1
10	6	6	-	-	-	-	-	-	11.8	10.5	10.5
7	7	7	9.2	6.3	6.3	-	-	-	27.9	18.4	18.5
9	7	7	-	-	-	-	-	-	14.4	8.3	



X = 0.40			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
2	0	0	536.1	547.2	547.0	511.0	539.6	543.0
4	0	0	169.7	-168.1	-164.5	190.0	-180.3	-181.5
6	0	0	17.4	20.3	24.1	44.1	51.2	51.1
8	0	0	43.3	45.8	49.3	82.0	83.1	83.0
10	0	0	-	-	-	21.5	16.6	16.9
12	0	0	-	-	-	19.6	12.8	12.9
14	0	0	-	-	-	17.3	9.7	9.4
14	2	0	-	-	-	7.9	6.1	5.9
12	2	0	-	-	-	12.1	7.7	7.3
8	2	0	16.8	15.7	17.9	28.7	27.6	27.5
6	2	0	29.2	27.1	27.3	51.3	51.4	51.6
4	2	0	92.3	-96.1	-95.2	93.1	-96.4	-96.9
2	2	0	35.5	43.9	43.4	38.6	43.3	43.7
4	4	0	36.6	33.0	33.6	54.6	48.7	48.9
6	4	0	54.4	56.0	55.5	83.9	83.4	83.6
10	4	0	-	-	-	13.1	-10.5	-10.6
12	4	0	-	-	-	12.5	12.8	12.9
12	6	0	-	-	-	14.4	16.7	16.7
10	6	0	-	-	-	7.8	8.8	8.8
6	6	0	35.2	36.2	36.1	66.3	62.6	62.7
1	1	1	498.1	507.0	507.9	452.3	477.9	480.9
3	1	1	158.5	-153.9	-154.2	188.1	-185.8	-186.9
5	1	1	133.1	-137.2	-135.1	159.1	-160.9	-161.9
7	1	1	18.7	20.5	22.2	13.4	19.8	19.5
9	1	1	-	-	-	12.3	13.8	14.0
11	1	1	-	-	-	20.8	-23.1	-23.1
11	3	1	-	-	-	12.7	-11.5	-11.6
7	3	1	28.5	27.2	26.8	33.0	33.2	33.3
5	3	1	-	-	-	19.9	16.3	16.4
3	3	1	22.8	-18.5	-19.4	17.9	-19.6	-19.5
5	5	1	20.4	22.1	22.1	29.1	28.6	28.6
9	5	1	-	-	-	12.5	-11.8	-11.7
11	5	1	-	-	-	9.6	-5.6	-5.7
9	9	1	-	-	-	9.5	4.1	4.1
2	2	2	140.8	-118.0	-118.1	129.7	-119.0	-119.7
4	2	2	90.5	-87.3	-87.3	95.7	-93.5	-93.9
6	2	2	12.2	9.0	7.2	17.6	17.7	18.0
8	2	2	-	-	-	14.0	-16.6	-16.8
10	2	2	-	-	-	24.5	-24.4	-24.5
10	4	2	-	-	-	19.1	-18.1	-18.2
8	4	2	12.1	-14.9	-14.3	30.0	-31.8	-31.9
6	4	2	13.4	14.8	13.3	16.2	17.4	17.6
4	4	2	18.5	-13.9	-13.7	27.5	-20.0	-20.1
6	6	2	-	-	-	15.8	15.5	15.6
8	6	2	-	-	-	10.1	-11.1	-11.2
8	8	2	-	-	-	9.8	-13.9	-13.9
3	3	3	30.6	47.7	47.4	53.4	64.4	64.8
5	3	3	19.3	24.2	23.4	32.7	39.0	39.3
7	3	3	18.8	15.7	14.5	25.5	24.1	24.4
9	3	3	-	-	-	7.9	7.8	7.9
7	5	3	-	-	-	7.9	-6.7	-6.6
5	5	3	-	-	-	7.4	-5.9	-5.9
9	7	3	-	-	-	10.3	10.7	10.9
11	11	3	-	-	-	10.3	-2.7	-2.6
4	4	4	27.9	-23.6	-23.0	55.0	-44.9	-45.2
6	4	4	10.9	-12.2	-12.9	27.9	-25.9	-25.9
8	4	4	13.6	-12.4	-12.1	27.8	-26.9	-27.0
6	6	4	-	-	-	13.0	-9.6	-9.6
10	10	4	-	-	-	10.8	-7.8	-7.7
5	5	5	26.8	-30.9	-30.8	51.9	-51.8	-51.9



X = 0.40			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
7	5	5	-	-	-	18.3	-16.5	-16.5
9	5	5	-	-	-	9.3	11.9	11.9
9	7	5	-	-	-	8.8	9.2	9.2
7	7	5	-	-	-	8.0	5.3	5.2
6	6	6	-	-	-	8.8	13.7	13.8
8	6	6	-	-	-	16.4	15.9	15.8
10	6	6	-	-	-	10.5	10.0	9.9
7	7	7	-	-	-	21.3	12.0	12.0
9	7	7	-	-	-	11.0	6.2	6.2



X = 0.50			PHASE PLASTIQUE			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 251 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
2	0	0	472.9	542.1	538.3	508.0	547.6	550.9	520.2	539.7	542.7
4	0	0	160.5	-166.3	-162.6	176.5	-171.8	-170.0	190.6	-179.7	-180.4
6	0	0	22.3	21.3	25.4	30.5	33.9	37.5	49.6	59.1	59.9
8	0	0	37.3	37.1	41.7	51.6	54.3	58.1	81.5	82.1	83.1
10	0	0	-	-	-	14.1	9.1	8.4	20.6	13.6	13.6
12	0	0	-	-	-	9.6	4.1	3.4	20.7	12.9	12.9
14	0	0	-	-	-	-	-	-	13.2	8.4	8.7
14	2	0	-	-	-	-	-	-	8.8	5.3	5.4
12	2	0	-	-	-	-	-	-	9.8	8.3	8.1
10	2	0	-	-	-	-	-	-	9.3	-9.9	-9.9
8	2	0	14.9	12.2	15.1	20.0	17.6	19.9	28.2	26.6	27.0
6	2	0	28.7	27.4	27.9	38.6	36.8	37.3	54.1	55.8	56.1
4	2	0	88.6	-98.2	-97.8	97.2	-101.5	-101.6	95.7	-101.2	-101.7
2	2	0	29.4	35.8	35.7	32.3	37.3	37.5	33.7	36.7	36.9
4	4	0	32.8	27.4	27.7	40.8	34.8	35.5	50.9	44.2	44.5
6	4	0	54.4	51.7	52.1	65.9	66.6	66.9	85.1	85.6	86.1
10	4	0	-	-	-	-	-	-	14.7	-12.4	-12.3
12	4	0	-	-	-	-	-	-	13.6	12.9	12.9
12	6	0	-	-	-	-	-	-	16.3	16.7	16.7
8	6	0	-	-	-	-	-	-	8.9	2.9	2.9
6	6	0	35.9	32.6	33.4	46.6	46.9	47.4	69.1	67.2	67.6
8	8	0	14.0	-3.1	-3.4	-	-	-	-	-	-
1	1	1	441.5	506.7	503.1	459.3	502.1	505.2	464.6	476.9	479.5
3	1	1	146.3	-141.9	-142.0	162.9	-155.3	-156.7	184.9	-178.4	-179.4
5	1	1	128.4	-131.6	-129.2	146.8	-148.8	-147.9	160.9	-162.4	-163.1
7	1	1	20.0	18.5	21.2	16.7	18.6	20.7	10.2	15.4	15.9
9	1	1	-	-	-	11.7	15.9	15.1	13.4	16.4	16.3
11	1	1	-	-	-	12.3	-14.0	-14.1	20.1	-22.4	-22.5
13	1	1	9.7	0.4	0.8	-	-	-	-	-	-
11	3	1	-	-	-	10.2	-8.8	-8.3	11.8	-10.9	-10.9
9	3	1	12.9	1.5	1.1	-	-	-	-	-	-
7	3	1	23.1	23.4	23.6	31.4	28.9	29.1	31.5	30.9	31.1
5	3	1	12.0	6.4	5.9	10.8	9.5	9.1	21.3	17.2	17.2
3	3	1	19.9	-10.8	-12.7	15.0	-9.8	-11.1	10.6	-9.3	-9.4
5	5	1	20.9	19.1	20.3	20.9	21.3	22.0	25.6	25.7	25.9
9	5	1	-	-	-	-	-	-	12.3	-10.2	-10.4
11	5	1	-	-	-	-	-	-	10.1	-5.3	-5.2
9	9	1	-	-	-	-	-	-	10.8	4.9	4.8
2	2	2	140.1	-125.2	-124.2	146.6	-130.9	-131.6	141.9	-130.4	-131.1
4	2	2	89.4	-88.4	-88.8	99.0	-97.1	-97.9	103.7	-101.6	-102.2
6	2	2	11.4	11.4	9.9	13.9	13.1	11.7	18.9	20.0	19.8
8	2	2	13.1	-6.3	-5.0	8.0	-10.9	-9.8	16.1	-17.5	-17.4
10	2	2	9.5	-7.2	-7.5	13.0	-12.9	-13.0	25.7	-26.1	-26.1
10	4	2	-	-	-	9.9	-9.3	-8.9	20.3	-19.5	-19.4
8	4	2	9.8	-12.3	-12.2	17.4	-19.7	-19.5	30.3	-32.1	-32.2
6	4	2	15.7	15.6	14.6	15.9	17.7	16.7	18.3	19.0	18.9
4	4	2	21.6	-14.6	-14.7	24.1	-19.5	-19.5	31.9	-26.0	-26.1
6	6	2	-	-	-	13.5	14.3	13.9	18.6	19.9	19.8
8	6	2	-	-	-	-	-	-	9.9	-9.5	-9.5
8	8	2	-	-	-	-	-	-	9.9	-13.1	-13.2
3	3	3	33.6	50.1	48.9	44.2	62.5	62.2	61.8	76.2	76.5
5	3	3	18.1	21.4	20.6	24.2	29.9	29.4	35.8	42.2	42.3
7	3	3	14.6	12.1	10.9	20.8	18.2	17.3	26.1	23.4	23.3
9	3	3	-	-	-	7.0	3.1	2.7	9.9	10.5	10.5
11	3	3	-	-	-	7.4	-4.5	-3.8	-	-	-
7	5	3	-	-	-	-	-	-	8.7	-8.5	-8.6
5	5	3	-	-	-	-	-	-	10.3	-6.1	-6.1
9	7	3	-	-	-	-	-	-	11.1	10.3	10.3
4	4	4	24.1	-21.5	-21.3	37.1	-30.8	-30.5	58.9	-48.9	-49.1
6	4	4	8.5	-9.1	-10.1	15.4	-13.9	-14.9	26.9	-24.1	-24.4



X = 0.50			PHASE PLASTIQUE			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 251 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
8	4	4	-	-	-	18.9	-16.4	-16.5	28.6	-27.0	-27.0
10	4	4	-	-	-	-	-	-	8.6	-7.3	-7.1
6	6	4	10.1	-4.5	-5.0	8.3	-5.6	-6.1	9.6	-6.0	-6.1
5	5	5	25.4	-27.0	-27.2	36.1	-38.6	-38.3	52.5	-52.7	-53.0
7	5	5	-	-	-	13.5	-12.7	-12.9	20.5	-18.5	-18.6
9	5	5	10.5	3.1	3.3	-	-	-	10.9	12.1	12.2
9	7	5	-	-	-	-	-	-	10.2	8.6	8.6
6	6	6	7.4	1.9	1.7	-	-	-	14.6	17.1	17.1
8	6	6	-	-	-	-	-	-	15.7	16.9	17.1
10	6	6	8.9	2.1	2.4	-	-	-	10.9	9.6	9.7
7	7	7	-	-	-	11.7	6.0	6.1	18.2	9.2	9.2
9	7	7	-	-	-	-	-	-	11.8	5.3	5.3



X = 0.60			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	F0	F01	F0A	F0	F01	F0A
2	0	0	526.6	542.1	526.9	535.5	538.2	540.3
4	0	0	158.5	-165.6	-162.3	193.0	-179.4	-179.2
6	0	0	25.3	28.4	30.9	59.3	70.9	73.2
8	0	0	35.1	37.3	41.8	85.7	96.3	89.0
10	0	0	-	-	-	19.0	13.0	12.3
12	0	0	-	-	-	21.5	15.6	15.1
14	0	0	-	-	-	14.3	9.0	10.7
18	0	0	-	-	-	7.3	2.9	2.2
14	2	0	-	-	-	9.6	5.3	4.2
12	2	0	-	-	-	12.9	10.0	9.3
10	2	0	-	-	-	9.3	-12.0	-12.4
16	2	0	10.2	-0.1	-0.1	-	-	-
8	2	0	11.3	11.7	13.8	29.0	27.4	29.0
6	2	0	32.4	31.9	32.9	61.2	62.8	63.4
4	2	0	93.8	-101.1	-100.5	101.2	-104.8	-105.6
2	2	0	23.5	29.4	29.0	29.9	29.8	30.0
4	4	0	30.8	26.4	26.8	49.0	41.8	42.2
6	4	0	51.6	54.8	57.3	91.5	90.7	91.3
10	4	0	5.3	-5.2	-5.9	16.4	-14.2	-14.0
12	4	0	-	-	-	13.8	14.3	14.0
16	4	0	-	-	-	6.2	-2.3	-2.2
12	6	0	-	-	-	16.7	18.6	19.1
10	6	0	13.5	0.5	0.6	6.4	8.4	8.6
8	6	0	-	-	-	11.3	5.7	5.5
6	6	0	35.9	35.6	38.6	78.9	74.9	75.6
10	8	0	-	-	-	6.6	2.0	2.5
12	8	0	-	-	-	9.9	7.9	8.3
14	8	0	7.9	0.0	0.0	-	-	-
1	1	1	490.5	506.1	490.6	506.2	472.9	474.9
3	1	1	141.5	-136.8	-134.9	179.5	-174.0	-175.2
5	1	1	131.4	-136.3	-136.0	166.4	-166.7	-166.5
9	1	1	-	-	-	15.7	17.7	17.2
11	1	1	5.8	-9.2	-10.6	22.5	-23.4	-23.9
13	3	1	9.2	1.0	1.2	-	-	-
11	3	1	9.3	-6.1	-6.9	10.6	-10.5	-10.4
7	3	1	28.9	22.8	24.0	29.7	28.9	29.2
5	3	1	6.7	6.0	6.0	21.2	18.9	18.9
3	3	1	19.4	-2.8	-3.8	-	-	-
5	5	1	-	-	-	23.2	22.3	23.5
7	5	1	10.7	2.7	3.0	-	-	-
9	5	1	-	-	-	11.4	-9.4	-10.0
13	7	1	8.6	0.6	0.9	-	-	-
9	7	1	6.6	0.1	-0.2	6.4	1.4	0.8
7	7	1	-	-	-	9.3	-16.0	-16.4
9	9	1	-	-	-	8.3	6.3	6.1
15	9	1	7.6	0.0	-0.1	-	-	-
11	11	1	-	-	-	6.9	-2.3	-2.0
2	2	2	150.3	-135.8	-133.3	154.7	-142.0	-142.4
4	2	2	93.4	-94.0	-94.5	109.6	-109.7	-110.6
6	2	2	13.3	13.8	13.5	21.8	22.5	22.0
8	2	2	8.3	-7.5	-7.4	17.4	-19.5	-18.9
10	2	2	7.7	-7.9	-9.2	29.1	-29.5	-29.3
12	2	2	-	-	-	6.4	3.0	2.0
16	2	2	8.6	-0.2	-0.2	7.4	-3.5	-3.4
16	4	2	-	-	-	14.0	-3.2	-3.1
14	4	2	6.4	-0.1	-0.2	-	-	-
10	4	2	6.8	-5.6	-6.4	24.0	-22.4	-22.2
8	4	2	9.5	-13.2	-14.4	32.5	-34.4	-34.5
6	4	2	20.8	17.1	17.5	18.7	20.0	19.6
4	4	2	22.7	-17.6	-18.1	38.2	-32.9	-32.9



X = 0.60			PHASE PLASTIQUE			PHASE VITREUSE		
			T = 295 K			T = 110 K		
H	K	L	FD	FCI	FCA	FD	FCI	FCA
6	6	2	12.8	12.4	13.3	23.8	24.5	24.4
8	6	2	-	-	-	8.7	-8.4	-8.6
12	6	2	-	-	-	9.7	9.2	9.0
14	8	2	8.1	-0.1	-0.1	7.0	-1.4	-1.4
10	8	2	-	-	-	6.6	-6.7	-6.6
8	8	2	8.8	-3.6	-4.3	9.9	-13.6	-13.6
10	10	2	-	-	-	8.8	-6.8	-6.6
3	3	3	37.4	59.1	59.0	73.5	91.0	90.6
5	3	3	18.3	22.9	23.3	39.0	47.5	47.3
7	3	3	15.7	12.2	12.5	26.7	24.3	23.6
9	3	3	-	-	-	14.3	15.2	14.6
11	3	3	10.6	-3.6	-4.0	-	-	-
13	3	3	-	-	-	6.6	1.7	1.3
17	3	3	8.4	-0.2	-0.3	-	-	-
13	5	3	-	-	-	8.5	-3.1	-3.3
9	5	3	-	-	-	9.2	10.7	10.4
7	5	3	-	-	-	8.8	-10.3	-10.7
5	5	3	13.9	-6.1	-6.3	8.5	-6.4	-6.4
9	7	3	-	-	-	11.4	11.4	11.1
15	9	3	-	-	-	8.2	0.6	0.5
11	11	3	-	-	-	8.0	-2.4	-2.4
4	4	4	26.7	-23.6	-24.5	64.4	-55.7	-55.8
6	4	4	6.3	-8.5	-9.5	26.6	-24.4	-25.3
8	4	4	15.1	-10.7	-12.0	30.4	-29.0	-29.2
10	4	4	10.8	-1.0	-1.0	9.7	-9.7	-9.1
12	4	4	9.0	0.6	0.6	-	-	-
14	4	4	-	-	-	8.1	-4.6	-5.1
12	6	4	5.2	0.4	0.5	-	-	-
6	6	4	-	-	-	7.4	-2.6	-3.2
8	8	4	-	-	-	8.5	-7.1	-6.8
10	8	4	-	-	-	7.9	-8.5	-8.5
10	10	4	-	-	-	11.5	-9.0	-9.2
12	10	4	8.2	-0.1	-0.2	-	-	-
12	12	4	7.8	0.1	0.1	-	-	-
5	5	5	27.5	-28.6	-30.9	54.2	-56.2	-56.5
7	5	5	10.9	-8.8	-9.9	23.0	-21.4	-21.7
9	5	5	-	-	-	15.6	13.2	13.4
11	5	5	7.5	-0.2	-0.1	5.8	-3.1	-2.6
13	5	5	6.2	-0.5	-0.8	7.4	-6.4	-6.6
13	7	5	6.6	-0.1	-0.2	-	-	-
11	7	5	-	-	-	6.5	-3.3	-3.2
9	7	5	-	-	-	8.4	8.7	8.9
11	9	5	-	-	-	7.5	-3.5	-3.6
6	6	6	-	-	-	19.6	22.5	22.3
8	6	6	13.1	4.1	5.0	19.9	19.4	20.0
10	6	6	-	-	-	11.5	10.2	10.7
12	6	6	6.3	0.3	0.4	8.0	5.2	4.9
10	8	6	9.4	-0.1	-0.2	-	-	-
7	7	7	-	-	-	18.8	7.2	7.5
9	7	7	8.0	1.4	1.8	9.0	5.1	5.2
11	11	7	-	-	-	6.6	-0.8	-0.8
13	7	7	7.4	0.1	0.1	-	-	-
10	10	8	9.0	-0.2	-0.2	-	-	-
13	9	9	7.8	0.0	0.0	-	-	-
11	11	9	8.0	0.0	-0.1	-	-	-



X = 1.00			PHASE PLASTIQUE			PHASE PLASTIQUE		
			T = 295 K			T = 257 K		
H	K	L	F0	FCI	FCA	F0	FCI	FCA
2	0	0	573.9	546.5	541.0	522.3	551.2	551.0
4	0	0	143.1	-143.2	-140.9	161.5	-159.5	-158.2
6	0	0	39.8	45.4	48.1	58.6	64.0	69.1
8	0	0	21.2	25.3	31.6	37.9	43.7	54.3
10	0	0	11.7	1.6	0.8	-	-	-
12	0	0	8.4	1.6	0.6	10.1	5.0	2.6
12	2	0	-	-	-	8.7	4.2	2.0
6	2	0	37.2	38.4	38.1	53.2	53.6	54.1
4	2	0	93.6	-102.9	-103.8	110.1	-114.5	-117.1
2	2	0	6.5	10.4	11.4	-	-	-
4	4	0	13.1	15.7	15.2	22.5	22.3	21.2
6	4	0	48.4	49.8	50.2	69.7	72.4	73.3
10	4	0	-	-	-	9.9	-8.4	-9.2
6	6	0	33.8	32.2	33.2	54.2	54.5	56.3
12	6	0	9.5	1.4	1.6	-	-	-
1	1	1	593.3	509.5	503.2	485.9	505.7	502.9
3	1	1	118.1	-103.8	-105.2	128.6	-118.5	-121.3
5	1	1	129.4	-134.7	-131.3	156.4	-160.8	-156.6
7	1	1	9.6	4.5	9.0	-	-	-
9	1	1	-	-	-	17.5	22.9	22.4
11	1	1	12.1	-5.8	-6.3	12.0	-12.9	-14.1
11	3	1	8.1	-3.8	-3.8	-	-	-
9	3	1	-	-	-	9.6	10.1	8.0
7	3	1	19.9	14.2	15.2	23.6	20.4	21.6
3	3	1	-	-	-	19.1	29.8	23.6
5	5	1	9.9	6.4	9.7	-	-	-
9	9	1	8.8	0.4	0.3	-	-	-
2	2	2	202.2	-167.2	-164.1	208.1	-181.6	-178.7
4	2	2	106.6	-104.7	-105.5	126.2	-122.5	-124.6
6	2	2	21.2	17.6	15.7	24.3	23.3	21.1
10	2	2	-	-	-	11.8	-13.2	-14.4
12	2	2	8.6	1.1	0.3	-	-	-
8	4	2	-	-	-	18.7	-19.3	-18.8
6	4	2	17.3	17.7	16.7	23.3	24.2	22.7
4	4	2	30.5	-25.1	-25.1	40.0	-34.2	-34.7
6	6	2	-	-	-	23.4	23.5	23.1
8	8	2	-	-	-	12.5	-5.7	-6.0
3	3	3	40.6	77.1	73.4	77.2	101.0	96.3
5	3	3	18.0	21.2	20.3	28.6	32.9	31.8
7	3	3	13.5	8.6	7.3	21.0	14.9	11.9
9	3	3	-	-	-	12.4	8.6	6.1
7	5	3	-	-	-	10.0	-8.3	-9.5
4	4	4	25.0	-22.6	-22.5	42.4	-35.8	-36.4
6	4	4	-	-	-	9.8	-6.2	-9.1
8	4	4	10.4	-7.8	-8.2	19.3	-15.7	-16.3
10	6	4	-	-	-	16.9	2.1	2.9
5	5	5	19.8	-21.2	-21.2	33.3	-38.0	-37.5
7	5	5	-	-	-	10.7	-13.9	-14.2
11	5	5	-	-	-	13.2	-0.8	0.4
6	6	6	-	-	-	13.2	8.9	7.7
10	6	6	-	-	-	12.4	3.0	4.0
7	7	7	-	-	-	9.6	2.8	3.6
8	8	8	-	-	-	10.9	-0.4	-0.2



RESUME

Les caractéristiques comparées du CYANOADAMANTANE (CN-Adm) et du CHLOROADAMANTANE (Cl-Adm) montrent la similitude de la structure de leur phase plastique mais aussi des différences importantes relatives aux mouvements dans cette phase, au groupe spatial des phases ordonnées, au moment dipolaire et à l'encombrement stérique des molécules. De plus, seul le CN-Adm peut être trempé dans des conditions normales, en vue d'obtenir une phase "cristal vitreux". Afin d'étudier l'influence relative de ces paramètres, nous avons syncristallisé des mélanges $\text{CN-Adm}_{(1-x)} - \text{Cl-Adm}_{(x)}$.

Les mesures thermodynamiques ont permis de déterminer des températures des transitions de phase plastique \rightarrow liquide et ordonnée \rightarrow plastique qui peuvent être reliées à un diagramme de phase calculé. Pour les concentrations $x > 0.7$, les trempes ne permettent pas d'obtenir de phase vitreuse. La "recristallisation" est difficile pour $0.05 \leq x \leq 0.3$ et les études en fonction du traitement thermique, pour $x \leq 0.7$, confirment l'analogie de ces mélanges avec d'autres composés présentant une transition vitreuse.

A partir des données de diffraction X sur monocristaux, les structures (phases plastique et vitreuse) de plusieurs mélanges ont été affinées à l'aide d'un modèle de densité électronique cylindrique décrivant une molécule moyenne. Les groupes d'espace moyens sont $Fm\bar{3}m$. L'axe dipolaire du CN-Adm et du Cl-Adm reste le long des axes d'ordre quatre du réseau. L'agitation thermique des molécules et le volume de la maille cristalline augmentent avec la concentration en Cl-Adm.

Les résultats de DSC et de diffraction X mettent en évidence les possibilités d'étudier la phase métastable et la cinétique de transition vitreuse pour les faibles concentrations en Cl-Adm.

MOTS CLES : Cyanoadamantane - Chloroadamantane - Cristal plastique - cristal vitreux
Mélange binaire - Diagramme phase - Analyse thermique - Diffraction R. X.

