

N° d'ordre : 52

50376
1986
75

50376
1986
75

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Abdessadeq LAAMYEM

CHLOROADAMANTANE - BROMOADAMANTANE : DEUX EXEMPLES DE TRANSITIONS DE PHASE ORDRE - DESORDRE



1986

Soutenue le 8 Septembre devant la Commission d'Examen

R.	FOURET	Professeur, U.S.T.L. Lille I	Président
M.	DELHAYE	Directeur du L.A.S.I.R. THIAIS	Rapporteur
A.	NOVAK	Directeur de recherche L.A.S.I.R. THIAIS	Rapporteur
J.	LEFEBVRE	Professeur, U.S.T.L. Lille I	Rapporteur
J.L.	SAUVAJOL	Chargé de recherche C.N.R.S., U.S.T.L. MONTPELLIER	Examineur
H.	FONTAINE	Professeur U.S.T.L. Lille I	Examineur

A ma Mère,

A mon Père,

A ma Femme.

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE I</u>	: INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE II</u>	: LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES DANS CETTE ETUDE	5
<u>PARTIE A</u>	: <u>PARTIE RELATIVE AU CHLORODAMANTANE</u>	
<u>CHAPITRE III</u>	: CHLORODAMANTANE : RAPPEL DES RESULTATS EXPERI- MENTAUX ANTERIEUREMENT A NOTRE ETUDE.....	17
<u>CHAPITRE IV</u>	: CHLORODAMANTANE : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES DE REORIENTA- TION - ANALYSE DES PROFILS DES MODES INTERNES DE VIBRATION -	25
<u>CHAPITRE V</u>	: ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS DE LIBRATION.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....		80
ANNEXE A		83
<u>PARTIE B</u>	: <u>PARTIE RELATIVE AU BROMODAMANTANE</u>	
<u>CHAPITRE I</u>	: DIAGRAMME DE PHASE DU BROMODAMANTANE.....	85
<u>CHAPITRE II</u>	: ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DU BROMODAMANTANE DANS SA PHASE ORDONNEE III ET SEMI-ORDONNEE II	99
<u>CHAPITRE III</u>	: MODES ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN DANS LES PHASES II ET III - ANALYSE PAR THEORIE DES GROUPES...	125
<u>CHAPITRE IV</u>	: BROMODAMANTANE : NOUVELLE TRANSITION DE PHASE- RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	141
<u>CHAPITRE V</u>	: DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES MODES INTERNES ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN.....	151



<u>CHAPITRE VI</u> : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES SPECTRES BASSES FREQUENCES DU BROMORDAMANTANE.....	167
<u>CHAPITRE VII</u> : CONCLUSION GENERALE.....	229
BIBLIOGRAPHIE.....	231
ANNEXE B	233

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, dans l'équipe de "Dynamique des Cristaux Moléculaires", associée au C.N.R.S. (U.A. 801), que dirige Monsieur le Professeur FOURET.

Monsieur FOURET a toujours porté un très grand intérêt à ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur J.L. SAUVAJOL, chargé de recherche au C.N.R.S. m'a fait profiter de son expérience de grande qualité. Il m'a toujours conseillé efficacement dans la conduite de ce travail. Sa compétence en spectrométrie Raman, ses critiques et ses suggestions m'ont toujours été très précieuses. Je lui suis extrêmement redevable et tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le professeur DELHAYE, Directeur du L.A.S.I.R. (Centre de Tiais) et Monsieur NOVAK, Directeur de recherche de ce même centre, ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie.

Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE a participé très directement aux expériences de diffraction X. Sa compétence en ce domaine n'est plus à souligner. Son aide en tout point ne m'a jamais fait défaut et je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur FONTAINE fasse partie de ce jury me fait particulièrement honneur. Je n'oublie pas qu'il m'a toujours conseillé, aidé et encouragé pour le déroulement de ce travail.

Monsieur FOULON m'a fait profiter de ses travaux sur les structures des adamantanes substitués. Je le remercie.

Mon ami G. ODOU, Ingénieur C. N. R. S. m'a initié à l'appareillage de diffraction X. Il a participé directement et d'une manière efficace, aux expériences de diffraction X. Son imagination et ses astuces à réaliser des systèmes performants ne sont plus à louer au laboratoire. Son encouragement et son aide morale m'ont été particulièrement précieux. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et mes profondes amitiés.

Mon ami M. MULLER a créé avec un art certain des monocristaux d'excellente qualité que j'ai systématiquement détruits au cours des expériences. Je n'oublie pas qu'il m'avait fait profiter dès mon arrivée au Laboratoire, de son expérience de grande qualité en cristallogénèse. Son aide morale et permanente m'avait toujours été utile et je lui exprime ici mon profond respect et mes sincères amitiés.

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

Un grand merci et toutes mes excuses à Madame DUPONT pour la tâche pénible que je lui ai imposée lors de la frappe de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.F.R. de physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD qui s'est acquitté avec beaucoup de compétence des nombreux dessins de ce mémoire et à Messieurs FAUQUEMBERGUE ET CAREY qui se sont chargés de sa reproduction.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Pendant de nombreuses années, différentes études entreprises au laboratoire (diffusion Raman, Résonance magnétique nucléaire, diffusion des rayons X) ont été effectuées sur des cristaux moléculaires présentant une phase à désordre orientationnel et plus particulièrement sur les adamantanes substitués du type $1 - C_{10}H_{15}X$, où X est un substituant d'un hydrogène tertiaire. Pour une même symétrie moléculaire (C_{3v}), les phases cristallines que l'on est capable de construire à partir de ces molécules, présentent des caractéristiques différentes suivant la taille ou l'allongement du substituant X. Ainsi, ces corps présentent généralement une phase plastique au-dessus d'une température T_F . Cette température T_F est une fonction du substituant X. De même, suivant le substituant X concerné, on peut obtenir des caractéristiques particulières pour ces systèmes, la plus originale est la possibilité d'obtenir un "verre orientationnel" à partir de la trempe de la phase plastique du cyanoadamantane ($(X = (C \equiv N))$), ce qui n'est pas le cas pour les autres adamantanes comme le Fluoroadamantane, le chloroadamantane ou le bromoadamantane. Egalement, suivant le substituant X considéré, on peut avoir des séquences de transition de phase en température très différentes : une séquence classique pour le chloroadamantane avec une transition entre une phase basse température ordonnée et une phase plastique à $T_F = 244$ K, une séquence plus complexe pour le bromoadamantane avec au moins quatre phases cristallines de type ordonnée, semi-ordonnée, plastique.

Notre travail s'insère dans un ensemble d'études effectuées au laboratoire et le but est d'apporter des informations quant à la dynamique des mouvements moléculaires à partir des données de diffusion Raman et d'établir une comparaison avec les renseignements obtenus à l'aide d'autres techniques expérimentales.

- A - Phase plastique du chloroadamantane.

Il nous a semblé intéressant de poursuivre l'étude d'une phase à désordre orientationnel : l'étude du chloroadamantane a été entreprise afin de confronter les comportements des mouvements moléculaires, avec la température, à ceux observés dans le Fluoroadamantane et le cyanoadamantane. Comme l'étude de la phase I (plastique) du Bromoadamantane est expérimentalement difficile, celle relative au chloroadamantane nous permet d'avoir une idée sur ce qui va se passer dans la phase plastique du Bromoadamantane.

- B - Une transition ordre-désordre : le Bromoadamantane.

Pour illustrer l'étude d'une transition ordre-désordre, nous avons choisi le Bromoadamantane. L'instabilité structurale de ce cristal est associée à des orientations de la molécule autour de son axe dipolaire C - Br. Contrairement aux autres adamantanes substitués qui présentent une transition phase ordonnée - phase plastique, le bromoadamantane présente une transition phase ordonnée - phase semi-ordonnée et phase semi-ordonnée - phase plastique. Nous avons pu mettre en évidence, également, une nouvelle transition de phase à très basse température par effet Raman. Les variations des largeurs et des fréquences Raman aux alentours de la transition à $T_2 = 279$ K permettent la mise à jour d'un phénomène prétransitionnel s'étalant sur 2 à 3K. L'observation des raies satellites à température ambiante nous a incité à reprendre la structure des phases III et II du Bromoadamantane.

Après avoir présenté les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées lors de l'étude de ces deux adamantanes substitués (chapitre A-II), nous séparerons ce mémoire en deux grandes parties distinctes :

- La partie A sera consacrée à l'étude de la phase plastique du chloroadamantane par diffusion Raman de la lumière comportant le chapitre A-III dans lequel nous présentons un résumé de l'ensemble des résultats préalablement effectués par des chercheurs de notre laboratoire sur le chloroadamantane.

L'analyse des profils internes de vibration par diffusion Raman de la lumière fait l'objet du chapitre A-IV. La détermination du coefficient A_{4}^{11} pourra être faite à partir des intensités intégrées des raies Raman.

Dans le chapitre A-V, nous nous intéresserons aux spectres de basses fréquences relatifs aux mouvements de la molécule rigide. L'apparition de la bande de libration de même amplitude dans les deux spectres de symétrie E_g et F_{2g} est un effet qui peut être lié à la dépolarisation des spectres au cours de nos manipulations. Nous terminerons l'étude par une comparaison avec les comportements dans les phases plastiques du cyanoadamantane et du Fluoroadamantane.

- La partie B sera relative à l'étude par diffraction des rayons X des deux phases II et III ainsi qu'à l'étude par diffusion Raman de la lumière

des phases II, III et IV du Bromoadamantane, après une introduction et un rappel des mouvements moléculaires par différentes techniques expérimentales (chapitre B-I).

Le chapitre B-II sera relatif à l'étude cristallographique du bromo-adamantane dans sa phase ordonnée III et semi-ordonnée II. Nous nous intéresserons dans ce même chapitre à l'évolution d'une raie de surstructure 700 qui trace l'aspect critique aux alentours de la transition à $T = 279$ K pour en déduire le coefficient critique $\beta(\frac{1}{3})$. Le chapitre B-III montre une analyse par la technique de la théorie des groupes des modes actifs en diffusion Raman dans les phases II et III du Bromoadamantane.

La mise en évidence d'une transition de phase IV à très basse température lors de l'étude des modes internes de vibration sera examinée au chapitre B-IV. Un ensemble de résultats accreditte l'apparition de cette phase telle que l'A.T.D. et en particulier la mise en évidence de raies de surstructures par diffraction des rayons X.

L'étude se poursuit dans le chapitre B-V par une analyse des modes internes par effet Raman. Dans un premier temps, l'évolution en température de deux modes internes traduit le désordre uniaxial apparu aux alentours de $T = 279$ K. L'éclatement des raies internes à très basse température n'est qu'une preuve expérimentale de la présence de la phase IV. Finalement, le chapitre B-VI sera consacré à l'étude des modes basses fréquences du bromoadamantane. La variation des fréquences des modes confirme les points de transition déjà examinés par d'autres techniques expérimentales. Nous interprétons l'évolution des largeurs des modes externes par la relation :

$$\Gamma = a + bT + k e^{-\frac{E}{RT}}$$

Nous avons pu extraire l'énergie d'activation relative aux deux phases II et III du Bromoadamantane.

Nous concluons sur ce travail après avoir donné un aperçu global de ce mémoire et espérant une continuité qui sera certainement fructueuse.

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

DANS CETTE ETUDE

Dans ce chapitre, nous passons en revue les différentes méthodes d'obtention des cristaux de chloroadamantane et de bromoadamantane. Nous présentons les procédés d'orientation de ces cristaux et de mise en température des échantillons sur le spectromètre Raman. Enfin, nous décrivons le spectromètre Raman et les conditions d'obtention des spectres Raman.

II-1. FABRICATION DES CRISTAUX DU CHLOROADAMANTANE DANS SA PHASE HAUTE TEMPÉRATURE.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la fabrication des monocristaux, parmi celles-ci, la condensation sur un point froid de la vapeur du produit lorsque la sublimation est importante (méthode de transfert en phase vapeur). C'est cette dernière que notre laboratoire de cristallogénèse a utilisée. L'idée est de réaliser un gradient de température de forme triangulaire (figure II-1). Plusieurs enveloppes de verre coaxiales sont entourées par des fils chauffants (figure II-2). Par ce procédé, on sublime le produit en le chauffant à une température T_1 et en condensant sa vapeur à l'état solide sur un point froid à température T_2 . Cette méthode est lente, mais permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité. La cellule de fabrication a été choisie de forme cylindrique. Cette forme se révèle la plus adaptée pour des mesures de diffusion Raman sur monocristaux.

II-2. FABRICATION DES MONOCRISTAUX DE BROMOADAMANTANE DANS SES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES.

Les échantillons monocristallins ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente d'une solution saturée de bromoadamantane dans le méthanol. Les cristaux ainsi obtenus sont transparents et présentent des faces naturelles. Deux formes géométriques ont été observées : l'une bipyramidale et l'autre voisine d'un parallépipède. Ceci est probablement dû à des vitesses de croissance différentes liées à des taux différents de sursaturation de la solution.

II-3. ORIENTATION DES CRISTAUX.

Les qualités et les orientations des cristaux de chloroadamantane utilisés dans les expériences ont été testées et déterminées par diffraction des rayons X

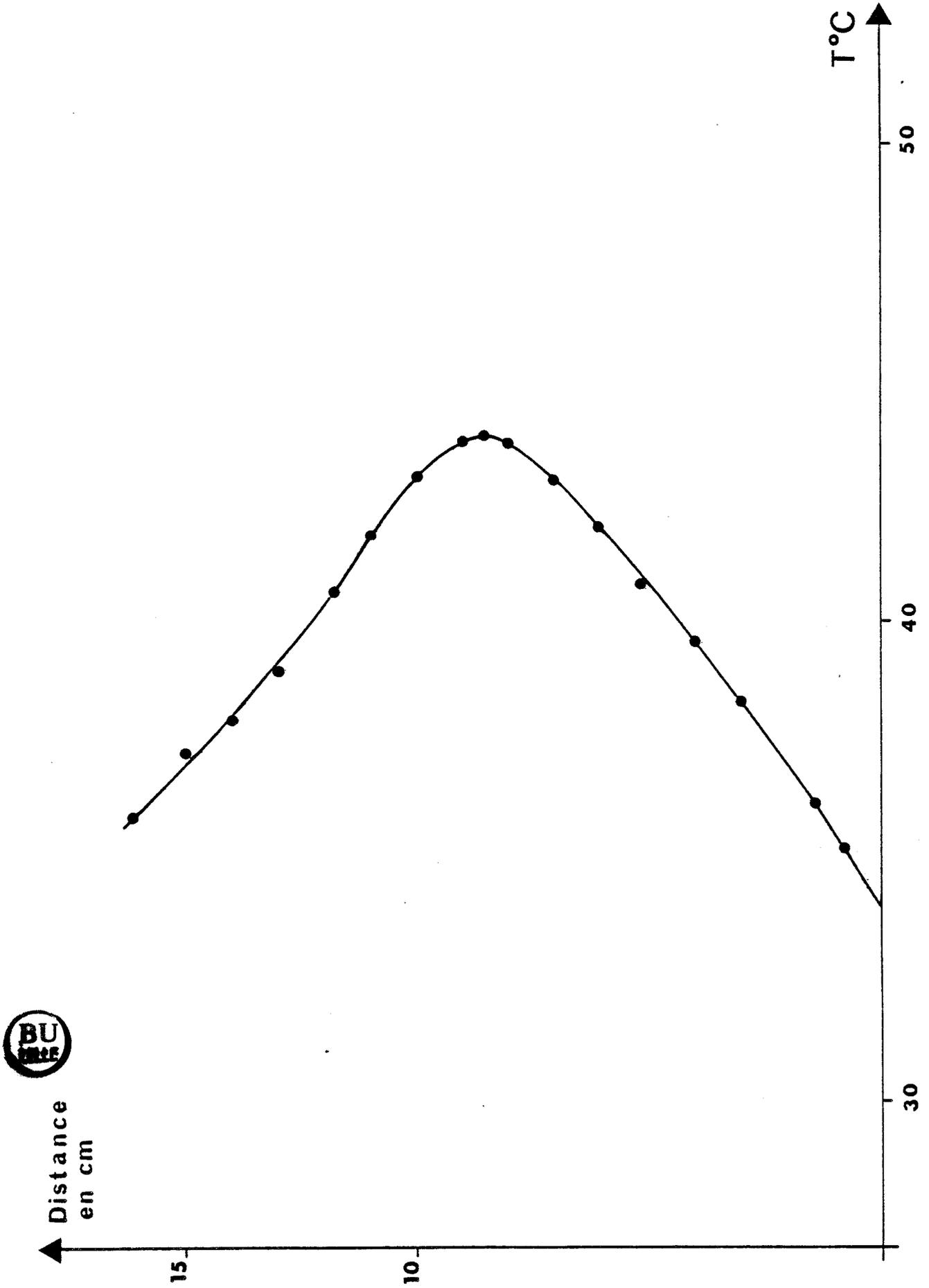


Figure II-1. Gradient de température dans le sublimateur.



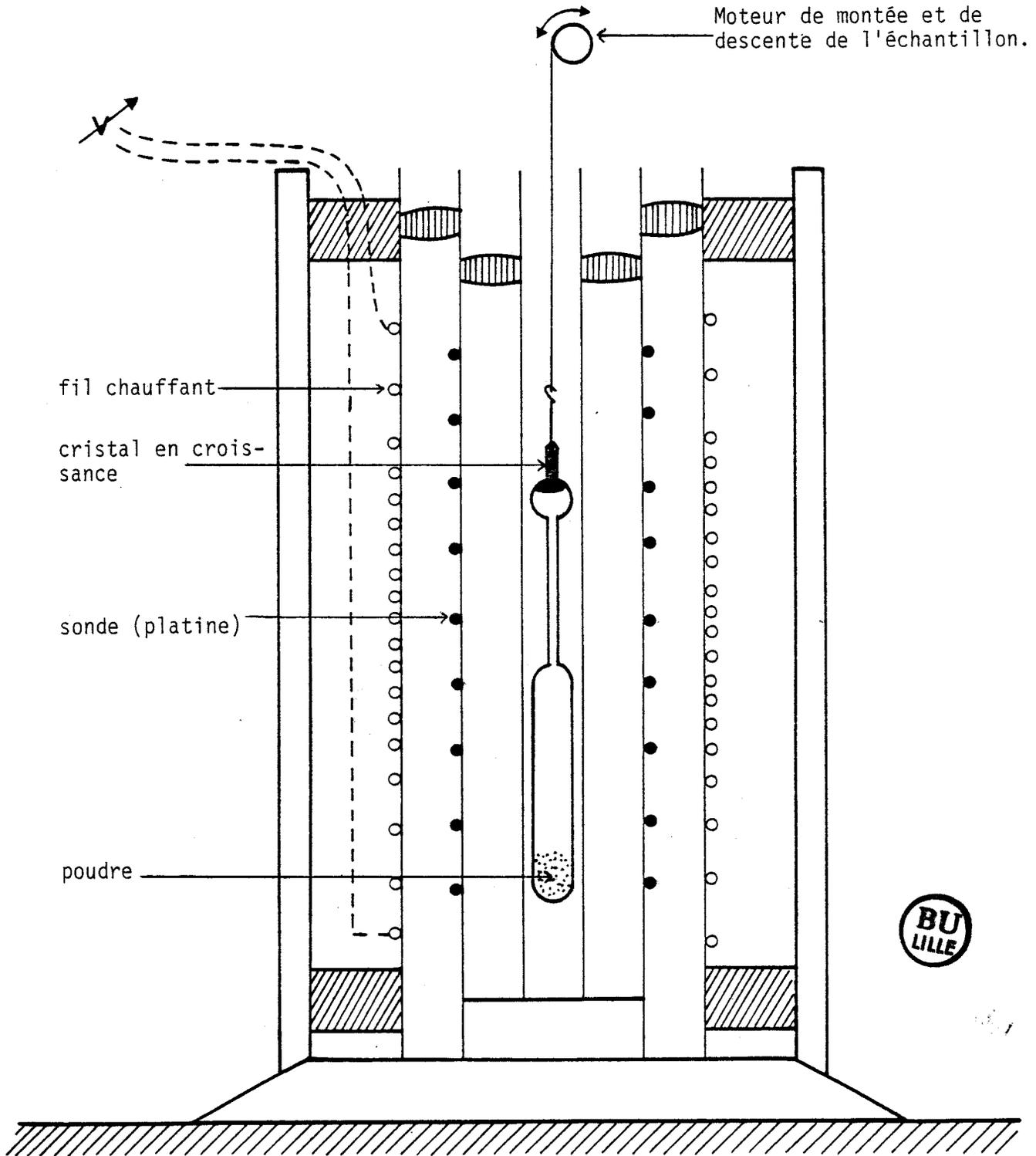


Figure II-2. Appareil de cristallisation utilisé pour le chloroadamantane dans sa phase plastique.

Nous présentons un exemple de cliché de Laue (cliché A).

Le bromoadamantane, comme le chloroadamantane est facilement sublimable et en plus contrairement au chloroadamantane, il est très absorbant. Nous avons utilisé la méthode du cristal tournant pour déterminer les directions cristallographiques correspondant à \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} et d'autre part, pour tester la qualité des cristaux de bromoadamantane pour l'étude Raman. Nous présentons un exemple de cliché réalisé à température ambiante (cliché n° B).

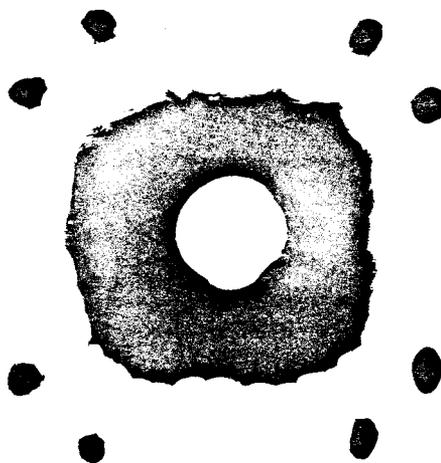
II-4. MISE EN TEMPÉRATURE DES ÉCHANTILLONS.

En ce qui concerne les mesures en température, trois systèmes différents ont été utilisés, chacun était adapté à une gamme de température précise. Une chambre basse température, à flux d'azote dont la température est régulée, a été utilisée. Le cryostat travaille dans la gamme de température 100K - 270K avec une définition de la température mieux que le degré (figure II-3). Pour la gamme 270K - 310K, un jet d'air sec de débit déterminé a été employé. La température du gaz a été déterminée grâce à un frigatron. Pour les hautes températures un jet d'air sec passe sur une résistance dont la puissance de chauffe est contrôlée par un régulateur de tension.

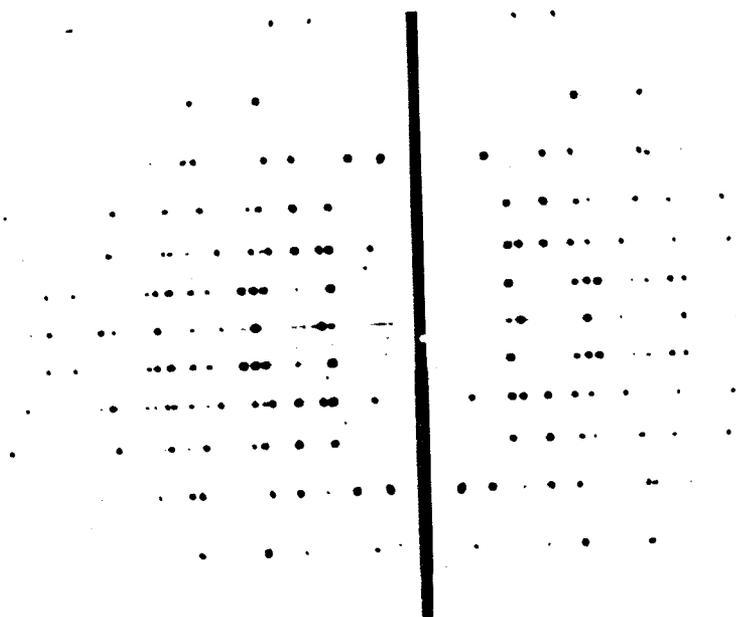
Dans les trois cas, la température du cristal est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé à proximité de l'échantillon. Comme la température du cristal dépend du flux de chaleur véhiculé, il existe toujours un gradient vertical de température entre le cristal et le thermocouple. Une bonne régulation impose au flux d'englober entièrement le cristal. Ceci exige d'utiliser des cristaux de faibles dimensions. Les cristaux de chloroadamantane, utilisés pour l'étude Raman, sont de 6 mm de diamètre. Quant à ceux de bromoadamantane, la plus grande dimension est de l'ordre de 4 mm.

II-5. DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE RAMAN.

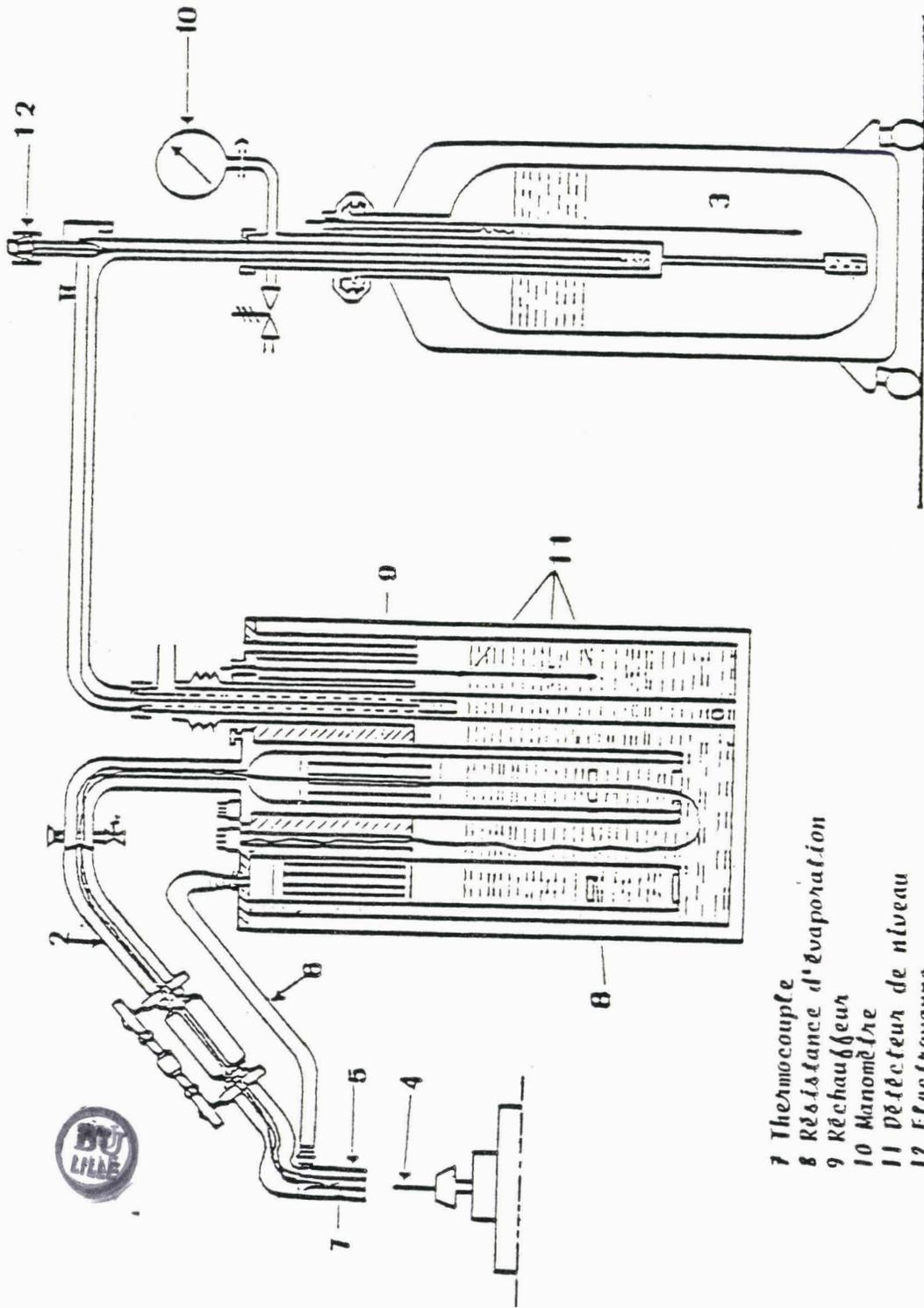
Toutes nos expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800, triple monochromateur. Chaque monochromateur comprend



Cliché A : axe 4 d'un monocristal du chloroadamantane dans sa phase plastique.



Cliché B : Méthode du cristal tournant pour la détermination du paramètre a du Bromoadamantane.



- 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 Délécteur de niveau
- 12 Electrovanne

Figure II-3. *Chambre basse température*

un réseau plan de 1800 traits/mn, une fente d'entrée et deux miroirs sphériques concaves. La fente de sortie est la fente d'entrée du monochromateur suivant. Un schéma optique du spectromètre est représenté sur la figure II-4. Nous disposons d'une source Laser à Argon ionisé "Spectra Physics" délivrant un faisceau de lumière monochromatique ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$), polarisé verticalement. Une lame demi-onde permet d'obtenir, par rotation de 45° de ses lignes neutres, deux directions de polarisation perpendiculaires. Sur le faisceau diffusé un analyseur permet d'analyser soit la composante horizontale soit la composante verticale du champ électrique. Une lame quart-d'onde dont les lignes neutres sont à 45° des directions précédentes transforme la lumière polarisée rectilignement en lumière circulaire.

La lumière diffusée est détectée grâce à un photomultiplicateur R.C.A. refroidi dans un boîtier à effet Peltier. Les spectres peuvent être visualisés directement sur un enregistreur classique. Le signal issu du photomultiplicateur est intégré par un circuit R.C. et envoyé sur une table $X(t)$. Cependant, cette méthode présente un inconvénient : la sensibilité est moyenne et par conséquent, la puissance incidente du laser doit être assez élevée pour avoir un signal correct. Il en résulte pour des échantillons absorbants beaucoup de lumière parasite et une sublimation rapide. Nous avons donc été amené à utiliser un autre type d'enregistrement entièrement conçu au laboratoire par M. More et J.L. Sauvajol. Il consiste en un comptage de photons issu du photomultiplicateur après filtrage et mise en forme (chaîne de mesure : Princeton applied Research). Sous sa forme numérique, le signal est alors envoyé vers un port d'entrée d'un microordinateur SHARP MZ 80 K qui est en outre chargé de l'avance pas à pas du moteur couplé aux réseaux du spectromètre. Tout un logiciel de traitement de données a été implanté sur le microordinateur permettant d'effectuer des opérations classiques (mise en mémoire, filtrage numérique, effet de loupe, sommation et soustraction des spectres etc...). Les spectres sont visualisés sur écran ou sur une imprimante. La possibilité de choisir les temps de comptage et d'accumuler les données, autorise à travailler avec un faisceau incident de puissance minimum. L'amélioration du rapport signal sur bruit de l'appareil permet dès lors de réduire les fentes d'où une haute résolution du spectromètre. Le système décrit précédemment est relié directement au MINI-6, ce qui permet l'ajustement des spectres par des fonctions classiques telles que oscillateur amorti, lorentzienne ou gaussienne.

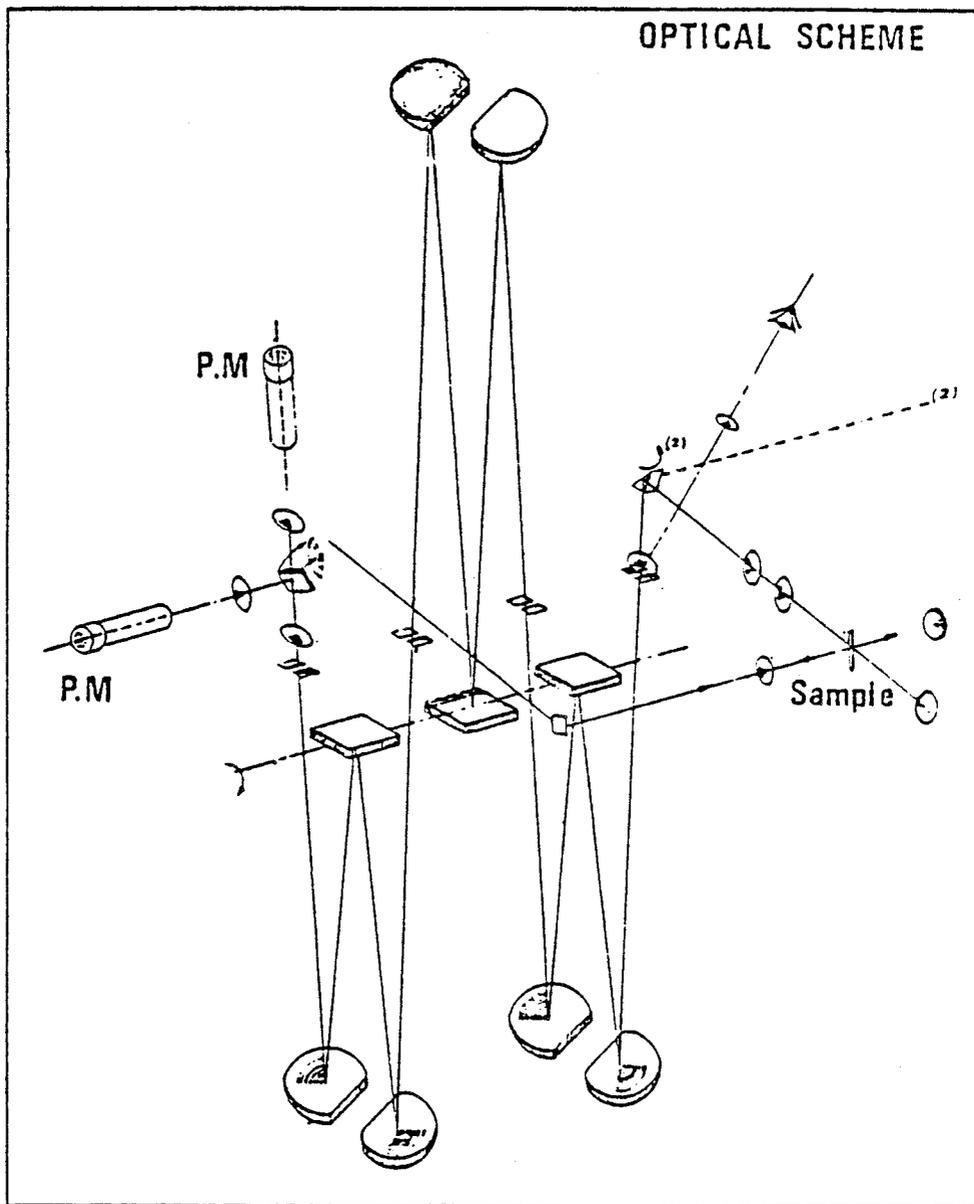


Figure II-4. Schéma optique du spectromètre Raman

Une table traçante BENSON est connectée au MINI-6 ce qui permet le tracé des points expérimentaux ainsi que des courbes calculées. Le schéma permettant la gestion des données est représenté sur la figure II-5.

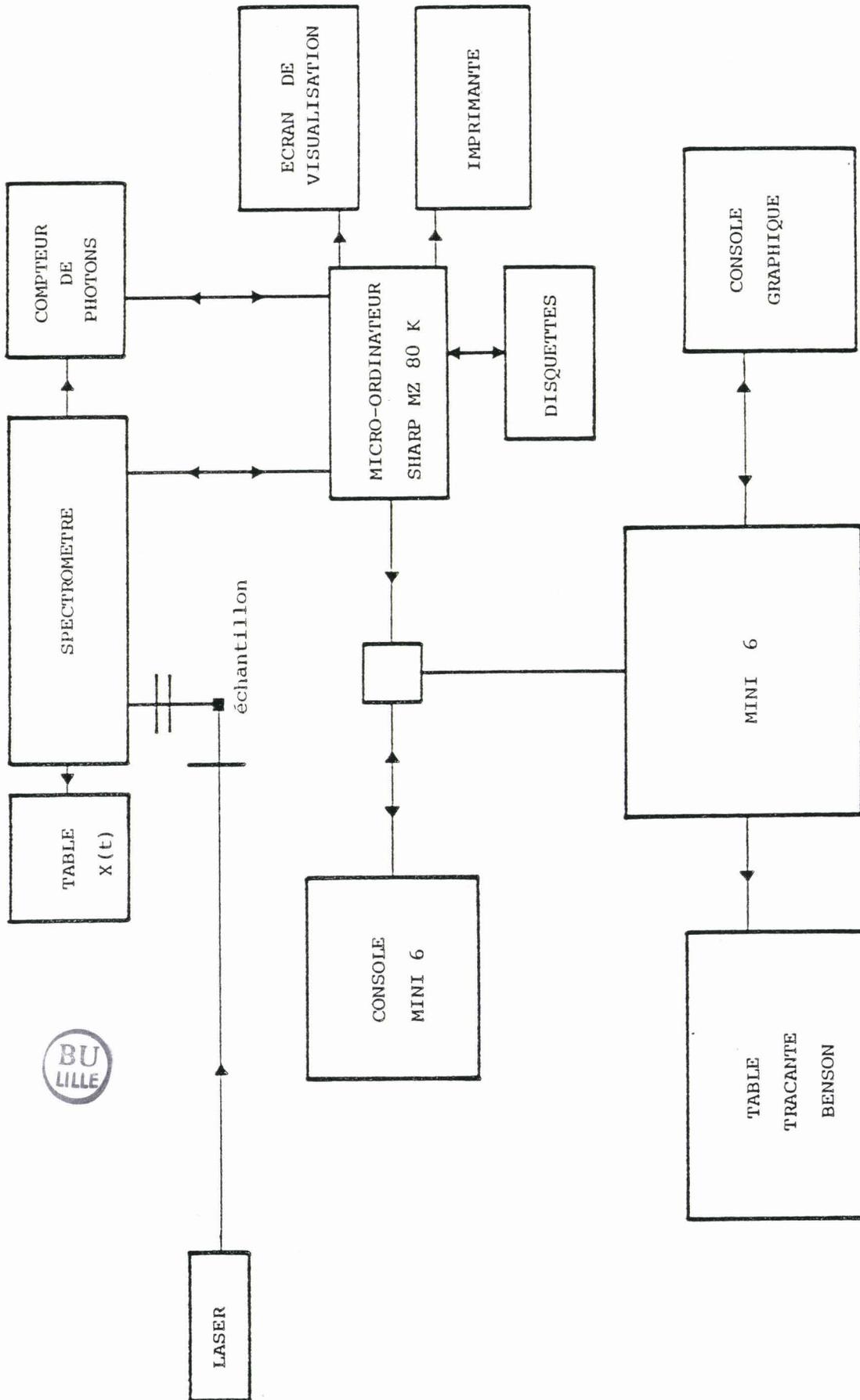


Figure II-5. Gestion des spectres Raman

PARTIE A

***partie relative au
chloroadamantane***

ÉTUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DU
CHLOROADAMANTANE DANS SA PHASE DÉSORDONNÉE (PLASTIQUE).

INTRODUCTION.

Dans une phase plastique, les positions moyennes des centres de gravité des molécules sont aux noeuds d'un réseau de symétrie donnée. En chaque noeud du réseau, la molécule possède différentes orientations d'équilibre caractérisées par une fonction de probabilité $P_1(\Omega)$ où Ω est la donnée des trois angles d'Euler (α, β, γ) qui indique l'orientation du repère moléculaire (mobile) par rapport au repère du système cristallographique (fixe). La configuration des N molécules du cristal peut être donnée formellement à chaque instant t par la fonction de probabilité $P_N(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N; t)$. Les réorientations moléculaires sont étudiées par différentes techniques spectroscopiques telles que l'absorption dipolaire et infrarouge, la diffusion Raman de la lumière, la relaxation magnétique nucléaire et la diffusion élastique des neutrons froids. Les orientations moléculaires sont fonctions du temps et on assiste constamment à un changement de la configuration du cristal. Les réorientations des molécules de symétrie ternaire dans une phase à désordre orientationnel sont de deux types :

- des réorientations de l'axe principal moléculaire (axe c_3)
- des réorientations uniaxiales de la molécule autour de l'axe principal.

Ces mouvements peuvent être totalement découplés ou engrénés suivant l'importance de l'encombrement stérique, en particulier dans les adamantanes substitués. On se propose alors d'étudier le chloroadamantane dans sa phase plastique.

CHAPITRE III

CHLOROADAMANTANE : RAPPEL DES RESULTATS
EXPERIMENTAUX CONNUS ANTERIEUREMENT A NOTRE ETUDE

Dans un premier temps, nous rappellerons l'ensemble des résultats concernant la structure cristallographique des différentes phases du chloroadamantane et la dynamique des mouvements de réorientations dans ces différentes phases. C'est sur la base de ces résultats que nous interpréterons nos résultats de diffusion Raman.

Tout d'abord, nous allons préciser les différentes phases du chloroadamantane et leur domaine d'existence.

Le chloroadamantane (figure III-1), de formule chimique $C_{10}H_{15}Cl$ appartient à la famille des adamantanes substitués. Celui-ci est l'un des adamantanes substitués les plus mous et collants. De ce point de vue, il ressemble au succinonitrile [1] et à l'acide pivalique [2]. La symétrie de sa molécule est C_{3v} et présente la séquence de transition de phase suivante : [3]

- En dessous de 244 K, le chloroadamantane cristallise dans une phase ordonnée,

- Entre 244 K et 442 K, il possède une phase plastique.

Le tableau ci-dessous résume quelques grandeurs physiques relatives à ce composé

	(a)	$\Delta H(K_j \text{ mole}^{-1})$	$\Delta S(J K^{-1} \text{ mole}^{-1})$	μ (Debye)		densité (d) T = 300 K
				(b) calculé	mesuré (c)	
$T_t(K)$	244	6.01	24.61	1.9	2.39	1.14
$T_f(K)$	442	4.87	11.01			

(a) mesuré par CLARK et al [3]

(b) calculés avec les valeurs données par C.P. SMYTH [4]

(c) valeurs obtenues par DEADY et al [5] en solution dans CCl_4

(d) densité théorique calculée à partir des données cristallographiques sans tenir compte des lacunes.

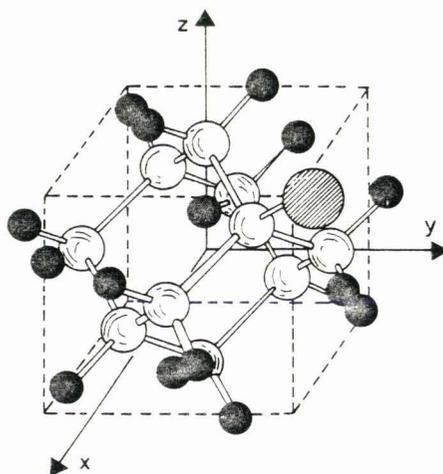


Figure III-1. Molecule of $C_{10}H_{15}Cl$ defined in the molecular system referred to the centre of mass of the four tertiary C atoms.

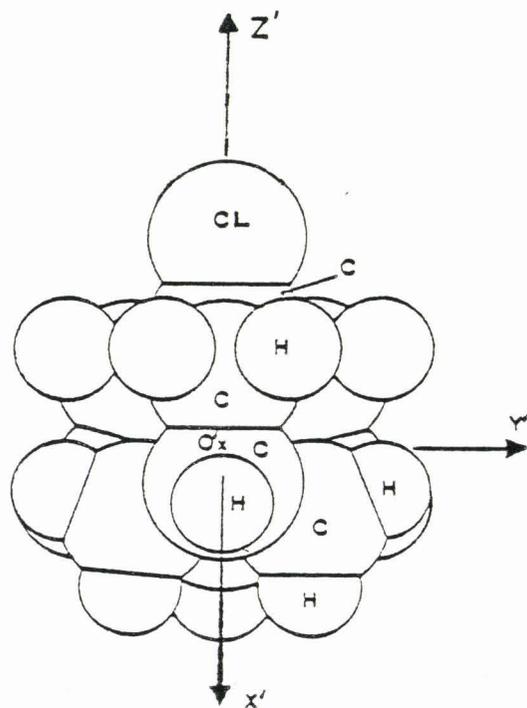


Figure III-2. Molécule de 1 - chloroadamantane

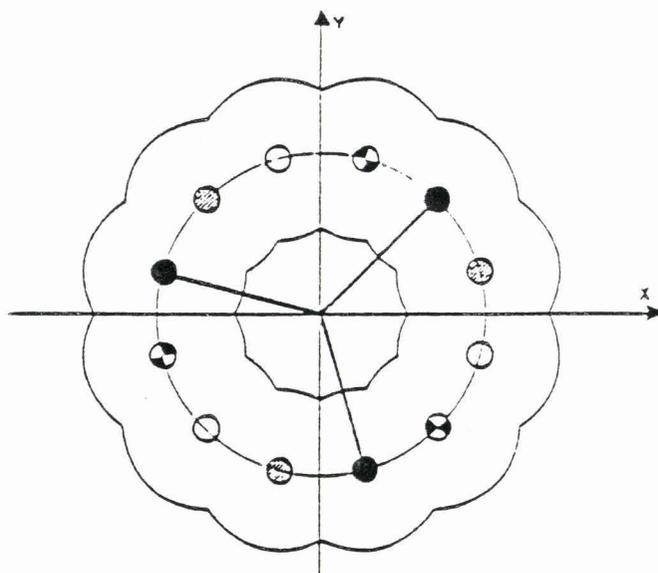


Figure III-3. Orientation uniaxiale

Dans ce tableau les grandeurs T_t , T_f , ΔH et ΔS représentent respectivement la température de transition, de fusion, la variation d'enthalpie et d'entropie aux températures de transition et de fusion.

III-1. STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU CHLOROADAMANTANE DANS SA PHASE PLASTIQUE :
PHASE I.

La symétrie du réseau cristallin est cubique à faces centrées ($a = 9.974 \text{ \AA}$ [6]) avec quatre molécules par maille, le groupe d'espace est F_{m3m} . Dans ce corps, l'axe d'ordre 3 dipolaire C - Cl est fixé suivant OZ' du repère moléculaire figure III-2, et le plan X' OZ' est l'un des trois miroirs moléculaires. L'affinement à l'aide d'un modèle de Frenkel effectué par J.P. Amoureux et M. Bée (1979, [7]) a montré que l'axe dipolaire avait comme position d'équilibre l'un des trois axes d'ordre 4 du réseau cubique. L'amplitude moyenne de libration est $(\langle \theta_x^2 \rangle)^{1/2} \simeq 7^\circ$. Autour de chaque direction $\langle 100 \rangle$, la molécule possède 12 orientations dont 4 seulement discernables (figure III-3) et qui se correspondent par des rotations de 30° . Le développement de la fonction probabilité $P_0(\Omega)$ d'orientation en fonctions adaptées à la symétrie ne converge qu'à condition de considérer un nombre important de termes $l \leq 12$ et fournit les paramètres suivants [8]:

RW	$\langle U_x^2 \rangle_{A^3}$	A_4^{11}	A_6^{11}	A_8^{11}	A_{10}^{11}	A_{12}^{11}	A_{12}^{21}
13,8 %	0.17 ± 0.02	0.54 ± 0.05	0.24 ± 0.03	0.39 ± 0.03	0.34 ± 0.03	0.55 ± 0.06	0.28 ± 0.04

L'affinement de qualité moyenne (13.8 %) de la phase désordonnée du chloroadamantane implique de prendre en compte un couplage translation - rotation. Celui-ci est supposé lié à l'importance de l'encombrement stérique.

Un modèle de sauts instantanés permet de décrire la dynamique des réorientations moléculaires. Il définit deux temps caractéristiques :

- τ_{C3} qui correspond au temps moyen de résidence de la molécule dans une direction $\langle 100 \rangle$ avant qu'une rotation d'ordre 3 autour d'une direction $\langle 111 \rangle$ ne l'amène sur une autre direction $\langle 100 \rangle$ - (basculément de l'axe moléculaire).
- τ_{M12} qui correspond au temps moyen de résidence de la molécule dans une orientation uniaxiale précise avant qu'une rotation d'ordre 12, autour de son axe moléculaire, ne l'amène dans une autre orientation uniaxiale d'équilibre.

Seules les variations avec la température de τ_{C3} et τ_{M12} ont été déterminées par diffusion incohérente neutronique. Elles suivent des lois d'Arrhénus de la forme (figure III-4) [9] :

$$\tau_{C3} = 1.09 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right) \text{ s rd}^{-1}$$

$$\tau_{M12} = 1.23 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \text{ s rd}^{-1}$$

où $\Delta H_C \simeq 21.4 \text{ K}_j \text{ mole}^{-1}$ pour les réorientations cristallines
 $\Delta H_M \simeq 10.28 \text{ K}_j \text{ mole}^{-1}$ pour les rotations uniaxiales.

Dans le domaine de température d'existence de la phase plastique, ces deux temps varient dans la gamme :

$$- \tau_{C3} \# 4.2 \cdot 10^{-10} \text{ s } \text{ à } T_t ; \tau_{C3} \# 3.7 \cdot 10^{-12} \text{ s } \text{ à } T_f$$

$$- \tau_{M12} \# 2.0 \cdot 10^{-12} \text{ s } \text{ à } T_t ; \tau_{M12} \# 2 \cdot 10^{-13} \text{ s } \text{ à } T_f$$

Pour revenir au couplage translation - rotation, les orientations moléculaires ne peuvent avoir lieu, que moyennant un déplacement des molécules voisines. Comme le suggère la figure III-5, l'axe dipolaire est suivant la direction $\langle 001 \rangle$ (figure III-6).

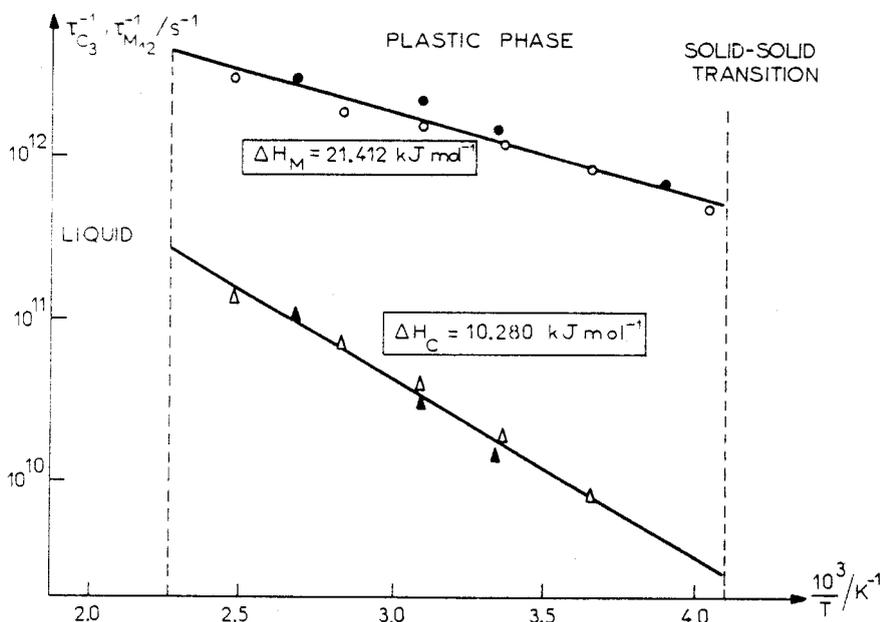


Figure III-4. Correlation times for the two motions of chloroadamantane. Triangles and circles correspond respectively to the motion around crystalline and molecular axes. Values obtained with $\lambda = 9.026 \text{ \AA}$ ($E_0 = 1.004 \text{ meV}$) are in white, and that obtained with $\lambda = 8.00 \text{ \AA}$ ($E_0 = 1.278 \text{ meV}$) in black.

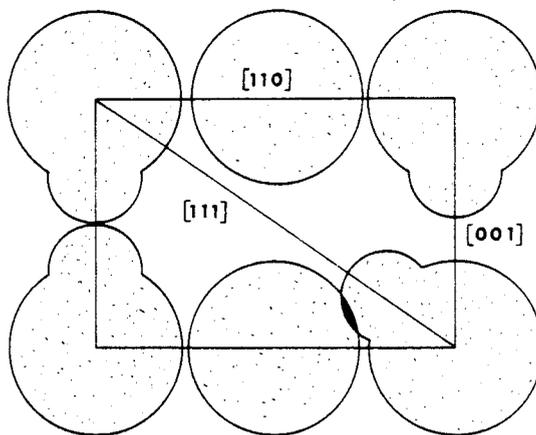


Figure III-5. Example of suitable packing in the $(1\bar{1}0)$ plane. The "equilibrium positions" cannot be along the $[111]$ directions: in this case, steric hindrance (represented by a black zone) would occur.



III-2. STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU CHLOROADAMANTANE DANS SA PHASE ORDONNEE :
PHASE II. [10].

Cette phase a été cristallisée vers 223 K par évaporation d'une solution dans le méthanol dans un caisson prévu à cet effet.

Le chloroadamantane, dans sa phase ordonnée, cristallise dans le groupe spatial monoclinique $P2_{1/c}$ avec les paramètres $a = 10.018 \text{ \AA}$, $b = 6.823 \text{ \AA}$, $c = 13.147 \text{ \AA}$, $\beta \sim 90^\circ$ à $T = 210 \text{ K}$ et $Z = 4$ molécules par maille. 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 $(\vec{c} - 2\vec{b})$ (figure III-7). La structure peut être décrite par deux plans de molécules parallèles à (\vec{b}, \vec{c}) . Dans chacun de ces plans, on distingue deux rangées de molécules dont les axes dipolaires sont orientés suivant deux pseudo-axes d'ordre 4.

Dans cette phase, il y a quatre orientations statiques du dipôle au lieu de 6 dans la phase plastique. On passe donc probablement à la phase plastique par déblocage du mouvement de l'axe dipolaire dans les trois directions $\langle 001 \rangle$. La molécule n'occupe qu'une seule position discernable d'équilibre dans son site. Il subsiste néanmoins une rotation de la molécule autour de son axe entre positions indiscernables avec un temps de relaxation de $2.8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ juste au dessus de la transition à 244 K [8].

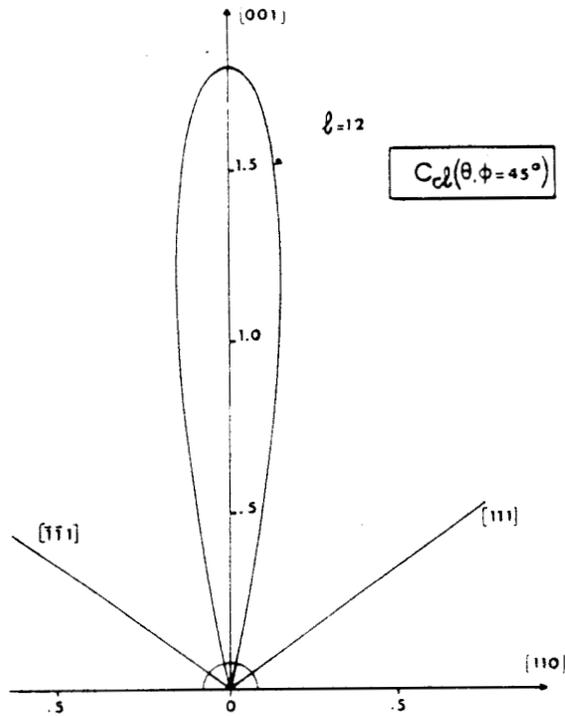
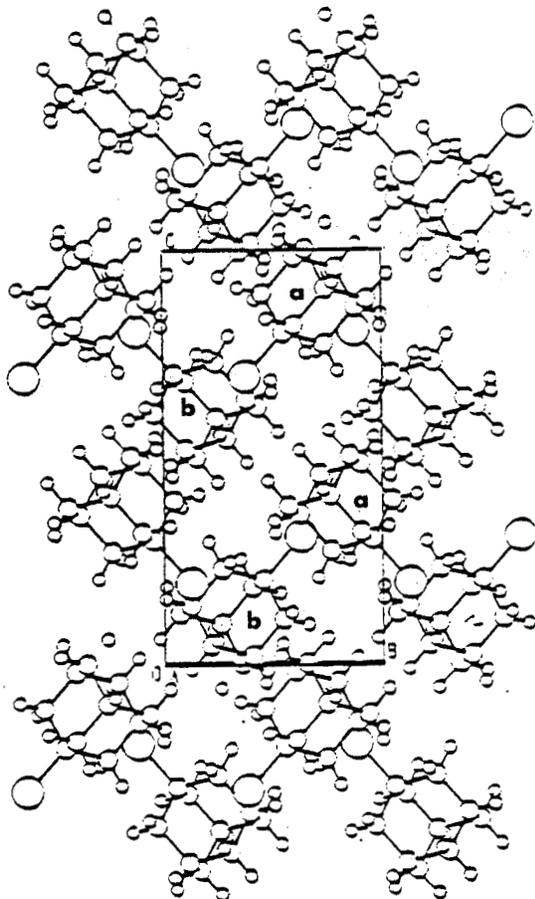


Figure III-6. Orientation de l'axe C_3 moléculaire du 1-Chloroadamantane.

Figure III-7. Arrangement du chloroadamantane basse température.

a: molécule en 1/4 de a
b: molécule en 3/4 de a



CHAPITRE IV

CHLOROADAMANTANE : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN
DES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES DE REORIENTATION
- ANALYSE DES PROFILS DES MODES INTERNES DE VIBRATION -

Un certain nombre de paramètres concernant les réorientations moléculaires peuvent être déterminés par l'analyse des fréquences, des largeurs des profils et des intensités intégrées des raies Raman. Plusieurs auteurs ont exprimé, dans le cas d'une phase plastique, la fonction de diffusion Raman liée à un mode interne de symétrie j . L'expression de la fonction de diffusion repose sur trois hypothèses simplificatrices :

1) La symétrie des tenseurs de polarisabilité Raman de la molécule isolée, n'est pas affectée par l'environnement cristallin. C'est l'hypothèse de Kastler-Rousset [11] qui permet de déterminer dans quelle condition de détection un mode interne de vibration pourra être observé dans une phase plastique.

2) Il n'y a pas de couplage entre les différents modes internes j d'une même molécule, de même qu'entre modes internes de différentes molécules.

3) Il n'y a pas de couplage entre la dynamique des réorientations moléculaires et des vibrations intramoléculaires.

Avec ces hypothèses, le tenseur de diffusion Raman $I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega)$ peut s'écrire de la forme suivante : [12]

$$IV-1 \quad I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int \sum_n \left[e_j^{(n)}(\Omega(0)) \right]_{\alpha\beta}^* \left[e_j^n(\Omega(t)) \right]_{\gamma\delta} \langle Q_j^n(t) Q_j^n(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

où $\left[e_j^n(\Omega) \right]$ est la composante $(\alpha\beta)$ du tenseur de polarisabilité relatif à la $n^{\text{ième}}$ composante de la coordonnée normale du mode interne j de la molécule dans l'orientation $\Omega(t)$

$$\omega = \omega_{\text{diffusée}} - \omega_{\text{incident}}$$

n est l'indice tenant compte de la dégénérescence du mode j .
Le symbole $\langle \rangle$ désigne une moyenne thermique.

La fonction de corrélation relative aux coordonnées normales de vibration s'écrit :

$$\text{IV-2} \quad \langle Q_j^n(t) Q_j^n(o)^* \rangle = \frac{\bar{n}}{2\omega_j} \left[(\bar{n}_j+1) e^{-\omega_j t} + \bar{n}_j e^{i\omega_j t} \right] e^{-\Gamma_j t} \delta_{nn'}$$

$e^{-\Gamma_j t}$ est un terme d'amortissement qui tient compte du temps de vie de la vibration.

Pour une raie Stokes, le tenseur de diffusion s'écrit donc, pour un mode j :

$$\text{IV-3} \quad I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega) = N(\bar{n}_j+1) \left[\frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} dt \langle \sum_n [\epsilon_j^n(\Omega(o))] \rangle_{\alpha\beta}^* \right. \\ \left. \times [\epsilon_j^n(\Omega(t))]_{\gamma\delta} \otimes f_j(\omega) \right]$$

$f_j(\omega)$ est la transformée de Fourier de $f_j(t) = \frac{\bar{n}}{2\omega_j} (e^{-i\omega_j t - \Gamma_j t})$

Le tenseur $\epsilon_j^n(\Omega)$ est donné en fonction du tenseur ϵ_j^n de la molécule isolée par :

$$\text{IV-4} \quad \epsilon_j^n(\Omega) = R(\Omega) \epsilon_j^n R^{-1}(\Omega)$$

où $R(\Omega)$ est la matrice d'Euler associée à la rotation Ω

ϵ_j^n peut être développé à partir des fonctions rotateurs $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$ qui prennent en compte à la fois la symétrie du site et de la molécule [12].

Ces fonctions rotateurs sont définies à partir des fonctions adaptées à la symétrie de la molécule $M_{\ell}^{\lambda}(\theta, \phi)$ et du site $K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \phi)$ [13] par :

$$\text{IV-5} \quad \left\{ \begin{array}{l} M_{\ell}^{\lambda'}(\theta, \phi) = \sum_{m'} M_{\ell}^{\lambda', m'} Y_{\ell}^{m'}(\theta', \phi') \\ K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \phi) = \sum_m S_{\ell}^{\lambda, m} Y_{\ell}^m \end{array} \right.$$

avec $M_{\ell}^{\lambda'}(\theta, \phi) = \sum_{\lambda} U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \phi)$ soit :

$$\text{IV-6} \quad U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) = \sum_{m, m'} (S_{\ell}^{\lambda, m})^* (M_{\ell}^{\lambda', m'}) D_{\ell}^{m, m'}(\Omega)$$

Compte tenu de cette expression, $\epsilon_j^n(\Omega)$ devient :

$$\text{IV-7} \quad \epsilon_j^n(\Omega) = (T_j^n)_0^0 (\bar{d})_0^0 + \sum_{\lambda, \lambda'} \bar{S}_\lambda U_\lambda^{\lambda \lambda'}(\Omega) (m_j^n)_\lambda$$

ou :

$$\text{IV-8} \quad \left\{ \begin{aligned} (m_j^n)_\lambda &= \sum_{m'=-2}^{+2} (M_2^{\lambda', m'})^* (T_j^n)_{2'}^{m'} \\ \bar{S}_\lambda &= \sum_{m=-2}^{+2} (S_2^{\lambda, m}) (\bar{d})_2^m \end{aligned} \right.$$

Pour la symétrie étudiée ici, les expressions $(m_j^n)_\lambda$, (\bar{S}_λ) , (T_j^n) et (\bar{d}) sont données en annexe A.

On peut alors réécrire l'expression du tenseur de diffusion Raman comme :

$$\text{IV-9} \quad (I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega))_{\text{rot}} = \frac{4}{9} \pi \left[(T_j^n)_0^0 \right]^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\lambda' A} \delta_{A 1g} +$$

$$F_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}(\omega) \sum_{\lambda_1, \lambda_2} (\bar{S}_{\lambda_1})_{\alpha\beta} (\bar{S}_{\lambda_2})_{\gamma\delta}^* \sum_{\lambda_1', \lambda_2'} (m_j^n)_{\lambda_1'} (m_j^n)_{\lambda_2'}^*$$

avec :

$$\text{IV-10} \quad F_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle U_{\lambda_1=2}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\Omega(0)) U_{\lambda_2=2}^{\lambda_2 \lambda_2'}(\Omega(t)) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

La fonction $F_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2'}(\omega)$ est appelée fonction de diffusion Raman rotationnelle et où $\lambda_1' = \Gamma_1, n_1, \mu_1$; $\lambda_2' = \Gamma_2, n_2, \mu_2$

$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma \text{ est le nom de la représentation irréductible du groupe moléculaire} \\ n \text{ sa dimension} \\ \mu \text{ le nombre de fois que cette représentation apparaît dans la décomposition.} \end{array} \right.$

Les seuls termes autorisés par la symétrie sont :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \Gamma_2 & \Gamma'_1 &= \Gamma'_2 \\ n_1 &= n_2 & n'_1 &= n'_2 \end{aligned}$$

Finalement :

$$\text{IV-11} \quad I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega) = [I_{\alpha\beta\gamma\delta}^j(\omega)]_{\text{rot}} \otimes N(\bar{n}_j + 1) f_j(\omega)$$

L'intensité intégrée permet le calcul de certains coefficients de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$; ces coefficients traduisent l'importance de l'anisotropie due à la distribution des orientations moléculaires.

$$\text{IV-12} \quad S_{\alpha\beta, \gamma\delta}^j = N(\bar{n}_j + 1) \sum_n \langle [e_j^n(\Omega)]_{\alpha\beta} [e_j^n(\Omega)]_{\gamma\delta}^* \rangle_\Omega$$

La notation $\langle A \rangle_\Omega$ signifie $\int A P_0(\Omega) d\Omega$

La probabilité d'orientation de la molécule s'écrit :

$$\text{IV-13} \quad P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\ell, \lambda, \lambda'} (2\ell+1) A_\ell^{\lambda\lambda'} U_\ell^{\lambda\lambda'}(\Omega).$$

Les coefficients $8\pi^2$ et $(2\ell+1)$ ont été introduits pour une normalisation de la probabilité d'orientation.

Comme la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$ doit être invariante sous l'effet des opérations de symétrie des groupes de site et de la molécule, seuls les rotateurs qui se transforment suivant la représentation irréductible totalement symétrique du groupe moléculaire ($\Gamma' \equiv A_1$) et du groupe du site ($\Gamma \equiv A_{1g}$) vont apparaître dans le développement de $P_0(\Omega)$.

Dans notre cas et en se limitant aux termes $\ell \leq 4$ qui sont les seuls accessibles en diffusion Raman on a [8] :

$$\text{IV-14} \quad P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \left[1 + 9 A_4^{11} U_4^{11}(\Omega) + 9 A_4^{12} U_4^{12}(\Omega) \right]$$

IV-1. APPLICATION AU CHLOROADAMANTANE : DENOMBREMENT ET SYMETRIE DES SPECTRES.

Le premier travail consiste donc à dénombrer les modes internes de la molécule qui pourront être observés par diffusion Raman.

La molécule du chloroadamantane possède la symétrie C_{3v} . Elle contient 26 atomes et a donc $(3 \times 26) - 6 = 72$ degrés de liberté. On peut dénombrer les vibrations internes par rapport aux représentations irréductibles $\Gamma^{(i)}$ du groupe de symétrie moléculaire par application de la formule [14]:

$$\text{IV-15} \quad n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R (\chi^i(R))^* \chi(R)$$

où :

$n^{(i)}$: nombre de modes de symétrie Γ^i -

g : ordre du groupe ponctuel

R : opération du groupe ponctuel isomorphe

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

Le caractère $\chi(R)$ est donné par la relation usuelle :

$$\chi_R = W_R(1 + 2 \cos \Theta_R) \quad \text{pour une opération de première espèce}$$

$$\chi_R = W_R(-1 + 2 \cos \Theta_R) \quad \text{pour une opération de seconde espèce}$$

dans laquelle W_R représente le nombre d'atomes de la molécule laissés invariants par l'opération R .

Les caractères des représentations irréductibles sont donnés par le tableau suivant :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Par application de l'expression précédente, on dénombre que les 72 modes internes du chloroadamantane se répartissent en 16 modes de symétrie A_1 , 8 modes de symétrie A_2 et 24 modes de symétrie E. Seuls les modes A_1 et E seront observables en diffusion Raman de la lumière.

IV-2. DETERMINATION DES DIFFERENTS SPECTRES RAMAN.

Dans une phase plastique, la molécule (les molécules) dont on vient de dénombrer les modes est (sont) placée (s) dans un réseau de symétrie moyenne donnée, les deux éléments combinés nous fournissent un groupe d'espace relatif à la symétrie moyenne. C'est sur la base du groupe facteur $F_{\vec{q}=0}$ de ce groupe d'espace que l'on doit définir la symétrie des spectres accessibles à la mesure Raman. Dans notre cas, le groupe d'espace est F_{m3m} , soit $F_{\vec{q}=0} = O_h$, groupe auquel correspond les tenseurs de polarisabilité Raman suivant [14]

$$\bar{\epsilon}_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix} ; \bar{\epsilon}_{E_{g,1}} = \begin{pmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b \end{pmatrix} ; \bar{\epsilon}_{E_{g,2}} = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$\bar{\epsilon}_{F_{2g,1}} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix} ; \bar{\epsilon}_{F_{2g,2}} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} ; \bar{\epsilon}_{F_{2g,3}} = \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

L'application de l'expression habituelle de Born (1962) [15]:

$$\text{IV-17} \quad I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) E_\beta E_\delta^*$$

n_α est la composante du vecteur unitaire suivant $o x_\alpha$ repérant la direction de polarisation de la lumière diffusée, et E_β la composante du champ électrique incident suivant $o x_\beta$, permet d'obtenir les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés (figure IV-1).

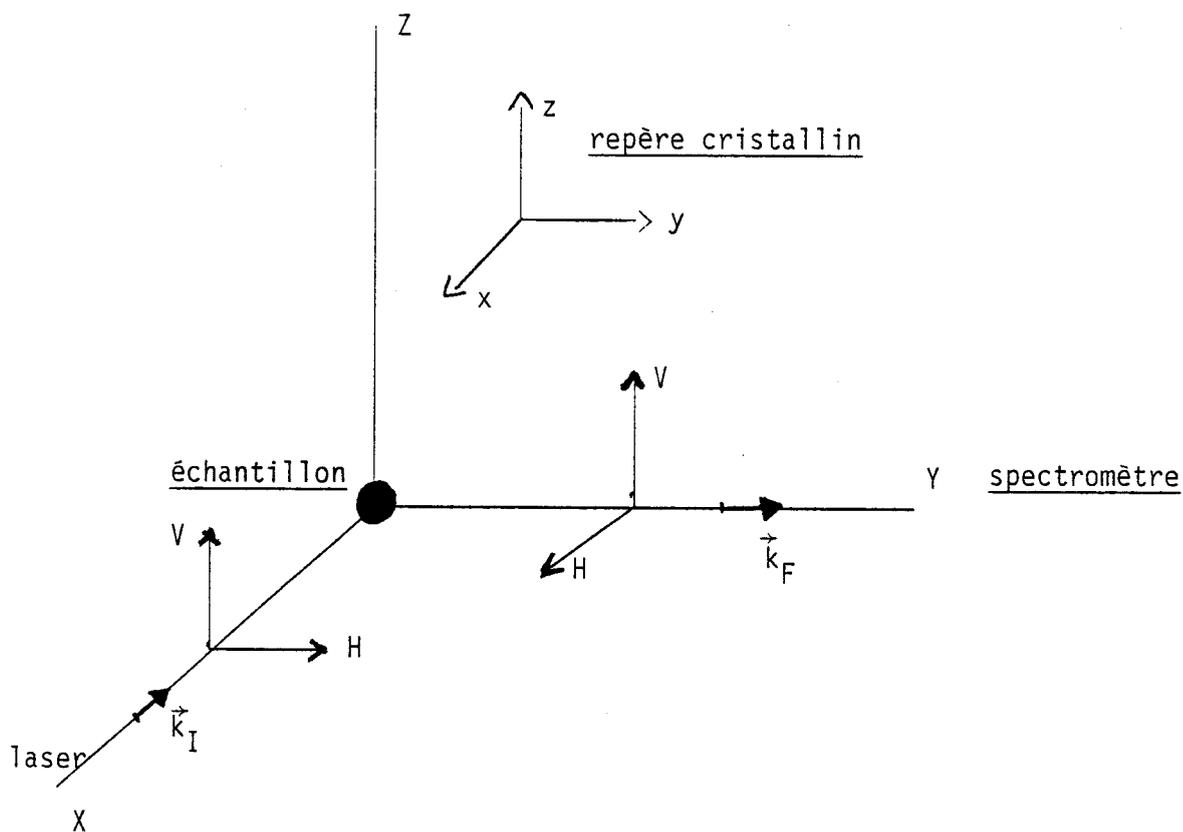


Figure IV-1. Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

Trois orientations cristallines différentes ont été utilisées, ce qui donne accès aux spectres suivants :

Orientation 1 : $\vec{k}_I \parallel C_4$, $\vec{k}_F \parallel C_4$

x (zz) y	VV	$A_{1g} + 4 E_g$
x (zx) y	VH	F_{2g}
x (yz) y	HV	F_{2g}
x (yx) y	HH	F_{2g}
notation de Porto	polarisation	symétrie des spectres

Orientation 2 : $\vec{k}_I \parallel C_2$, $\vec{k}_F \parallel C_4$ noté " ' " par la suite

(x-z) (x+z, x+z) y	VV	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$
(x-z) (x+z, x-z) y	VH	$3E_g$
(x-z) (y, x+z) y	HV	F_{2g}
(x-z) (y, x-z) y	HH	F_{2g}



Orientation 3 : $\vec{k}_I \parallel C_2$; $\vec{k}_F \parallel C_2$ noté " " " par la suite

x (zz) y	VV	$A_{1g} + 4 E_g$
x (zx) y	VH	F_{2g}
x (yz) y	HV	F_{2g}
x (x+z, x-z) y	HH	$3 E_g$

Dans toutes les expériences que nous décrirons pas la suite, nous avons adopté une résolution expérimentale de 2 cm^{-1} .

Nous avons limité la puissance de la lumière incidente à 20 mW afin de ne pas détériorer le cristal. Enfin, un contrôle de la dégradation du cristal au cours de l'expérience a été réalisé par l'enregistrement systématique du mode A_1 à 772 cm^{-1} (le plus intense du spectre) dans un spectre Raman de symétrie A_{1g} ; ceci nous permet de définir une norme d'intensité pour chaque spectre.

D'autre part, l'enregistrement de ce même mode dans les spectres Raman de symétrie E_g et F_{2g} permet de déterminer les taux de dépolarisation maximums liés aux ouvertures des faisceaux, aux défauts d'orientation et à la dégradation de l'échantillon pour toutes les conditions d'expérience rappelées dans les tableaux précédents.

En ce qui concerne l'étude des modes internes, les rapports de dépolarisation maximum ont été estimés inférieurs à 11 %, ceci nous permettra de conclure sans ambiguïté sur les interprétations que nous tirerons des profils et des intensités des modes internes enregistrés dans les différentes conditions de polarisation.

IV-3. ATTRIBUTION DES SYMETRIES.

Le tableau IV-1 donne l'ensemble des valeurs des intensités intégrées d'un même mode j mesurées dans différentes polarisations. Par application des formules IV-12 et IV-13, il est relativement facile de voir qu'à partir des rapports des intensités intégrées d'un même mode interne j , on peut obtenir certains coefficients de la probabilité d'orientation $P_0(\Omega)$. Dans les trois cas étudiés ici, seul le coefficient A_4^{11} est accessible à la mesure.

Rappelons que les données de diffraction des rayons X indiquent que l'axe C_3 moléculaire présente des maximums de probabilité quand il se trouve le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube, A_4^{11} est alors une quantité positive [8].



	Orientation 1	Orientation 2	Orientation 3
A_1	$S_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f_4'\right)$ $S_{VH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 - \frac{32}{21} f_4'\right)$	$S'_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 \left(1 - \frac{4}{7} f_4'\right)$ $S'_{VH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f_4'\right)$ $S'_{HH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 - \frac{32}{21} f_4'\right)$	$S''_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f_4'\right)$ $S''_{VH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 + \frac{32}{21} f_4'\right)$ $S''_{HH} = \frac{3}{5} g^2 \left(1 + \frac{16}{7} f_4'\right)$
E	$S_{VV} = \frac{8}{15}(c^2+d^2) + \frac{64}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' - \frac{32}{15x21}cdf_4''$ $S_{VH} = \frac{6}{15}(c^2+d^2) - \frac{32}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' + \frac{16}{15x21}cdf_4''$	$S'_{VV} = \frac{8}{15}(c^2+d^2) - \frac{16}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' + \frac{8}{15x21}cdf_4''$ $S'_{VH} = \frac{6}{15}(c^2+d^2) + \frac{16}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' - \frac{8}{5x21}cdf_4''$ $S'_{HH} = \frac{6}{15}(c^2+d^2) - \frac{32}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' + \frac{16}{15x21}cdf_4''$	$S''_{VV} = \frac{8}{15}(c^2+d^2) + \frac{64}{15x21}(c^2-4d^2)f_4' - \frac{32}{15x21}cdf_4''$ $S''_{VH} = \frac{6}{15}(c^2+d^2) + \frac{32}{5x21}(c^2-4d^2)f_4' + \frac{16}{15x21}cdf_4''$ $S''_{HH} = \frac{6}{15}(c^2+d^2) + \frac{16}{5x21}(c^2-4d^2)f_4' - \frac{8}{15x21}cdf_4''$

Tableau IV-1. Intensités intégrées.

$$\frac{1}{3}(2a + b) = f$$

$$\frac{1}{3}(a - b) = g$$

$$\frac{9}{8} \left(\frac{7}{12}\right)^2 A_4^{11} = f'$$

$$-\frac{63}{4} \left(\frac{5}{6}\right)^2 A_4^{12} = f''$$

D'après le tableau IV-1, tous les modes Raman pour lesquels :

$S_{HH}^{ij} > S_{VH}^{ij}$ sont des raies de symétrie E ; de même un mode tel que :
 $\frac{3}{4} S_{VV}^j - S_{VH}^j \gg S_{VH}^{ij} - S_{HH}^{ij}$, est de symétrie A_1 .

Plusieurs tests de ce type, à partir des trois orientations choisies nous ont permis de préciser la symétrie des raies observées.

Le tableau IV-2 dénombre les fréquences des raies internes relevées ainsi que leur symétrie respective . Nous donnons par comparaison l'attribution des modes du Cyanoadamantane [12] et du Fluoroadamantane [16] . On note, comme il est normal que certaines fréquences correspondant au groupement Adamantyl sont identiques et de même symétrie.

IV-4. CALCUL DU COEFFICIENT A_4^{11} .

A partir de la raie A_1 à $\nu = 339 \text{ cm}^{-1}$ et des intensités intégrées du tableau IV-1, on peut calculer le coefficient A_4^{11} à partir de la mesure du rapport expérimental :

$$R_{\text{exp}} = \frac{S_{VH}^i}{S_{VH}}$$

$$\text{En effet : } \frac{S_{VH}^i}{S_{VH}} = \left(1 + \frac{16}{7} f_4'\right) \left(1 - \frac{32}{21} f_4'\right)^{-1} = R_{\text{exp}} \quad \text{IV-18}$$

$$\text{soit } f_4' = (R_{\text{exp}} - 1) / \left(\frac{16}{7} + \frac{32}{21} R_{\text{exp}}\right) \text{ avec } A_4^{11} = \frac{8}{9} \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} f_4'$$

Le tableau IV-3 ci-dessous donne les résultats obtenus à trois températures.

ν	T°K	R_{exp}	A_4^{11}
339 cm^{-1}	265 K	5.24 ± 0.8	0.48 ± 0.09
	300 K	6.62 ± 0.7	0.54 ± 0.08
	326 K	7.1 ± 0.4	0.55 ± 0.05

Tableau IV-3.

1-Cyanoadamantane	1-Chloroadamantane	1-Fluoroadamantane
$\nu \text{ cm}^{-1}$ symétrie	$\nu \text{ cm}^{-1}$: symétrie	$\nu \text{ cm}^{-1}$: symétrie
150 → E	214 → $E_{\text{C-C-CL}}$	266 → E
314 → E	339 → A_1	352 → A_1
316	353 → A_1	391 → E
382.5 → A_1	404 → E	397 → E
404.2 → E	454 → E	420 → A_1
406.2 → E	478 → A_1	466 → E
440.5 → E	644 → E	531 → E
505 → A_1	678.5 → E	540.5 → A_1
546.5 → E	685 → E	555 → ?
649 → E	693 → A_1	643 → E
694 → E	701 → A_1	726 → A_1
702 → A_1	717.5 → E	732 → A_1
669	772 → A_1	739 → A_1
775 → A_1	811.25 → $A_1?$	772.5 → A_1
888 → A_1	831.25 → E	815 → ?
900 → A_1	932 → E	905.5 → A_1
936.5 → E	958.7 → E	918 → A_1
963 → E	961.2 → E	935 → E
980 → E	986 → A_1	972 → E
985 → $A_1?$	1002 → E	990.5 → A_1
1040 → E	1037.5 → E	1076 → ?
1085 → E	1104 → E	1090 → ?
1101.5 → A_1	1187 → E	1107 → E
1106 → E	1264 → E	1188 → E
1128 → E	1288.5 → E	1190 → E
1189.4 → $E(S'_{\text{HH}} < S'_{\text{VH}})$	1300 → E	1198 → E



Figure IV-2 Attribution des modes internes du chloroadamantane et comparaison avec celle du cyanoadamantane et du Fluoroadamantane.

1-Cyanoadamantane		1-Chloroadamantane		1-Fluoroadamantane		
ν cm ⁻¹	symétrie	ν cm ⁻¹	symétrie	ν cm ⁻¹	symétrie	
1191.4	→ E	1316.87	→ E	1218	→ E	
1245		1346.25	→ ?	1273	→ E	
1260	→ E	1353.5	→ ?	1292	→ E	
1294	→ E	1370	→ ?	1303	→ A ₁	
1319.5	→ E	1441	→ E	1325	→ A ₁	
1416	→ E	1480	→ E	1348	→ ?	
1440.5	→ E	2681.25	→ E	1428	→ E	
1442		2728.75	→ ?	1442	→ E	
1458.5	→ E	2860	→ E	1461	→ E	
1476	→ E	2895	→ A ₁	1488	→ A ₁	
2175		2900	→ A ₁	2861	→ E	
2212.5		2913	→ A ₁	2908	→ A ₁	
2222	} → A ₁	2931	→ A ₁	2932	→ A ₁	
2233.5			2943	→ E	2936.5	→ E
2255			2950	→ A ₁	2966	→ A ₁
2866	→ E(S' _{HH} < S' _{VH})	2960	→ E			
2894	→ A ₁ ?					
2912	→ A ₁					
2930	→ A ₁					
2933	→ E(S' _{HH} < S' _{VH})					
2955	→ A ₁					



Figure IV-2. (suite)

A la vue des résultats du tableau IV-3, on constate que le coefficient A_4^{11} ainsi obtenu est en accord avec celui déduit de l'étude par Rayons X [8] ($A_4^{11} = 0.54 \pm 0.05$) à 300 K. L'axe C_3 moléculaire présente des maximums de probabilité quand il se trouve le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube.

IV-5. ETUDE DE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE ET REORIENTATIONNELLE A PARTIR DE L'ETUDE DU PROFIL DE QUELQUES MODES INTERNES.

Pour un mode j , nous avons vu que l'intensité Raman diffusée pour la raie Stokes a pour expression :

$$IV-19 \quad I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^j = B(\bar{n}_j + 1) f_j^{vib}(\omega) \otimes T.F._\omega < \sum_n [\epsilon_j^n(\Omega(0))]_{\alpha\beta} [\epsilon_j^n(\Omega(t))]_{\gamma\delta} >$$

où B est une constante.

Le premier terme se rapporte à la contribution vibrationnelle donnée par :

$$f_j^{vib}(\omega) \propto \frac{\Gamma_j^v}{(\omega - \omega_j^v)^2 + (\Gamma_j^v)^2} \quad IV-20$$

ω_j^v et Γ_j^v étant respectivement la fréquence et la demi-largeur de la vibration du mode j .

Le second terme représente la contribution rotationnelle pour un même mode j et son expression est donnée par la formule :

$$f_j^{rot}(t) = \sum_n < [\epsilon_j^n(\Omega(t))]_{\alpha\beta} [\epsilon_j^n(\Omega(0))]_{\gamma\delta}^* > \quad IV-21$$

Les différents modèles qui décrivent la dynamique rotationnelle dans une phase plastique (modèle de diffusion rotationnelle, modèle de saut par exemple) conduisent à une dépendance temporelle de $f_j^{rot}(t)$ en $\exp(-\frac{t}{\tau})$ où τ est le

temps de relaxation associé au modèle de réorientation considéré. On peut alors montrer que pour un spectre de symétrie λ obtenu dans des conditions de polarisation $(\alpha\beta, \gamma\delta)$ donnée la largeur du mode j lié à la réorientation moléculaire s'écrit [17] :

$$\Gamma_{\lambda,j}^{\text{rot}} = A_{\lambda,j} / 2 \pi \tau \quad \text{IV-22}$$

où $A_{\lambda,j}$ est un scalaire qui dépend de la symétrie du mode interne considéré j et de la symétrie λ du spectre Raman pour laquelle ce mode est observé.

Compte tenu de ces résultats les profils des modes internes que nous étudierons ont été assimilés à des lorentziennes ou à des oscillateurs amortis dont la demi-largeur est donnée par :

$$\Gamma_{\lambda,j} = \Gamma_j^{\text{vib}} + \Gamma_{\lambda,j}^{\text{rot}} \quad \text{IV-23}$$

avec les expressions suivantes pour l'intensité Raman d'un spectre λ du mode j :

$$\text{- Lorentzienne} \quad I_j^\lambda(\nu) = H_j (1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}))^{-1} \frac{\nu \Gamma_j^\lambda / 2}{\nu^2 + (\Gamma_j^\lambda / 2)^2} \quad \text{IV-24}$$

$$\text{- oscillateur} \quad I_j^\lambda(\nu) = H_j (1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}))^{-1} \frac{\nu \Gamma_j^\lambda}{(\nu^2 - \nu_j^2)^2 + \Gamma_j^{2\lambda} \nu^2} \quad \text{IV-25}$$

La symétrie d'ordre 3 du chloroadamantane implique de définir deux mouvements distincts de réorientations : un mouvement de basculement de l'axe C_3 moléculaire entre les différentes directions d'équilibre $\langle 100 \rangle$ et un mouvement de rotation uniaxial autour de l'axe C_3 moléculaire.

L'étude par diffusion cohérente neutronique a montré que les temps de relaxation associés au désordre de l'axe C_3 moléculaire τ_{C_3} et au désordre autour de l'axe moléculaire $\tau_{M_{12}}$; avaient des comportements de type Arrhénius. Ainsi, la largeur d'un mode interne j dans un spectre de symétrie λ à une température donnée peut, dans un modèle de saut à deux mouvements

distincts, s'exprimer sous la forme [18] :

$$\text{IV-26 } \Gamma_{\lambda,j}(T) = \Gamma_j^{\text{vib}}(T) + A_{\lambda,j}^1 \Gamma_0^1 \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) + A_{\lambda,j}^2 \Gamma_0^2 \exp\left(-\frac{E_2}{T}\right)$$

- E_1 est l'énergie d'activation exprimée en Kelvin du mouvement de basculement de l'axe C_3 moléculaire et $A_{\lambda,j}^1$ est un coefficient qui dépend de la symétrie du mode j et de la symétrie du spectre (et qui peut être nul dans certaines conditions), Γ_0^1 est le préfacteur de la loi d'Arrhénius.
- E_2 , $A_{\lambda,j}^2$ et Γ_0^2 ont la même définition que les termes précédents, mais ils se réfèrent au désordre uniaxial de la molécule.

La dépendance en température de $\Gamma_j^{\text{vib}}(T)$ est liée à l'anharmonicité du mouvement de vibration. Les lois qui décrivent son comportement sont bien connues [19]. Si on développe le potentiel jusqu'au terme anharmonique d'ordre 3, on peut montrer que :

$$\Gamma_j^{\text{vib}}(T) \propto [2n(\omega_j/2, T) + 1] \quad \text{IV-27}$$

Dans l'analyse de nos résultats, nous n'avons pas déconvolué les spectres expérimentaux de la fonction d'appareil assimilée à un triangle de largeur à mi-hauteur de 2 cm^{-1} (figure IV-2).

On se propose d'analyser, dans le formalisme du modèle de sauts instantanés l'évolution avec la température de différents modes internes ; autrement dit, de confronter les évolutions expérimentales de ces largeurs avec celles prévues par l'expression IV-26.

IV-5.a. Mode de symétrie A_1 : $\nu = 772 \text{ cm}^{-1}$.

Le tenseur de polarisabilité Raman ϵ_{A_1}' est diagonal [14]

$$\epsilon_{A_1}' = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} \quad c_3 // oz.$$

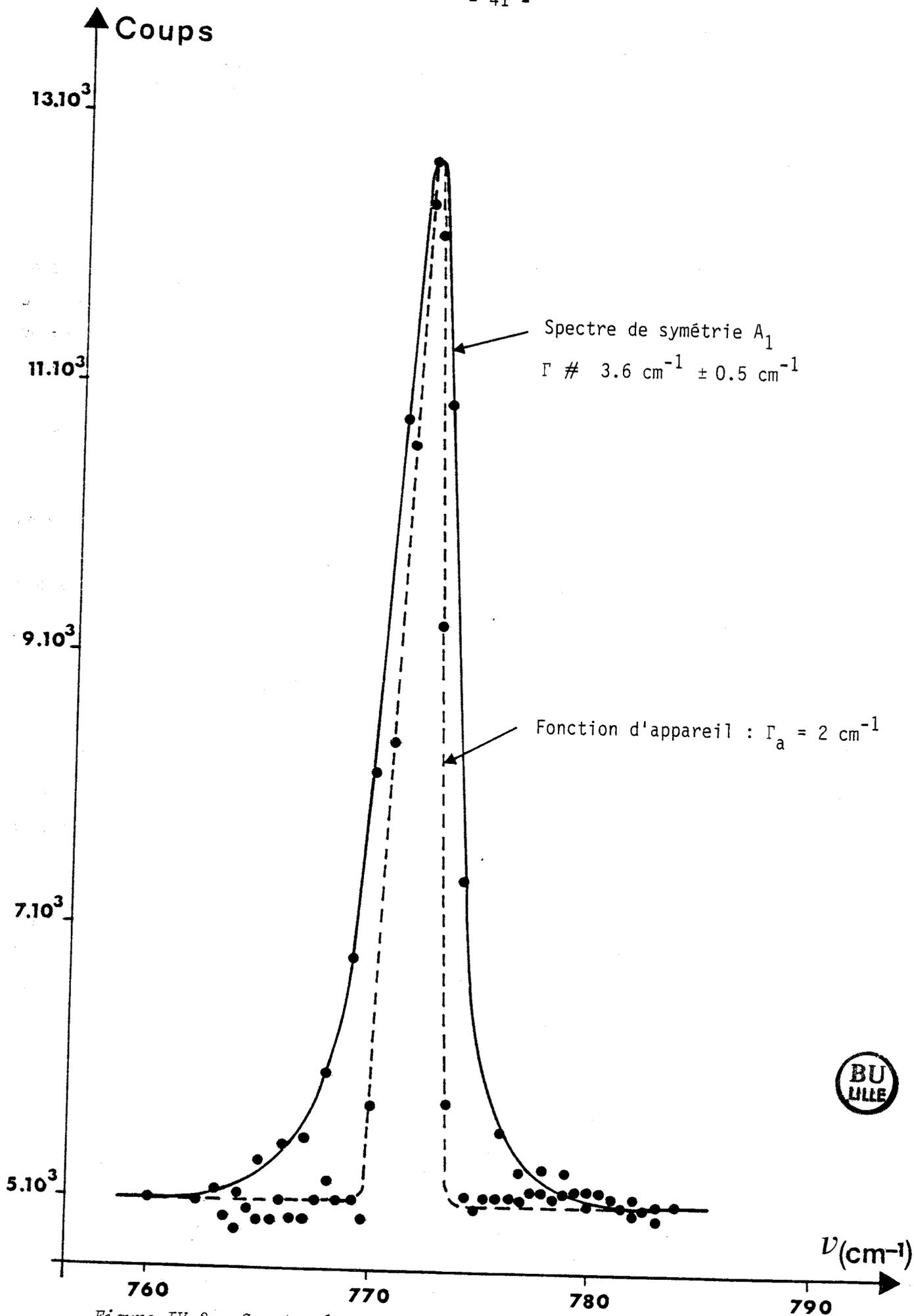


Figure IV-2. Spectre haute fréquence du type A_{1g} + 4 E_g à T = 275 K et fonction d'appareil renormée.

Par symétrie, ce mode ne prend en compte que le mouvement de réorientation de l'axe c_3 moléculaire entre les différentes directions $\langle 100 \rangle$ du cube.

La raie Raman correspondant à ce mode est la plus intense du spectre, elle est en particulier relativement "forte" dans un spectre de symétrie A_{1g} . Compte tenu des défauts de polarisation, le spectre A_{1g} pollue significativement les autres spectres de symétrie E_g et F_{2g} , ce qui constitue une limitation expérimentale de la détermination quantitative de l'élargissement rotationnel lié au temps de relaxation τ_{c_3} .

Ce que l'on constate, c'est que la largeur du mode est la même quelque soit la symétrie du spectre considéré et que sa variation est faiblement dépendante de la température (figure IV-3). Le profil de ce mode dans les différents spectres est rendu par une fonction d'oscillateur amorti.

La variation de la largeur de ce mode n'est pas rendue par une loi d'Arrhénus ; ceci est conforme aux résultats de diffusion incohérente neutronique qui indiquent, dans le domaine de température étudié, que l'élargissement rotationnel lié uniquement au désordre de l'axe c_3 moléculaire, est au maximum de l'ordre de 0.4 cm^{-1} à $T = 350 \text{ K}$, donc inobservable dans nos conditions d'étude (résolution de 0.5 cm^{-1}). La variation linéaire en température de ce mode renseigne donc uniquement sur les effets de dilatation thermique et l'anharmonicité de ce mode (figure IV-3) qui sont faibles et typiques d'une phase à désordre orientationnel.

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right) \# - 0.0123 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) \# 0.005 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

IV-5.b. Mode de symétrie E à $\nu \# 1441 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu \# 214 \text{ cm}^{-1}$.

Les tenseurs de polarisabilité Raman ϵ_j^n relatifs à ces raies sont de la forme :

$$\epsilon_E^1 = \begin{pmatrix} c & . & d \\ . & -c & . \\ d & . & . \end{pmatrix} ; \epsilon_E^2 = \begin{pmatrix} . & -c & . \\ -c & . & d \\ . & d & . \end{pmatrix} \quad \text{oz} // c_3$$

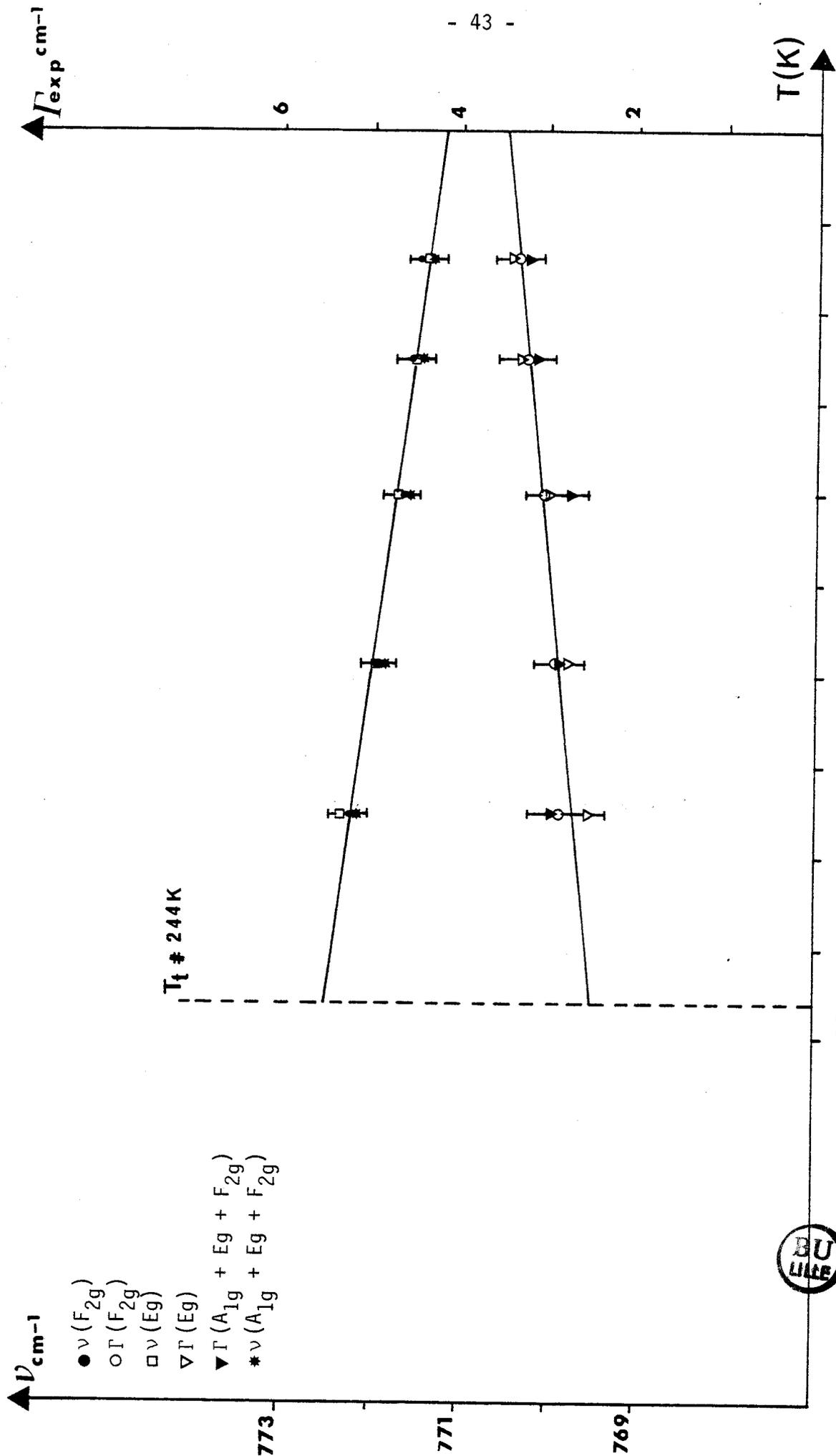


Figure IV-3. Variation avec la température de la fréquence et de la largeur de la raie A_1 à 772 cm^{-1} .



Ces modes sont sensibles à la fois à la réorientation uniaxiale de la molécule autour de l'axe c_3 principal et du mouvement de basculement de cet axe.

- Mode interne de symétrie E_g à $\nu \# 1441 \text{ cm}^{-1}$.

Nous présentons sur les figures IV-4, IV-5, les affinements réalisés pour deux températures différentes. Remarquons le bon accord entre les spectres observés et calculés (facteur de mérite à moins de 3 %). La figure IV-6 montre les résultats des ajustements des paramètres ν et Γ pour les deux spectres de symétrie E_g et F_{2g} . On peut en tirer les conclusions suivantes : tout d'abord, les fréquences des spectres de symétrie E_g et F_{2g} augmentent linéairement avec la température. Les largeurs quant à elles, subissent une décroissance lente et linéaire. On ne mesure pas de différence de largeur entre les modes enregistrés dans les symétries E_g et F_{2g} (figure IV-6).

- Mode interne de symétrie E_g à $\nu \# 214 \text{ cm}^{-1}$.

Le même commentaire que celui fait à propos du mode à 1441 cm^{-1} peut être reproduit ici. Les spectres affinés sont montrés figures IV-7, IV-8 et les évolutions avec la température des fréquences et des largeurs sont représentées sur la figure IV-9. Comme pour le mode précédent, on n'observe pas de différence entre les largeurs de ce mode mesurées dans un spectre de symétrie E_g ou F_{2g} . Pour ces deux modes, on notera également les faibles valeurs des largeurs : $\Gamma_{\text{moyen}} \# 3 \text{ cm}^{-1}$.

Avant de commencer la discussion sur l'évolution des largeurs de ces deux modes, rappelons que, dans notre modèle, la largeur réorientationnelle est fonction de deux composantes dont les variations déduites des données de diffusion incohérente neutronique sont dans le domaine de température étudié de l'ordre de :

$$\left. \begin{array}{l} \text{- Réorientation de l'axe } c_3 \text{ moléculaire} \\ T = 265 \text{ K} : (2\pi \tau_{c_3})^{-1} \# 0.04 \text{ cm}^{-1} \\ T = 330 \text{ K} : (2\pi \tau_{c_3})^{-1} \# 0.25 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \Delta\Gamma_d = 0.2 \text{ cm}^{-1}$$

CL-ADM:C2(VH)C4 T=265 K
EG

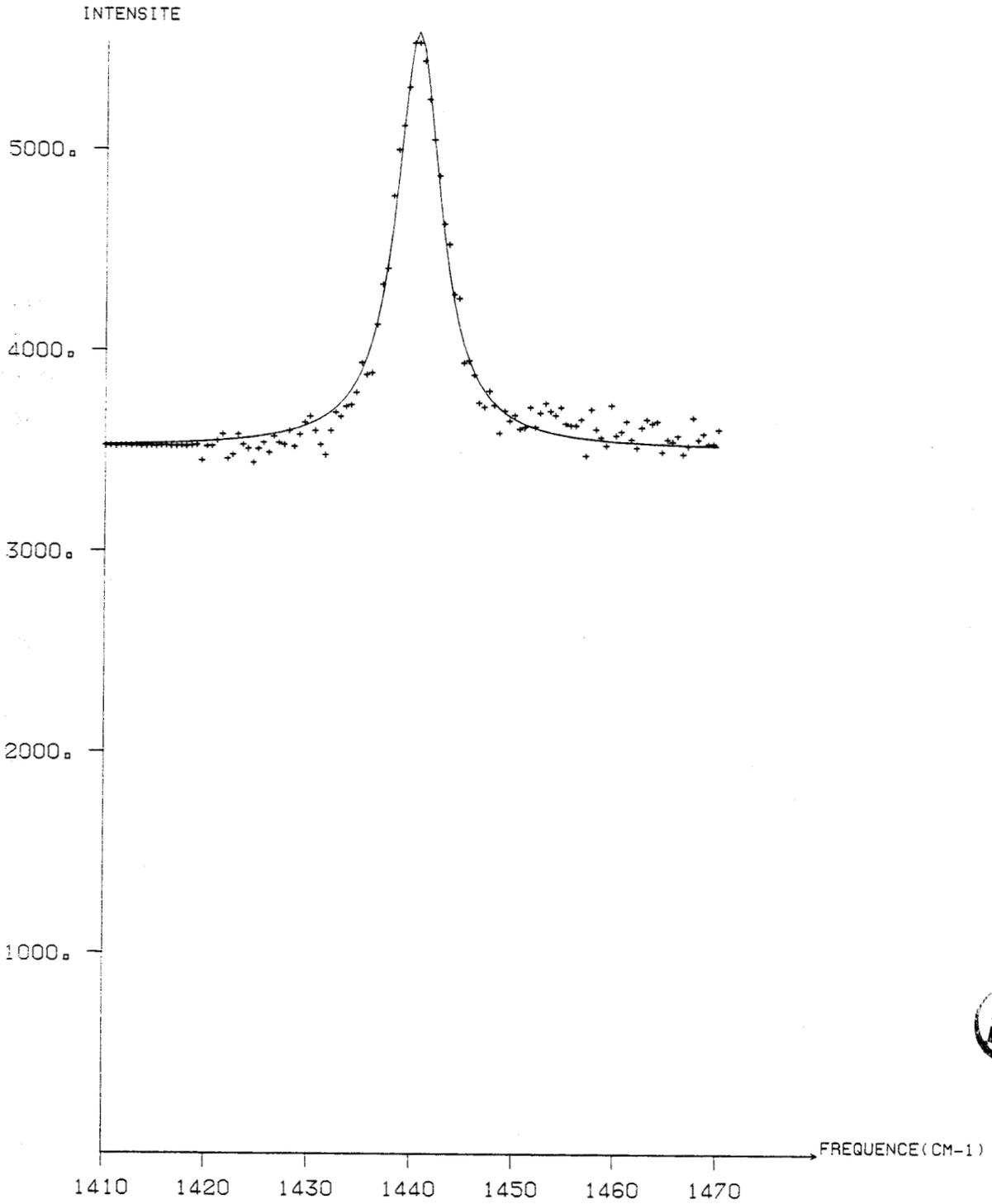


Figure IV-4.a. Spectre de symétrie Eg à T = 265 K lissé à partir d'un oscillateur amorti.

CL-ADM:C2(HH)C4 T=265 K
F_{2g}

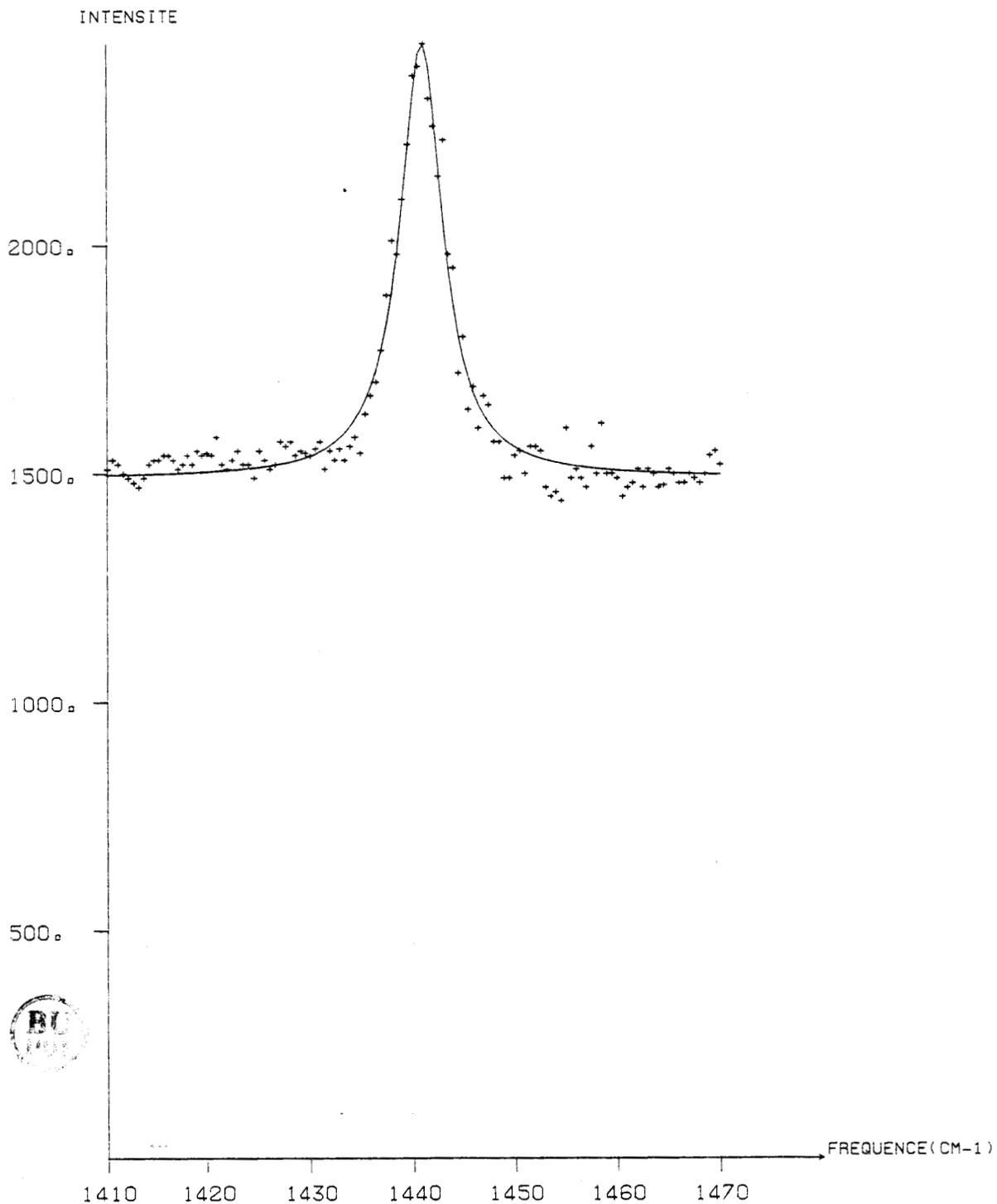


Figure IV-4.b. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 265$ K lissé à l'aide d'un oscillateur amorti.

CL-ADM:C2(VH)C4 T=275 K

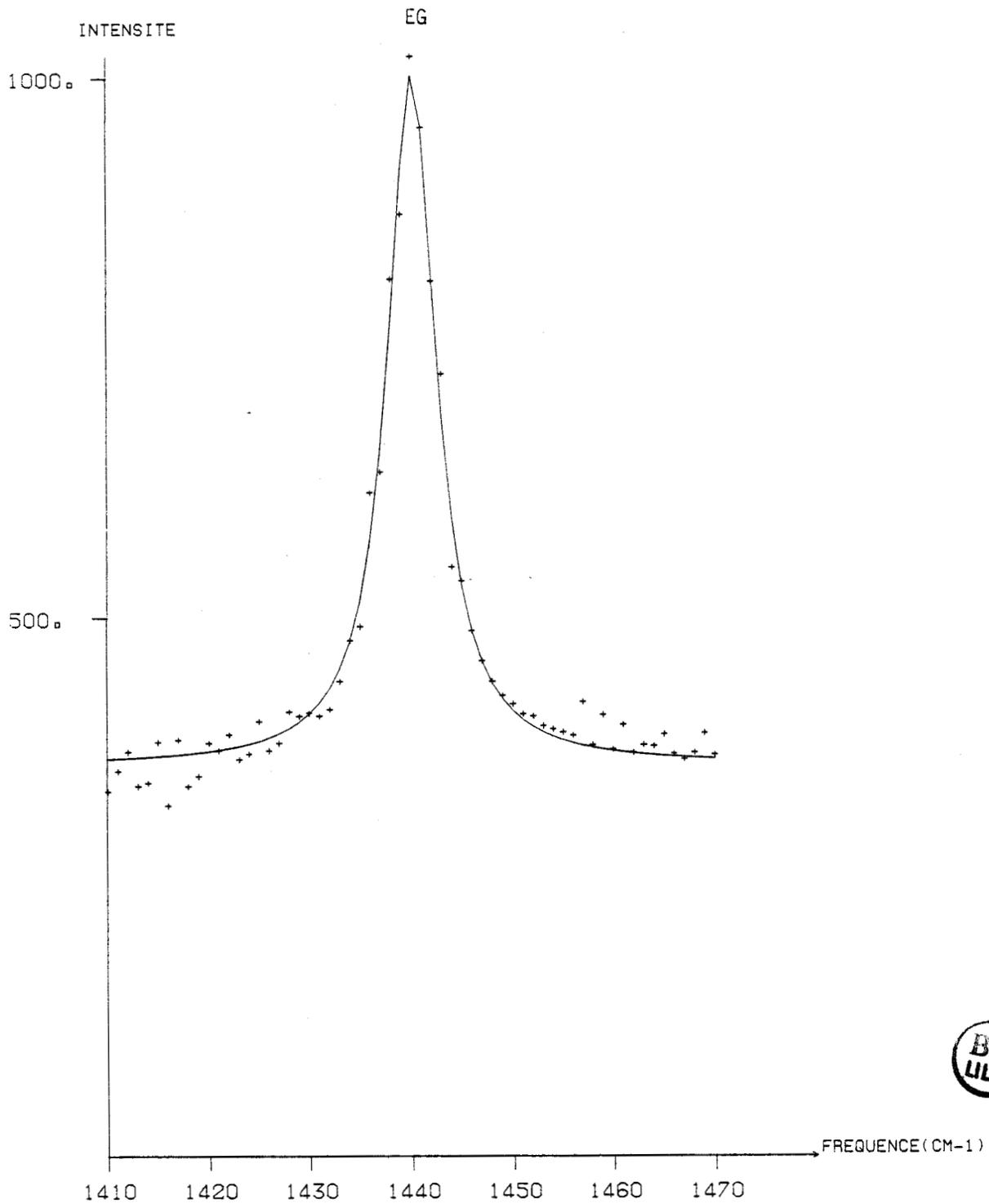


Figure IV-5.a. Spectre de symétrie Eg à T = 275 K lissé à l'aide d'un oscillateur amorti.

CL-ADM : C2(HH)C4 T=275 K
F_{2g}

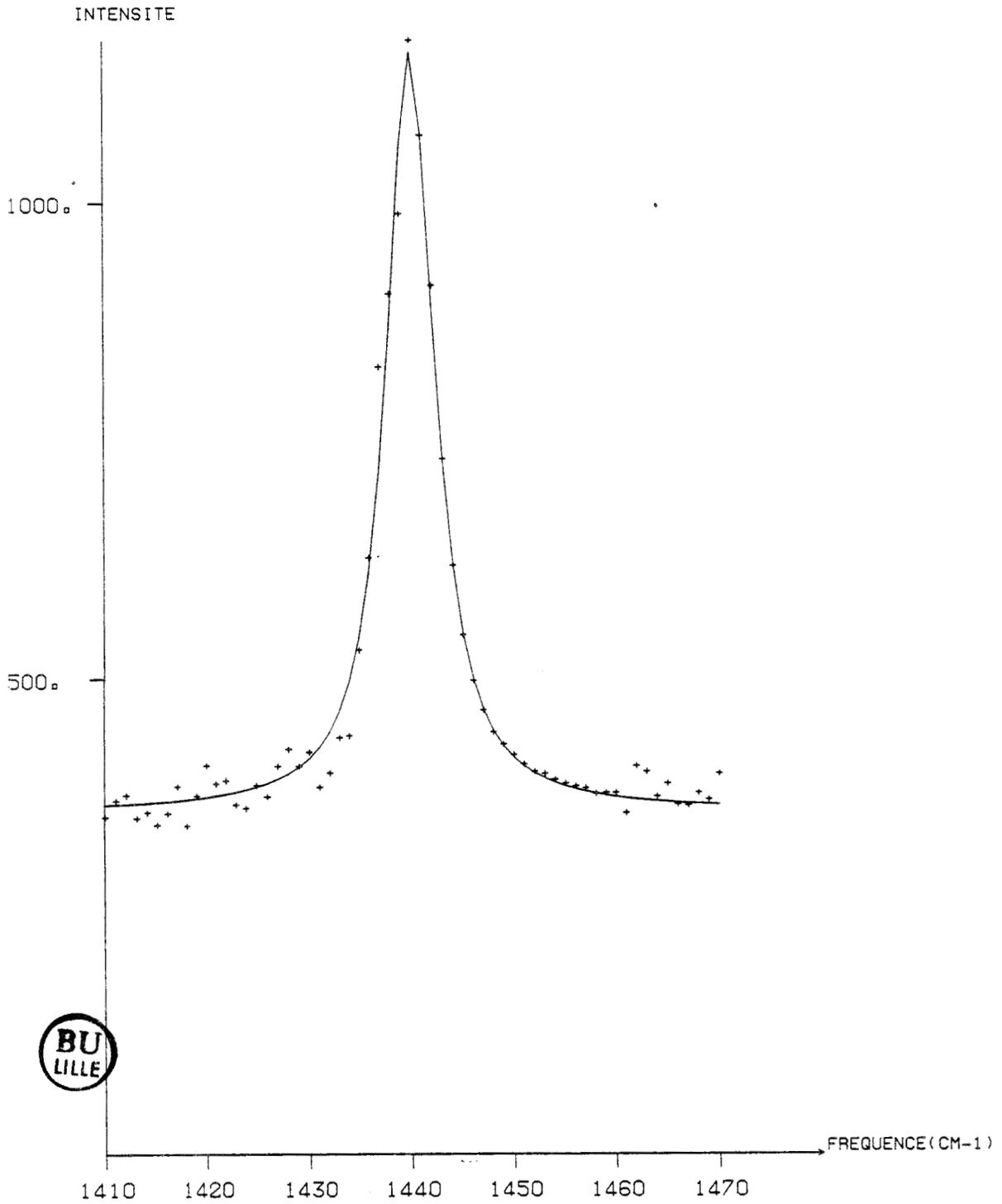


Figure IV-5.b. Spectre de symétrie F_{2g} à T = 275 K lissé à l'aide d'un oscillateur amorti.

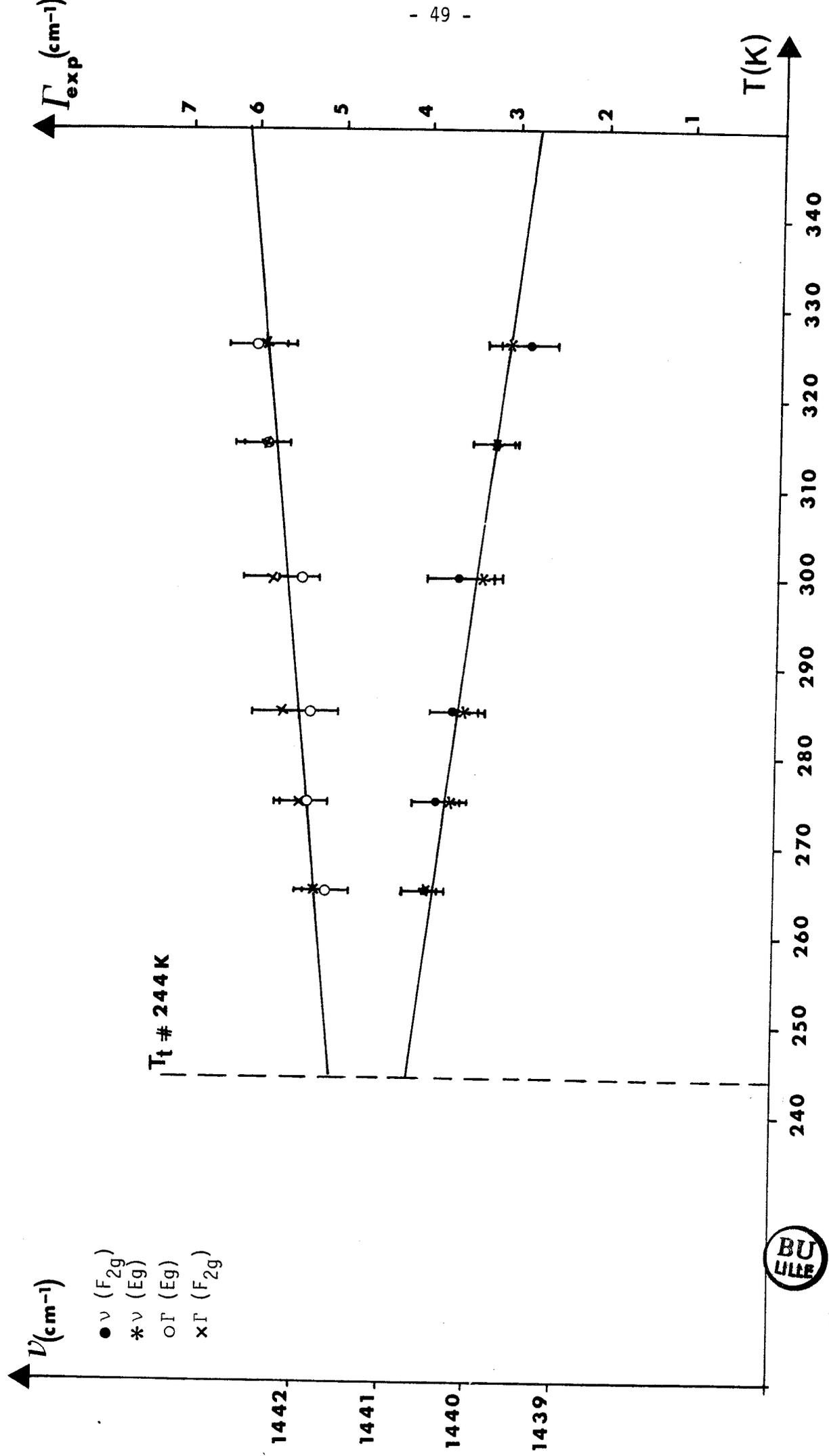


Figure IV-6. Variation avec la température de la fréquence de la largeur du mode interne de symétrie E à $\nu \# 1441 \text{ cm}^{-1}$.

CL-ADM:C2(HH)C2 T= 275 K
EG

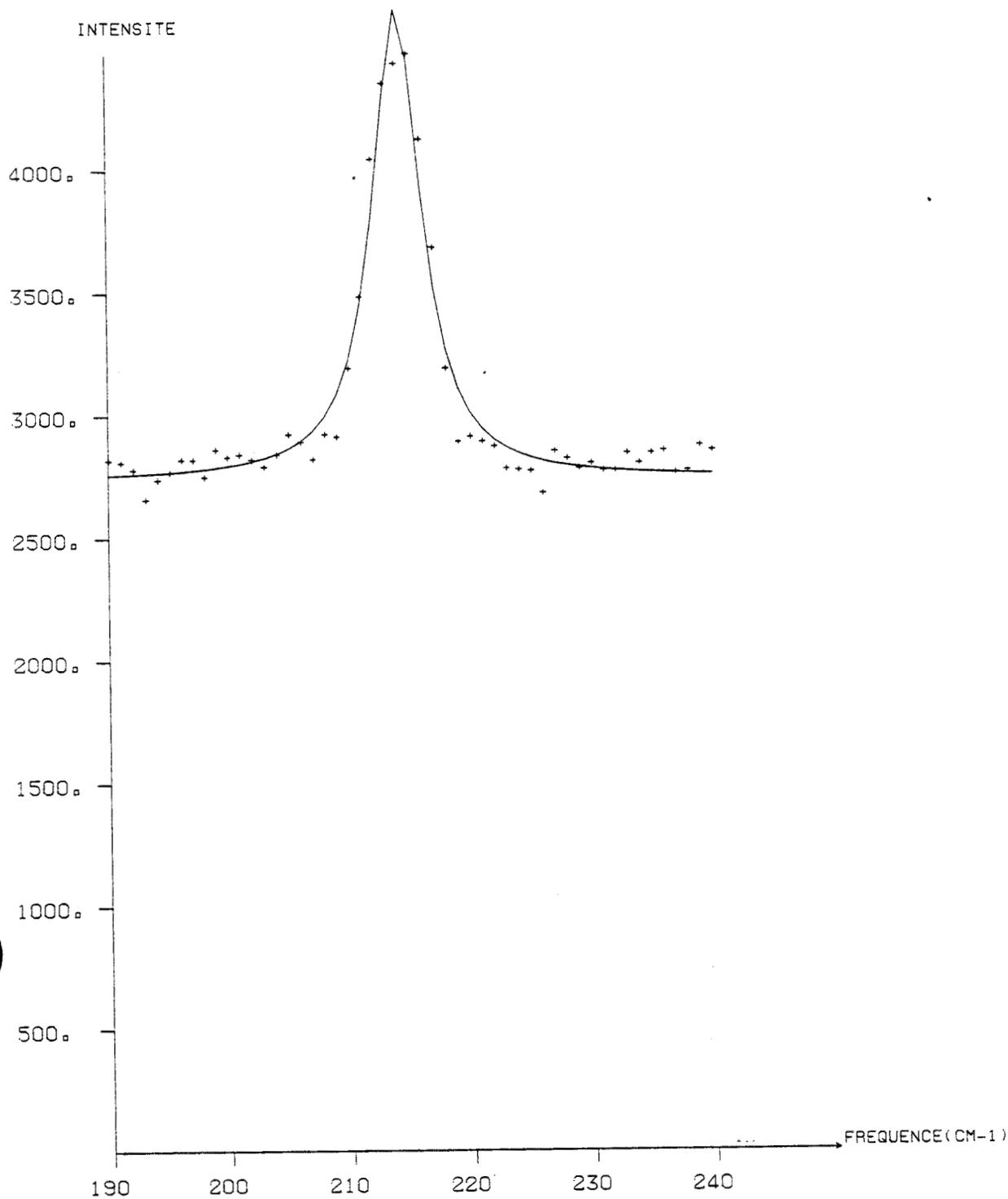


Figure IV-7.a. Spectre de symétrie E_g à $T = 275$ K lissé à l'aide d'un oscillateur amorti.

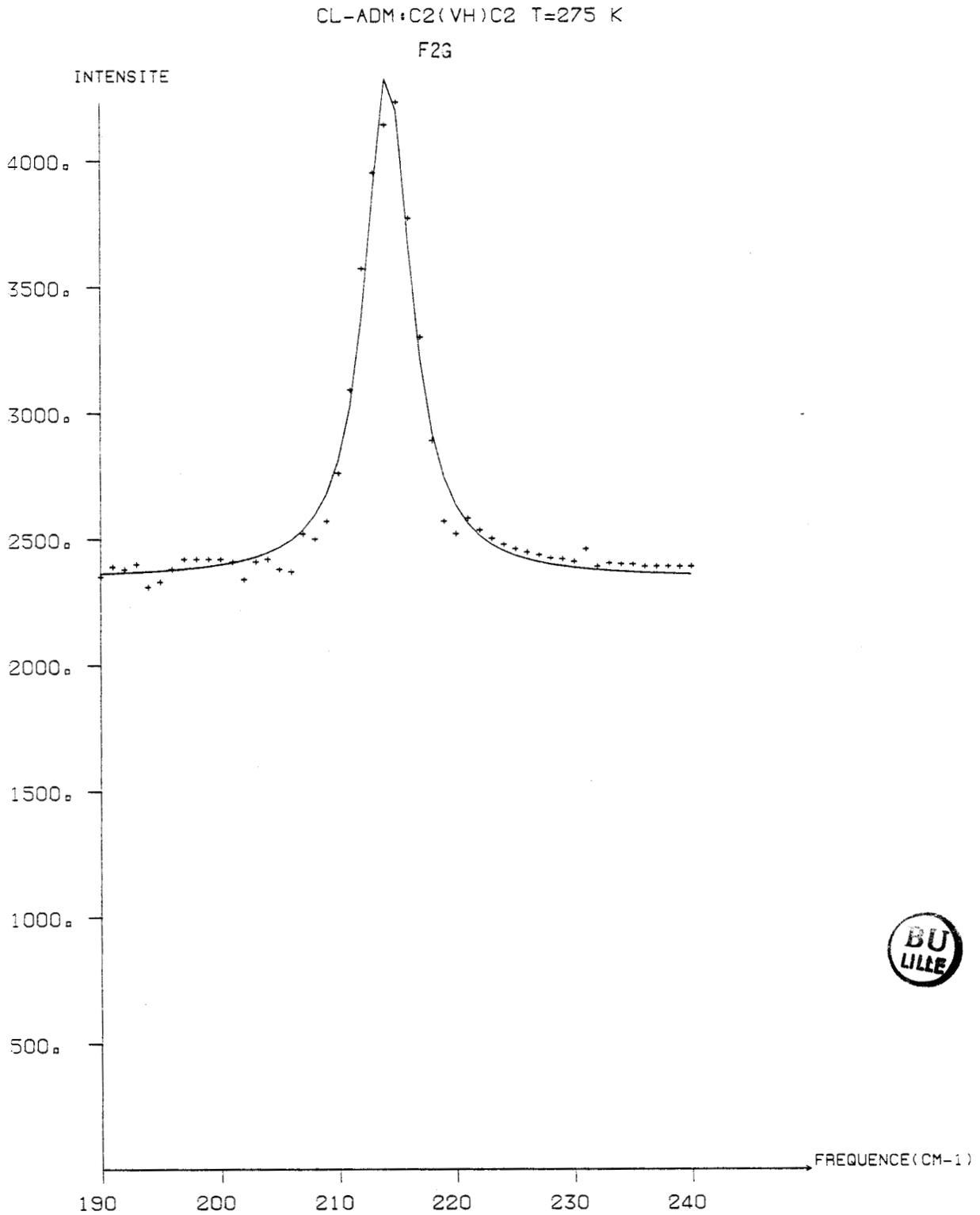


Figure IV-7.b. Spectre de symétrie F_{2g} à T = 275 K lissé à l'aide d'un oscillateur amorti.

CHL-ADM:C2(VH)C4

T=300K EG

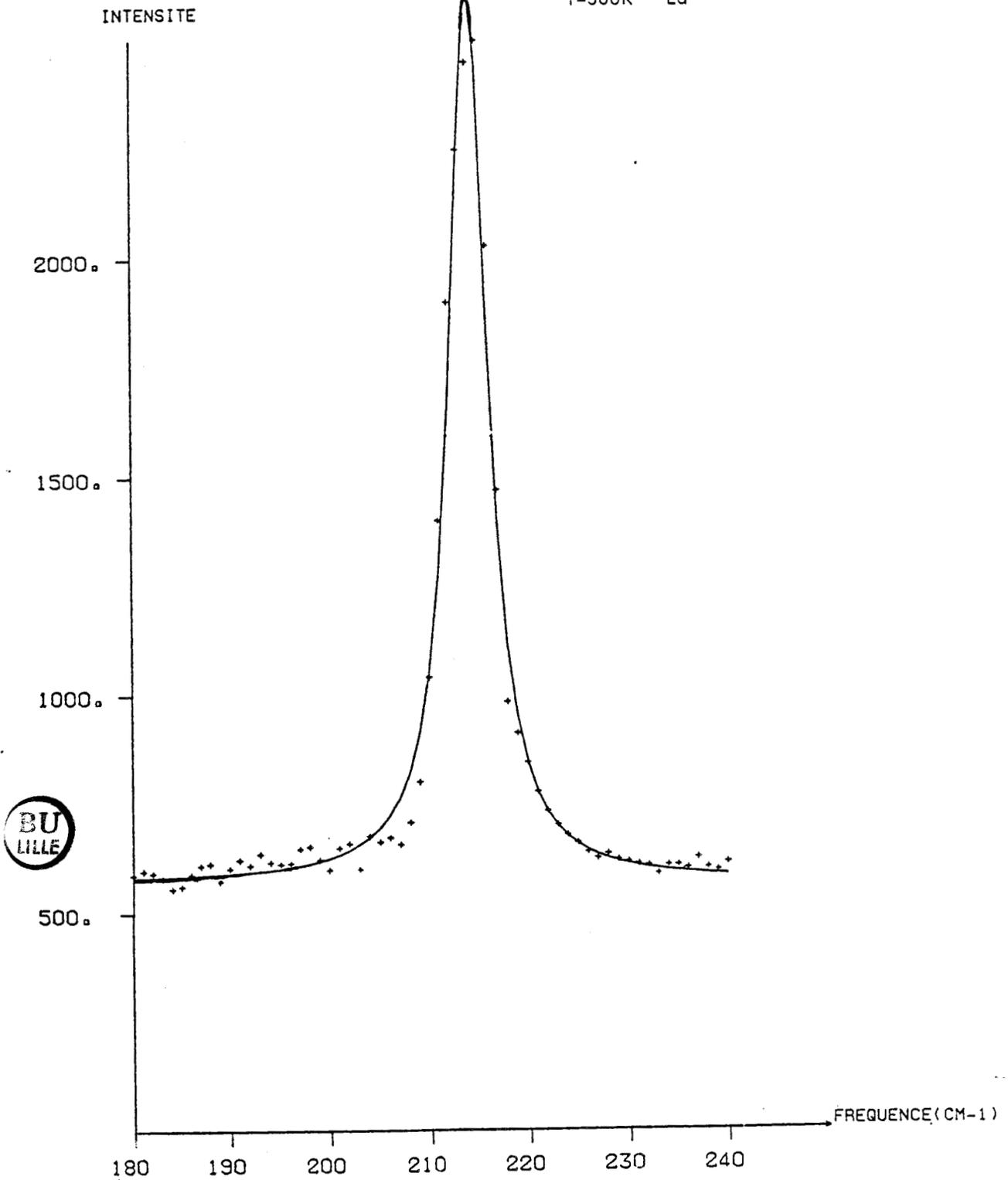


Figure IV-8.a. Spectre de symétrie Eg à T = 300 K lissé à partir d'un oscillateur amorti.

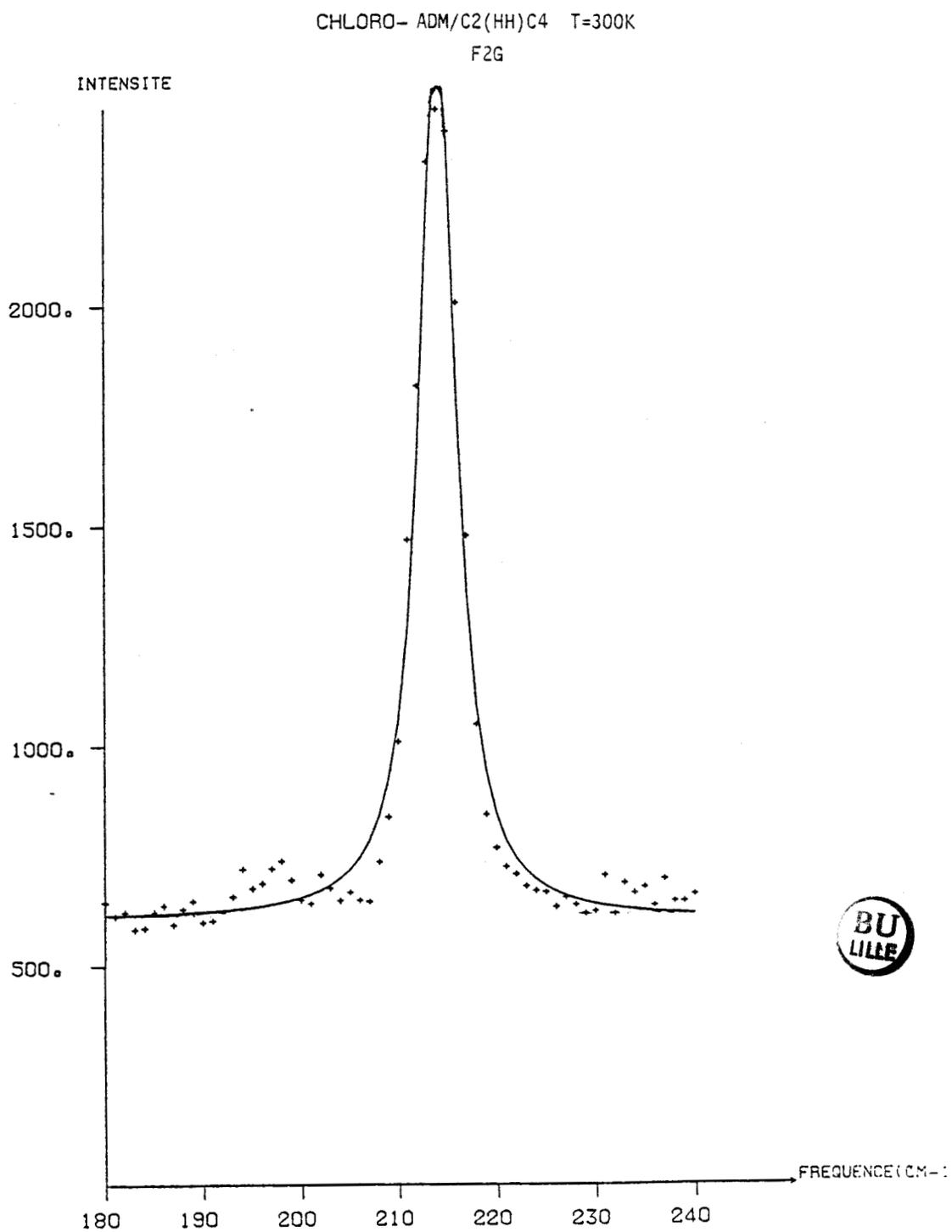


Figure IV-8.b. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 300$ K lissé à partir d'un oscillateur amorti.

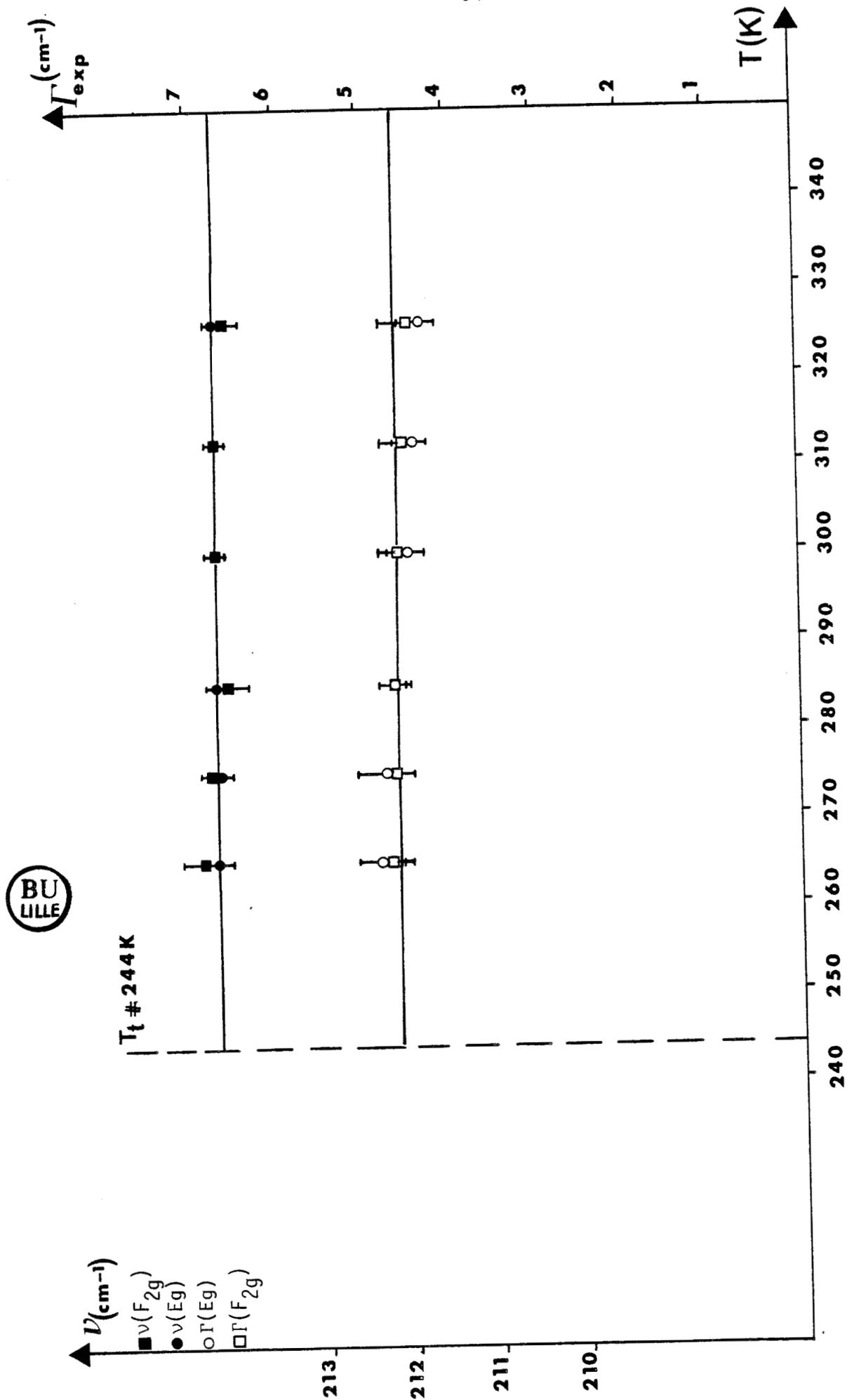


Figure IV-9. Variation avec la température de la fréquence et de la largeur du mode interne de symétrie E à $\nu \# 214 \text{ cm}^{-1}$.

- Réorientation uniaxiale autour de l'axe c_3 moléculaire.

$$\left. \begin{array}{l} T = 265 \text{ K} : (2\pi \tau_{M_{12}})^{-1} \# 4.5 \text{ cm}^{-1} \\ T = 330 \text{ K} : (2\pi \tau_{M_{12}})^{-1} \# 11 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \Delta\Gamma_u \# 6.5 \text{ cm}^{-1}$$

On peut donc observer que si la réorientation de l'axe c_3 moléculaire n'est pas observable en Raman du fait de la résolution expérimentale, la contribution liée à la réorientation uniaxiale pourrait conduire à un élargissement significatif à toute température ainsi qu'à une variation notable de largeur avec la température dans les spectres où cette contribution apparaît.

Sur les deux modes de symétrie E que nous avons examinés, on ne note aucun des comportements attendus et décrits au-dessus. Ce fait expérimental est-il en accord avec notre modèle ?

Pour répondre à cette question, il faut faire deux remarques préliminaires :

- a) En ce qui concerne l'égalité des largeurs d'un même mode enregistré dans les spectres de symétrie E_g et F_{2g} , on doit noter que l'ensemble des spectres dont nous discutons ici présentent un taux de dépolarisation important (essentiellement lié à la dégradation du cristal) ce qui ne nous autorise plus à travailler dans des états de polarisation strictement définis. Ainsi nous ne nous appuyerons pas sur l'identité des spectres E_g et F_{2g} pour conclure quant à la validité du modèle proposé.
- b) En ce qui concerne la valeur de ces largeurs, elles sont faibles à toute température et elles n'évoluent que faiblement avec la température. Ce comportement est donc différent de celui relié à la variation de $(2\pi\tau_{M_{12}})^{-1}$.

Pour conclure sur ce chapitre, nous pouvons indiquer les principaux résultats que l'on peut obtenir à partir de l'analyse des modes intramoléculaires.

d'une phase plastique et qui ont été déterminés dans l'exemple traité ici :

- 1 - Détermination de la symétrie des modes observés,
- 2 - Confirmation de la structure moyenne ; mise en évidence de la fonction de distribution des orientations moléculaires en un site donné. La valeur du coefficient A_4^{11} que nous avons évaluée à partir de la mesure du rapport des intensités I_{F2g}/I_{Eg} est en accord avec celle dérivée des données de diffraction χ .

Cependant la mesure des largeurs n'est pas en accord avec le modèle de sauts qui prévoit un élargissement des modes.

CHAPITRE V

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES MOUVEMENTS
DE LIBRATION

V-1. INTENSITÉ RAMAN BASSE FRÉQUENCE DANS UNE PHASE PLASTIQUE.

On considèrera dans toute cette étude que le tenseur de polarisabilité de la molécule n'est pas déformé par l'environnement cristallin. Ainsi, la L^{ième} molécule du cristal dont l'orientation au temps t, donnée par les angles d'Euler $\Omega_L(t) = \alpha_L(t), \beta_L(t), \gamma_L(t)$ a un tenseur diélectrique associé qu'on écrira :

$$V-1 \quad \bar{\bar{\epsilon}}_m(\Omega_L(t)) = \bar{R}^{-1}(\Omega_L(t)) \bar{\bar{\epsilon}}_m \bar{R} \Omega_L(t)$$

où compte tenu de la symétrie C_{3V} de la molécule, ϵ_m a la forme :

$$\epsilon_m = \begin{pmatrix} A & \cdot & \cdot \\ \cdot & A & \cdot \\ \cdot & \cdot & B \end{pmatrix} \quad (\text{axe moléculaire suivant } oz')$$

On définira, pour une molécule rigide, un coefficient diélectrique isotrope $\epsilon_m^i = \frac{1}{3} (2A + B)$ et anisotrope $\epsilon_m^a = \frac{1}{3} (A - B)$

Le tenseur Raman $I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega)$ s'écrit comme [12] :

$$V-2 \quad I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{(L, L')} \langle [\bar{\bar{\epsilon}}_m(\Omega_L(0))]_{\alpha\beta} [\bar{\bar{\epsilon}}_m(\Omega_{L'}(t))]_{\gamma\delta}^* \rangle$$

Ce tenseur peut être exprimé dans le formalisme des fonctions rotateurs. Par un calcul analogue à celui décrit pour les modes internes de symétrie A_1 dans le chapitre précédent, on fait apparaître deux contributions dans $I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega)$:

a - Un terme élastique, qui n'est actif que dans la symétrie A_{1g} qui conduit à une intensité de type Rayleigh proportionnelle à $(\epsilon_m^i)^2$

b - Un terme inélastique qu'on peut développer sous la forme [20] :

$$V-3 \quad I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \frac{45}{4\pi} \left| \epsilon_m^a \right|^2 \sum_{\lambda \lambda'} (s_\lambda)_{\alpha\beta} (s_{\lambda'})_{\gamma\delta}^* F_{\lambda\lambda'}(\omega)$$

$$\text{où } V-4 \quad F_\lambda(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{(L, \ell)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle K_{\ell=2}^\lambda(\Theta_L(0)) K_{\ell=2}^{\lambda'}(\Theta_{L'}(t)) \rangle dt$$

- $K_{\ell=2}^\lambda(\Theta)$ sont les harmoniques cubiques d'ordre 2 et Θ la donnée des deux angles qui repèrent la direction de l'axe c_3 moléculaire par rapport au réseau cristallin et auxquelles se réduisent dans ce cas particulier les fonctions rotateurs.

C'est le terme $F_\lambda(\omega)$ qui contient toute l'information sur la dynamique des mouvements rotationnels (libration et réorientation) des molécules et sur leurs corrélations.

Une façon commode de séparer l'intensité Raman inélastique liée à la libration moléculaire de celle liée à la réorientation moléculaire est de développer Θ_L autour des orientations d'équilibre Θ_L^ℓ de l'axe c_3 moléculaire. Ceci n'est justifié strictement que si le temps de résidence de la molécule dans son puits de potentiel est long par rapport à une période de libration. Dans les autres cas, il sert surtout à définir des "règles d'activité" des modes. Un tel développement fait apparaître deux contributions inélastiques.

$$- a : V-4 \quad F_\lambda^{\text{Réor.}}(\omega) \propto \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{(L, \ell) \\ (L', \ell')}} \int \langle K_{\ell=2}^\lambda(\Theta_L^\ell(t)) K_{\ell=2}^{\lambda'}(\Theta_{L'}^\ell(0)) \rangle e^{i\omega t} dt$$

est une composante quasi élastique liée aux orientations corrélées entre deux orientations d'équilibre.

$$- b : V-5 \quad F_\lambda^{\text{lib}}(\omega) \propto \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{(L, \ell) \\ (L', \ell')}} \int K_{\ell=2}^{\lambda'}(\Theta_L^\ell) K_{\ell=2}^{\lambda'*}(\Theta_{L'}^{\ell'}) \langle \delta\Theta_L(t) \delta\Theta_{L'}(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

est une composante inélastique relative aux librations moléculaires définies

par la variable $\delta\theta_L = \theta_L - \theta_L^\ell$ ou $K_\ell^{\lambda'}(\theta^\ell) = \left(\frac{\partial K_\ell^\lambda}{\partial \theta} \right)_{\theta=\theta^\ell}$

Connaissant les orientations θ_L^ℓ , on peut définir dans quelles symétries ces conditions vont être privilégiées. Dans le cas du chloroadamantane, on déduit :

$$\begin{array}{l} V-6 \\ K_{\ell=2}^{Eg}(\theta^\ell) \neq 0 \quad K_{\ell=2}^{E'g}(\theta^\ell) = 0 \\ K_{\ell=2}^{F_{2g}}(\theta^\ell) = 0 \quad K_{\ell=2}^{F'_{2g}}(\theta^\ell) \neq 0 \end{array} \quad \theta^\ell = \langle 100 \rangle$$

C'est à dire que la réorientation moléculaire sera activée préférentiellement dans une symétrie E_g et la libration sera observée dans une symétrie F_{2g} . Ce sont les spectres basse fréquence E_g et F_{2g} auxquels nous nous intéressons.

Par la suite, nous allons analyser trois types de fonction spectrale :

- α) Le spectre expérimental $I_\lambda(\nu)$ pour une symétrie $\lambda = E_g, F_{2g}$
- β) Le spectre renormé $I'_\lambda(\nu) = \nu(1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})) I_\lambda(\nu)$
- γ) La partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi''_\lambda(\nu) = \left[1 - \exp(-\frac{\nu}{kT}) \right] I_\lambda(\nu)$$

En effet, nous rappelons que l'application du théorème de fluctuation dissipation permet d'écrire la fonction de diffusion sous la forme :

$$V-7 \quad I(\nu) \propto \left[1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}) \right]^{-1} \chi''(\nu)$$

où $\chi''(\nu)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité relative au phénomène diffusif considéré.

V-2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les spectres basse fréquence ont été enregistrés sur une série de cristaux dont la qualité cristalline a été rapidement altérée par le faisceau laser (même à faible puissance). Lorsque l'on fait varier la température, le cristal se dilate ou se contracte. Il en résulte un décollement du cristal de l'enceinte et même création de trous. Compte tenu de ces différentes raisons expérimentales, il ne nous est plus possible de faire des mesures dans des états de polarisation des faisceaux diffusés (par rapport au réseau cristallin) strictement définis. Dans la suite du chapitre, nous examinerons les spectres qui, dans des états de polarisation définis, auraient dû nous conduire strictement aux spectres de symétrie "F_{2g}" et "E_g" (nous les noterons ainsi par la suite). En fait, ces spectres constituent dans tous les cas un mélange des deux symétries. Cependant, nous constaterons un accord approximatif pour les activités Raman de la bande de libration et de réorientation dans les différents spectres. Enfin, nous constaterons que l'évolution avec la température des deux composantes précédentes est indépendante des polarisations strictes des spectres.

V-2.1. Spectre de symétrie "F_{2g}".

Sur les figures V-1 (symbole +) sont représentés à trois températures, T = 275 K, 294 K et 436 K, les spectres Raman expérimentaux de symétrie "F_{2g}". Nous constatons que la bande inélastique, attribuée par rapport aux règles de sélection à la libration de la molécule, n'apparaît clairement marquée qu'à basse température.

Intéressons nous dans un premier temps à l'évolution de cette bande avec la température. Pour cela, nous assimilerons le profil de cette bande à celui donné par un oscillateur amorti [12] [21].

$$V-8 \quad I_{\lambda}^{lib}(\nu) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^{-1} \cdot I_0 \frac{\nu \Gamma_c \lambda^2 \nu_0 \lambda^2}{(\nu^2 - \nu_0 \lambda^2)^2 + \nu^2 \Gamma_c \lambda^2}$$

Nous assimilerons le profil de la composante quasi élastique présente à l'évidence dans ce spectre à celui donné par une Lorentzienne [12]:

$$V-9 \quad I_{\lambda}^{Réor.}(\nu) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^{-1} I_c \frac{\nu (\Gamma_c \lambda / 2)^2}{\nu^2 + (\Gamma_c \lambda / 2)^2}$$

CL-ADM·F2G

T = 275 K

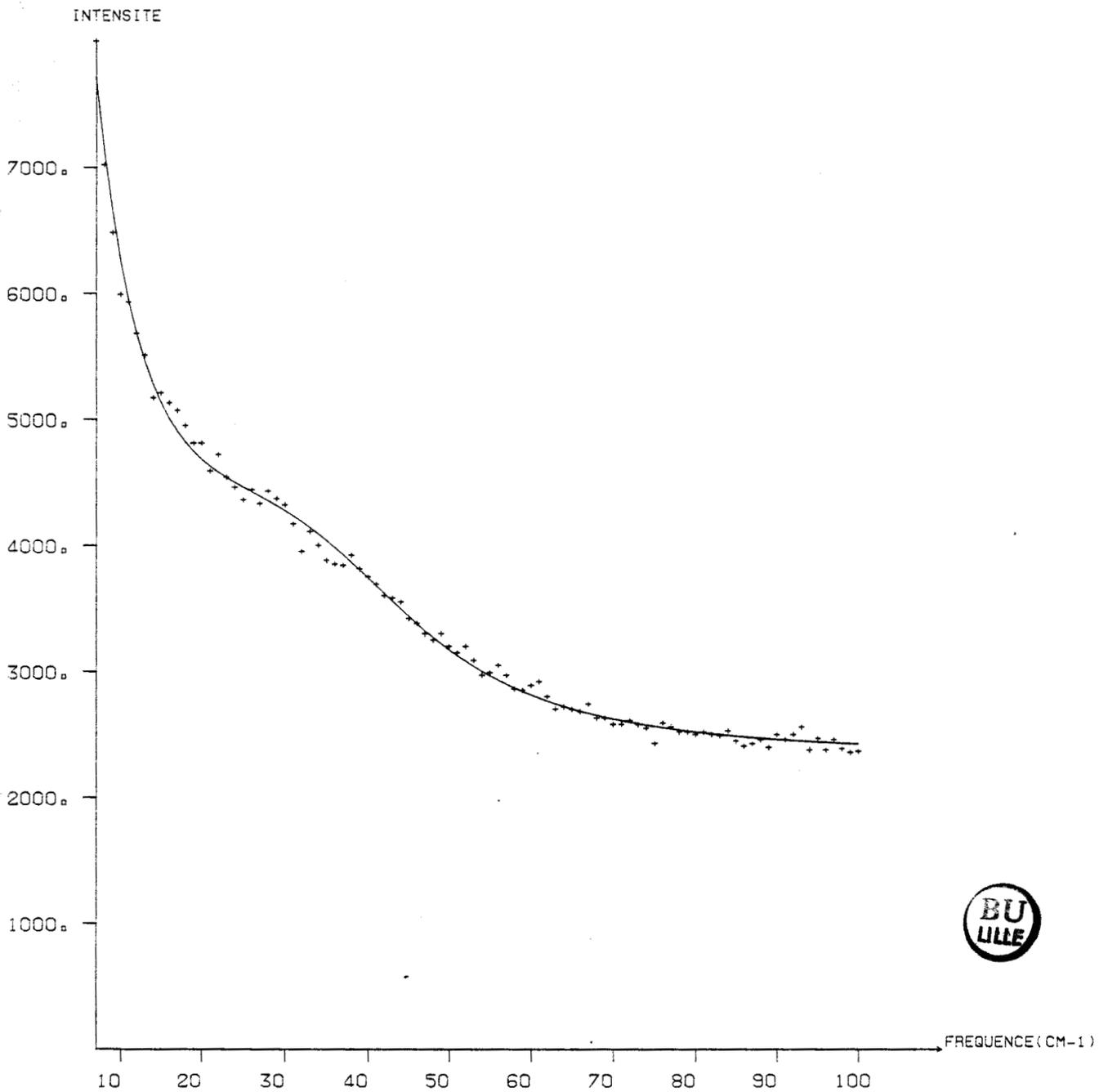


Figure V-1.a. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 275$ K.

CL-ADM:F2G

T = 294 K

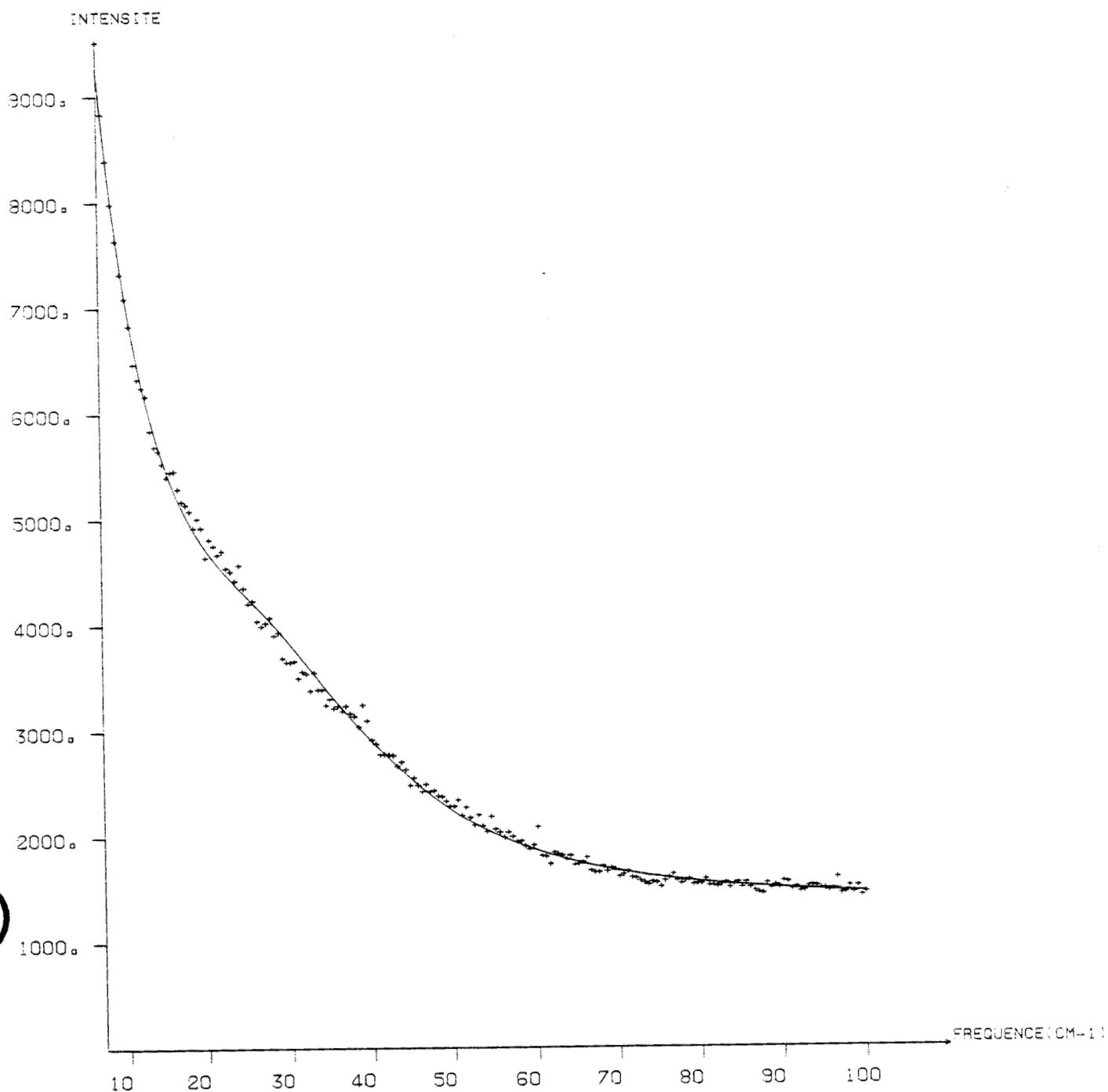


Figure V-1.b. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 294$ K.

CL-ADM:F2G

T=436 K

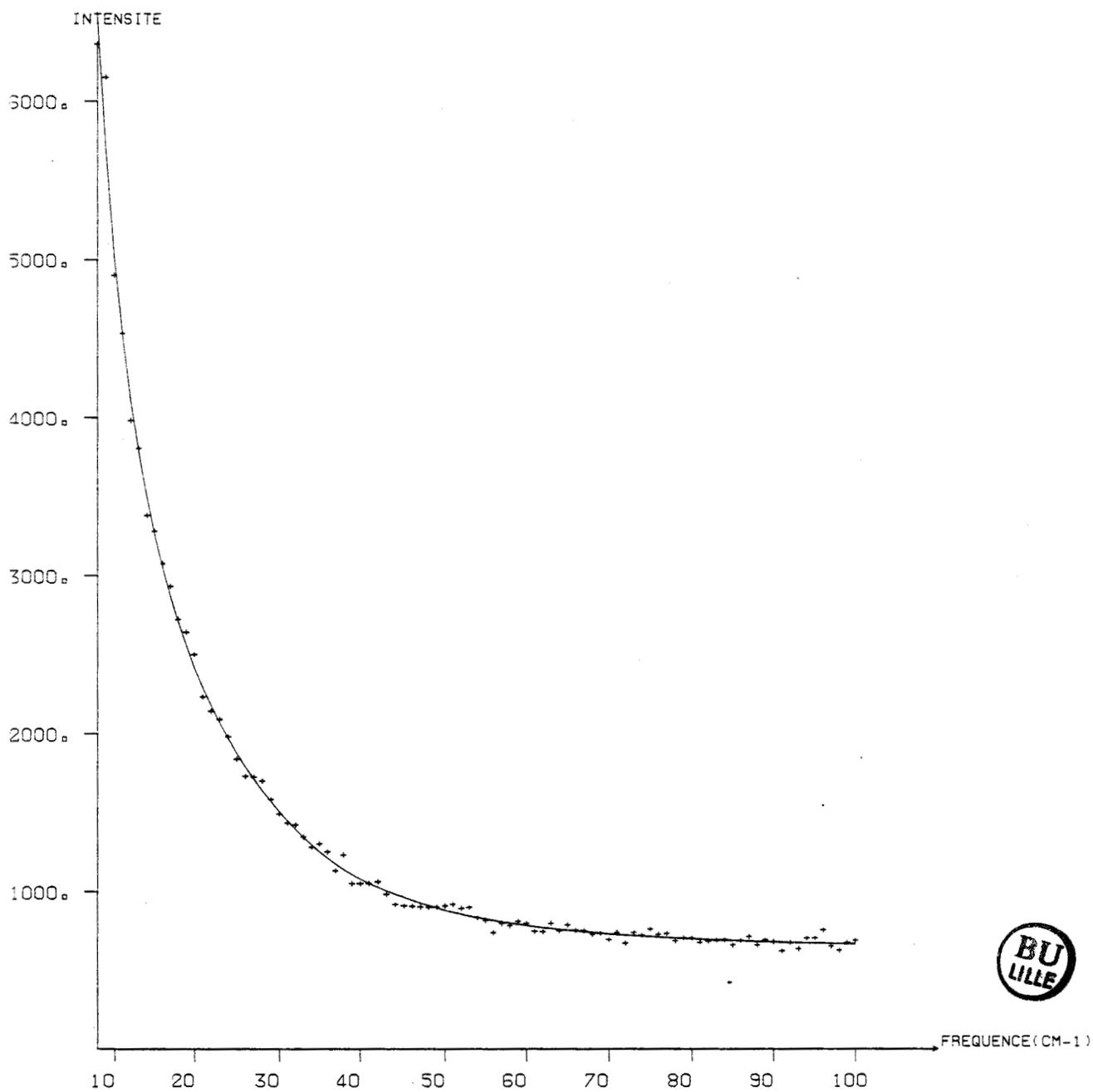


Figure V-1.c. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 436$ K.

les largeurs Γ_0^λ et Γ_c^λ sont des largeurs totales (F.W.H.M).

Nous constatons que ces deux fonctions rendent parfaitement compte à toute température des profils des spectres expérimentaux figure V-1, symbole —). Ce lissage des spectres nous a permis la détermination des paramètres ν_0 et Γ_0 de la bande de libration. Elles sont reportées dans le tableau V-1.

Symétrie	ν_0	Γ_0	T
F _{2g}	# 41cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹	46cm ⁻¹ ± 2cm ⁻¹	275 K
	# 38cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹	# 46cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹	294 K
	# 32cm ⁻¹ ± 7cm ⁻¹	# 47cm ⁻¹ ± 5cm ⁻¹	436 K

Tableau V-1

Une autre manière d'obtenir la fréquence ν_0^λ consiste à tracer à partir du spectre expérimental la fonction $I'_\lambda(\nu)$ qui compte tenu des profils présentés précédemment, présente un maximum à $\nu = \nu_0^\lambda$. Une telle fonction est reportée sur la figure V-2 à deux températures. Les valeurs de ν_0^{F2g} sont reportées dans le tableau V-1 et sur la figure V-3.

- On constate un excellent accord entre les deux déterminations de ν_0^{F2g} .
 - On note que la dépendance en température de Γ_0^{F2g} est faible.
- ν_0^{F2g} décroît linéairement quand la température croît.

La largeur de la bande de libration Γ_0^{F2g} a été également obtenue à partir du lissage du spectre. Une autre façon de l'obtenir consiste à pointer le maximum ν_m^{F2g} de la partie imaginaire de la susceptibilité $I''_\lambda(\nu)$ et d'appliquer la relation :

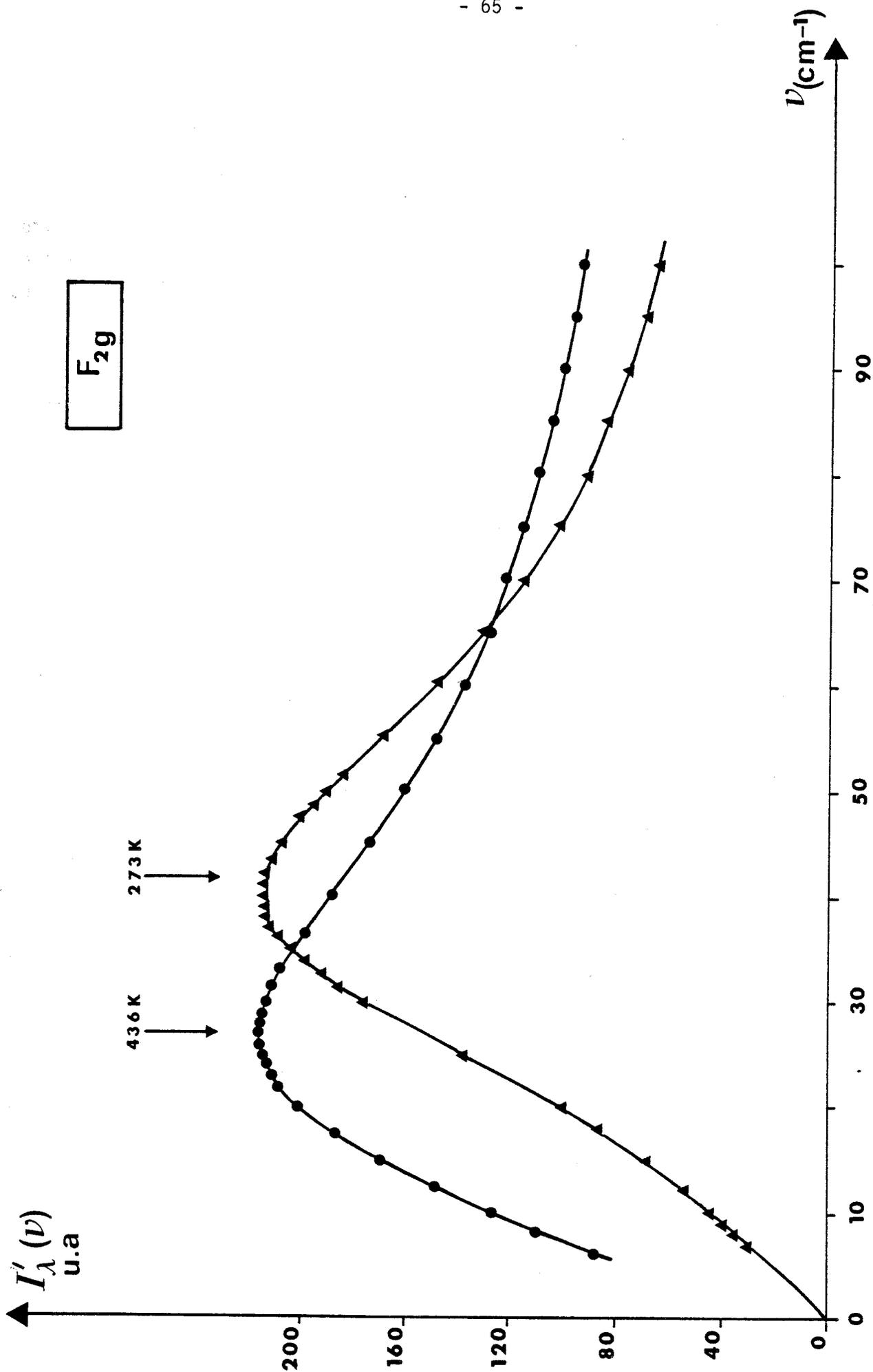


Figure V.2. Transformation $I'_\lambda(\nu)$ des spectres de symétrie F_{2g} .



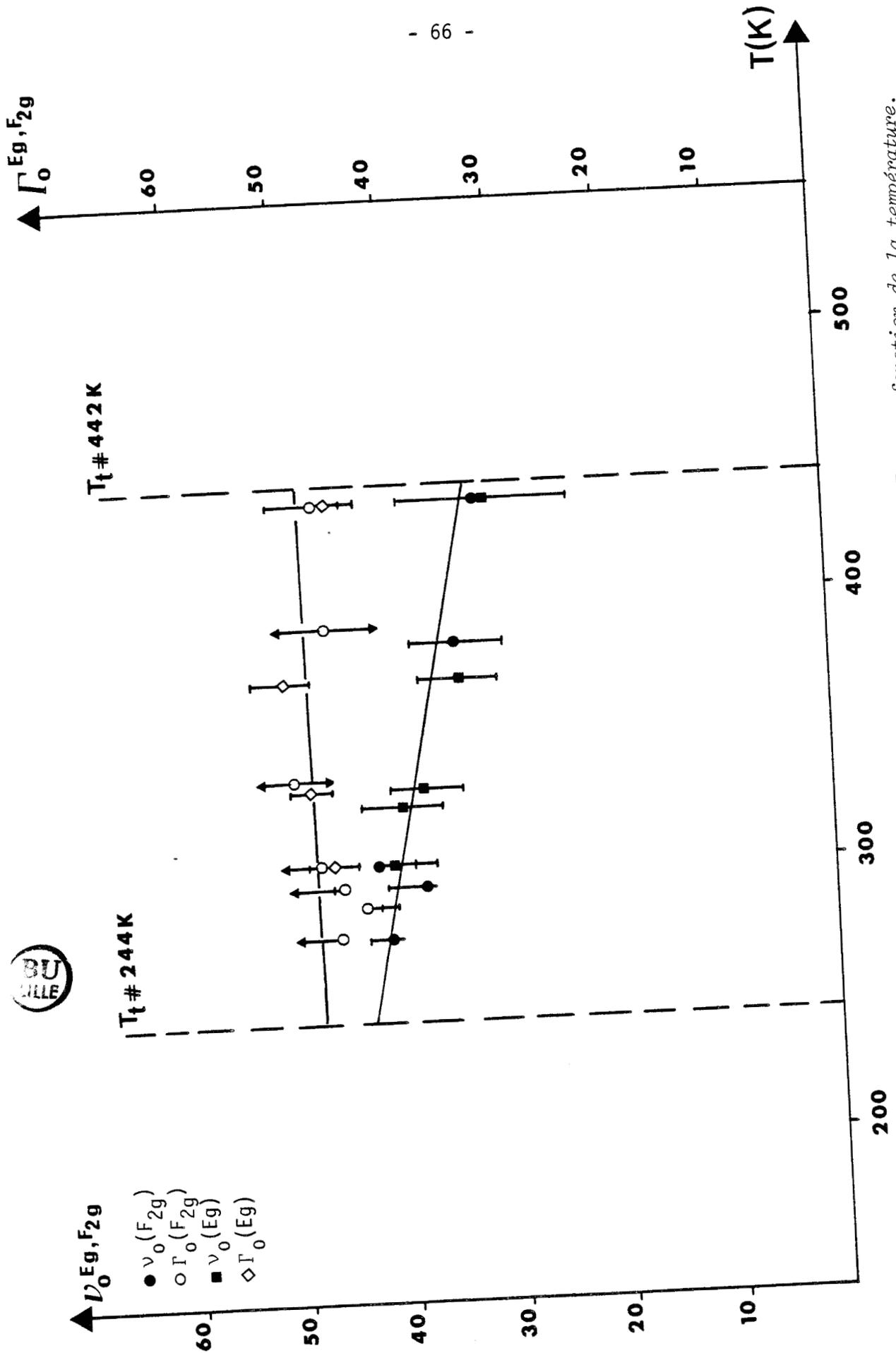


Figure V-3. Evolution de ν_0 et Γ_0 des spectres de symétrie E_g et F_{2g} en fonction de la température.

$$I''_{\lambda}(\nu) = \frac{I \exp(\nu)}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}$$

La fonction $I''_{\lambda}(\nu)$ est reportée à deux températures sur la figure V-4.

- Les valeurs de $\Gamma_0^{F_{2g}}$ obtenues par le lissage des spectres et par application de la relation $I'_{\lambda}(\nu)$ sont reportées dans le tableau V-1 ($I'_{\lambda}(\nu) = \nu I^{\exp} [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]$).

- On constate un accord satisfaisant entre ces deux déterminations.
- $\Gamma_0^{F_{2g}}$ est, compte tenu des barres d'erreurs, quasi constante avec la température.

Nous reviendrons ultérieurement sur la signification des évolutions de ces deux paramètres en ce qui concerne la dynamique librationnelle dans une phase plastique.

Comme cela est évident sur les spectres figure V-1 et $I''_{\lambda}(\nu)$, une composante quasi élastique est également mise en évidence. Ceci paraît contradictoire avec les règles de sélection précédemment énoncées. Toutefois, nous pouvons faire un certain nombre de remarques qui justifient la présence de cette composante dans un spectre de symétrie " F_{2g} ".

- a - Tout d'abord les raisons expérimentales signalées au début de ce paragraphe qui font qu'aucun spectre de symétrie n'est "pur",

- b - Le modèle utilisé pour définir ces règles de sélection est le modèle de Frenkel d'orientations discrètes, avec de faibles amplitudes librationnelles. Ce modèle s'applique mal au cas du chloroadamantane comme l'a montré l'analyse des données de diffraction. En d'autres termes, cela signifie que les règles de sélection définies dans ce modèle n'indiquent ici que le caractère prédominant dans chacun des spectres, à savoir :

- plus librationnel dans une symétrie F_{2g}
- mixte dans une symétrie Eg.

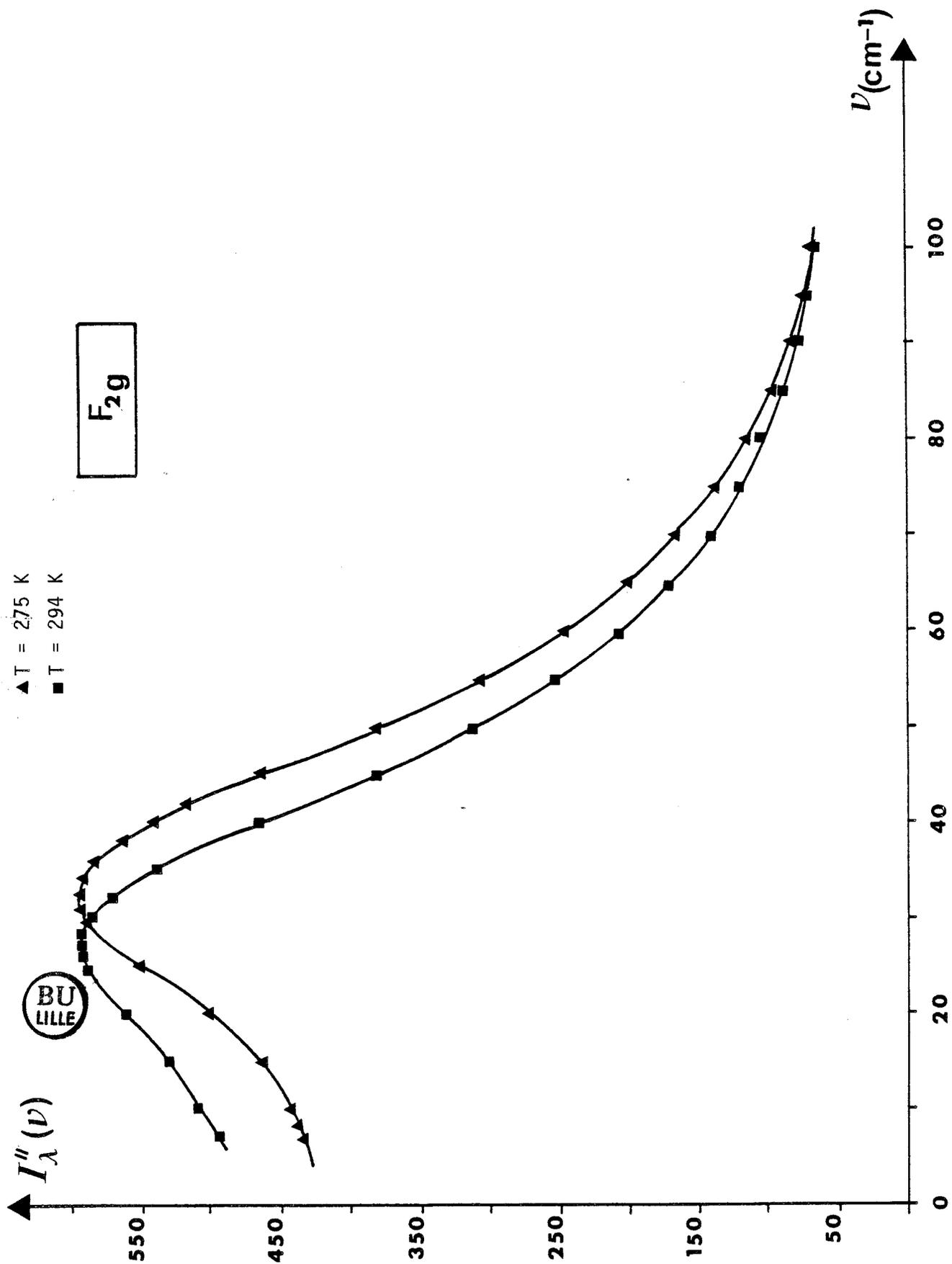


Figure V-4. Transformation $I''_{\lambda}(\nu)$ des spectres de symétrie F_{2g}.

Il est possible que la largeur observée soit en rapport avec le temps de vie d'un environnement déterminé d'une molécule donnée. Cependant la largeur que l'on devrait observer, si on prend les temps de résidence déterminés par diffusion incohérente neutronique, devrait être de l'ordre de 2 cm^{-1} ce qui ne correspond pas à la largeur de la composante centrale observée expérimentalement.

D'ailleurs le lissage des spectres ne permet pas d'obtenir une valeur suffisamment précise de Γ_c pour pouvoir espérer en donner une évolution avec la température, condition indispensable à la reconnaissance de l'origine de cette composante. Ce que nous fournissent les résultats expérimentaux concernant cette composante se résument à :

- a) Γ_c de l'ordre de 12 cm^{-1} ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$) dans toute la gamme de température.
- b) L'intensité maximale I_c de la composante centrale décroît avec la température. Ce résultat est confirmé à la fois par le lissage des spectres et par la décroissance avec la température de susceptibilité $\chi''(\nu)$ à basse fréquence (figure V-4).

Ces deux résultats suggèrent que cette composante se réfère à un mouvement "rapide" dont la contribution diminue avec la température. L'analyse de la structure de la phase plastique du chloroadamantane fait apparaître un fort encombrement stérique. Pendant les réorientations moléculaires, le tenseur diélectrique de la molécule est localement déformé durant le temps de contact entre molécules, temps plus court que le temps de réorientation lui-même. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la largeur de la raie centrale observée. Cette composante serait donc en rapport avec la déformation induite par les collisions moléculaires, effet classique dans les liquides et déjà mis en évidence dans d'autres phases plastiques telle le néopentane [22] et le Fluoro-adamantane [16].

V-2.2. Spectre de symétrie "Eg".

Les spectres de symétrie "Eg" sont représentés à trois températures sur les figures V-5 (symbole +). Ils ont la même structure que les spectres de symétrie "F_{2g}" et le lissage des spectres (figure V-5, symbole —), par la même méthode que celle décrite pour les spectres de symétrie "F_{2g}", donne pour la largeur Γ_C^{Eg} et les paramètres ν_0^{Eg} et Γ_0^{Eg} de la bande de libration, des résultats identiques à ceux déduits des spectres F_{2g} (figure V-4 et tableau V-2). Il y a une bonne fiabilité avec les valeurs issues des traitements des spectres enregistrés dans la symétrie F_{2g}.

Symétrie	ν_0 lissage	ν_0 exp I'(λ)	Γ_0 lissage	T
F _{2g} Eg	# 41cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹ "	# 40cm ⁻¹ ± 2cm ⁻¹ "	# 46cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹ "	275 K
F _{2g} Eg	# 38cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹ # 41cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹	# 37cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹ # 40cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹	# 46cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹ # 43cm ⁻¹ ± 4cm ⁻¹	294 K
F _{2g} Eg	# 32cm ⁻¹ ± 7cm ⁻¹ # 31.5cm ⁻¹ ± 7cm ⁻¹	# 27cm ⁻¹ ± 2cm ⁻¹ # 29cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹	# 47cm ⁻¹ ± 5cm ⁻¹ # 46cm ⁻¹ ± 3cm ⁻¹	436 K



Tableau V-2.

V-3. DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DE LA BANDE DE LIBRATION.

Si on examine, au regard des études réalisées au laboratoire sur d'autres phases plastiques [12] ; [16] [1], l'évolution des paramètres ν_0 et Γ_0

CL-ADM+EG

T = 275 K

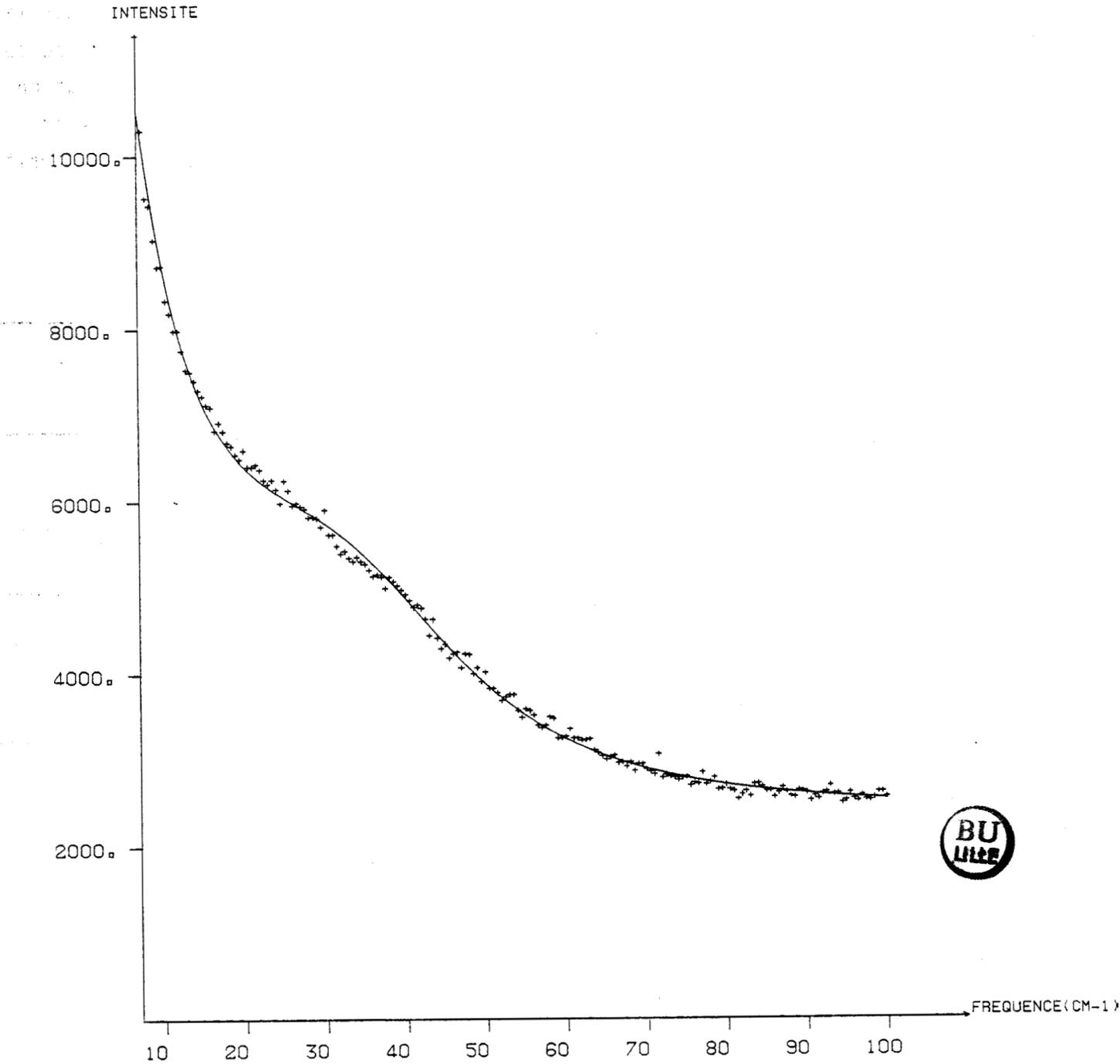


Figure V-5.a. Spectre de symétrie Eg à T = 275 K.

CL-ADM:EG

T = 294 K

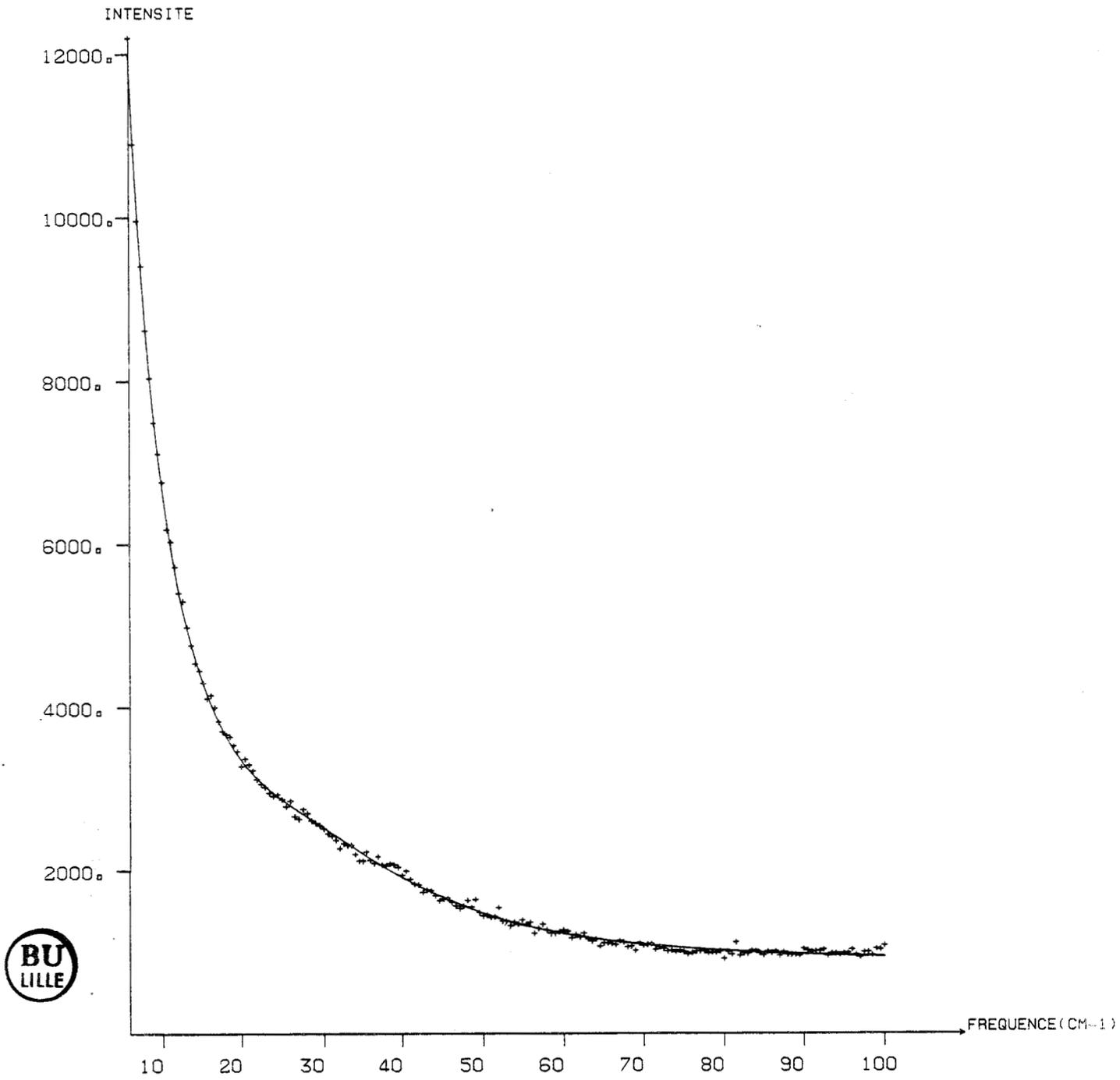


Figure V-5.b. Spectre de symétrie E_g à $T = 294 K$.

CL-ADM+EG

T = 436 K

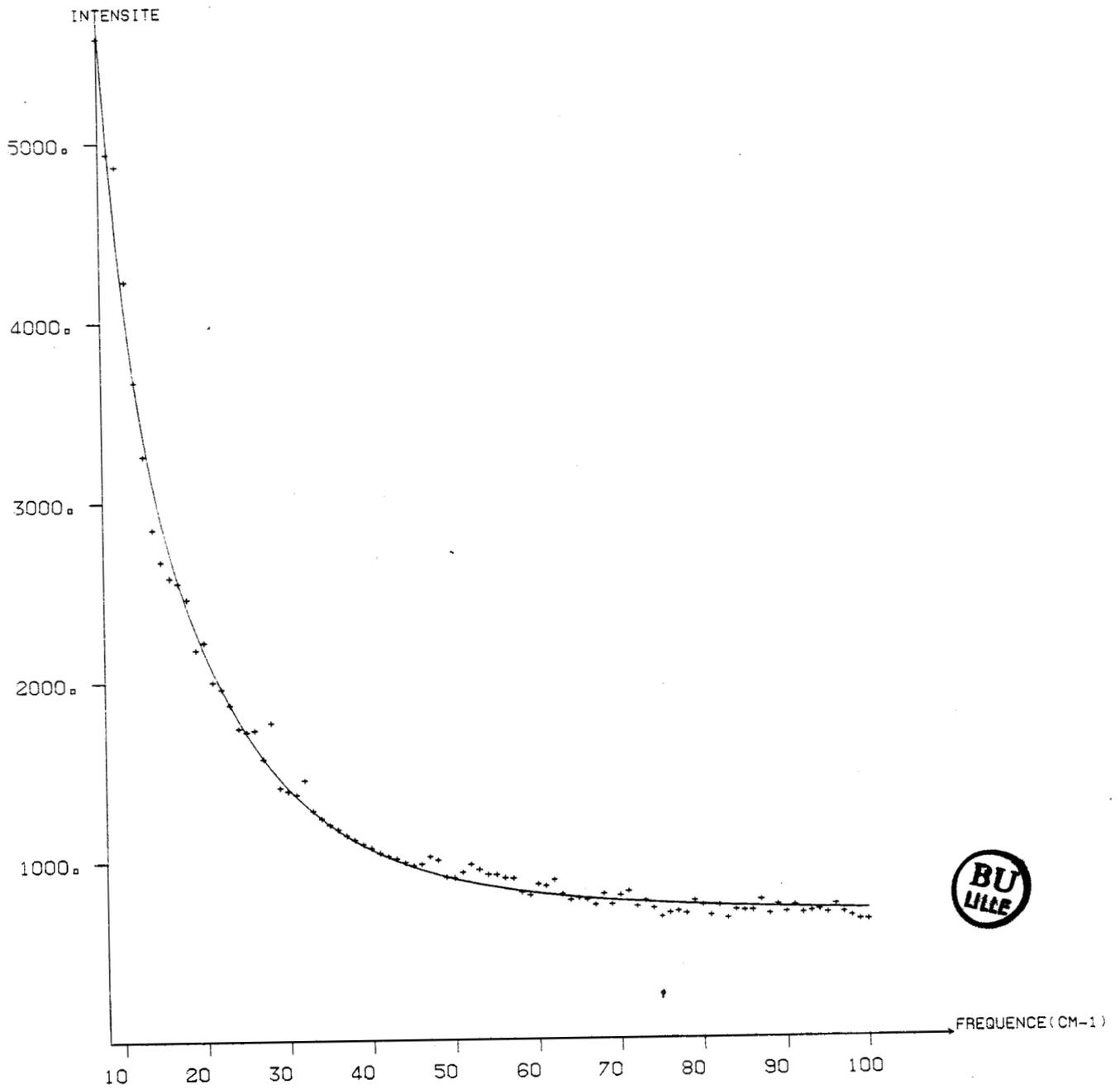


Figure V-5.c. Spectre de symétrie E_g à $T = 436$ K.

on peut considérer que l'on se trouve dans le cas où la contribution essentielle à l'élargissement de la bande de libration (qui est faiblement dépendante de la température) est l'élargissement inhomogène [23] autrement dit que cette bande est l'enveloppe de toutes les fréquences correspondant aux différents environnements locaux d'une molécule centrale.

Pour continuer la discussion de la structure de cette bande, il est utile de connaître le profil du spectre basse fréquence de la phase basse température ordonnée du chloroadamantane (réseau monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$).

Les spectres Raman enregistrés dans la phase ordonnée sur un monocristal non orienté, présentent une succession de bandes relativement bien définies et intenses. Nous présentons sur la figure V-6 les spectres obtenus affinés à base d'oscillateurs amortis (T. Belgrand).

Le tableau suivant résume les fréquences et les largeurs des modes ainsi obtenus.

modes	T = 242 K		T = 90 K	
	ν cm ⁻¹	Γ cm ⁻¹	ν cm ⁻¹	Γ cm ⁻¹
1	35.40	5.062	37.97	2.19
2	41.41	6.071	47.48	2.56
3	55.42	6.17	66.09	2.76
4	62.08	10.62	69.81	3.52
5	72.06	16.3	87.11	4.06

Si on observe la figure V-7, on constate que le maximum de la bande de libration coïncide avec la bande la plus intense de la phase basse température ce qui tendrait à prouver que l'ordre local le plus fréquemment rencontré dans la phase haute température est celui qui correspond à la structure de la phase

CHLOROADAMANTANE

T=90K

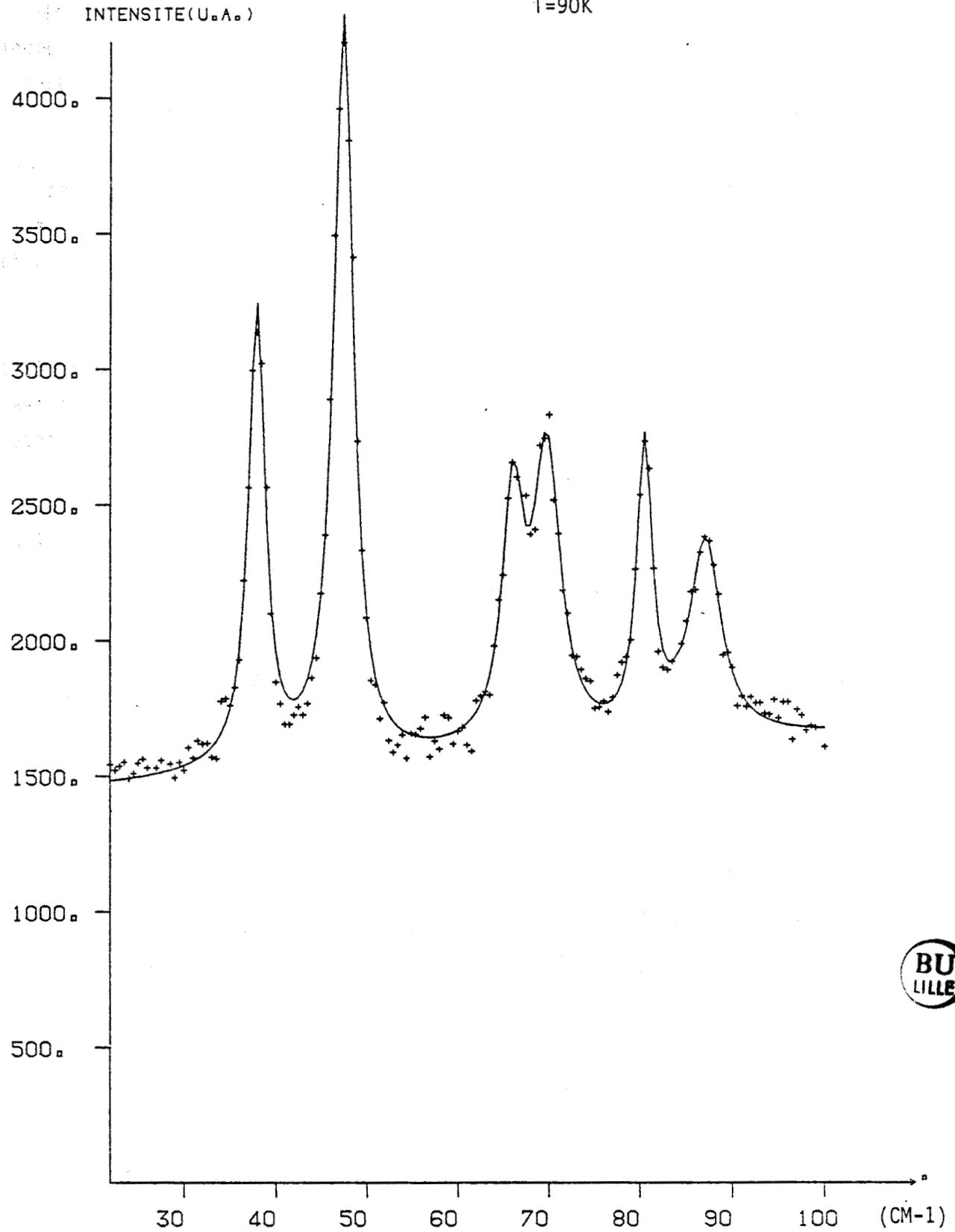


Figure V-6.a. Spectre basse fréquence du chloroadamantane dans sa phase ordonnée monoclinique II à T = 90 K.

CLADM

T=242K

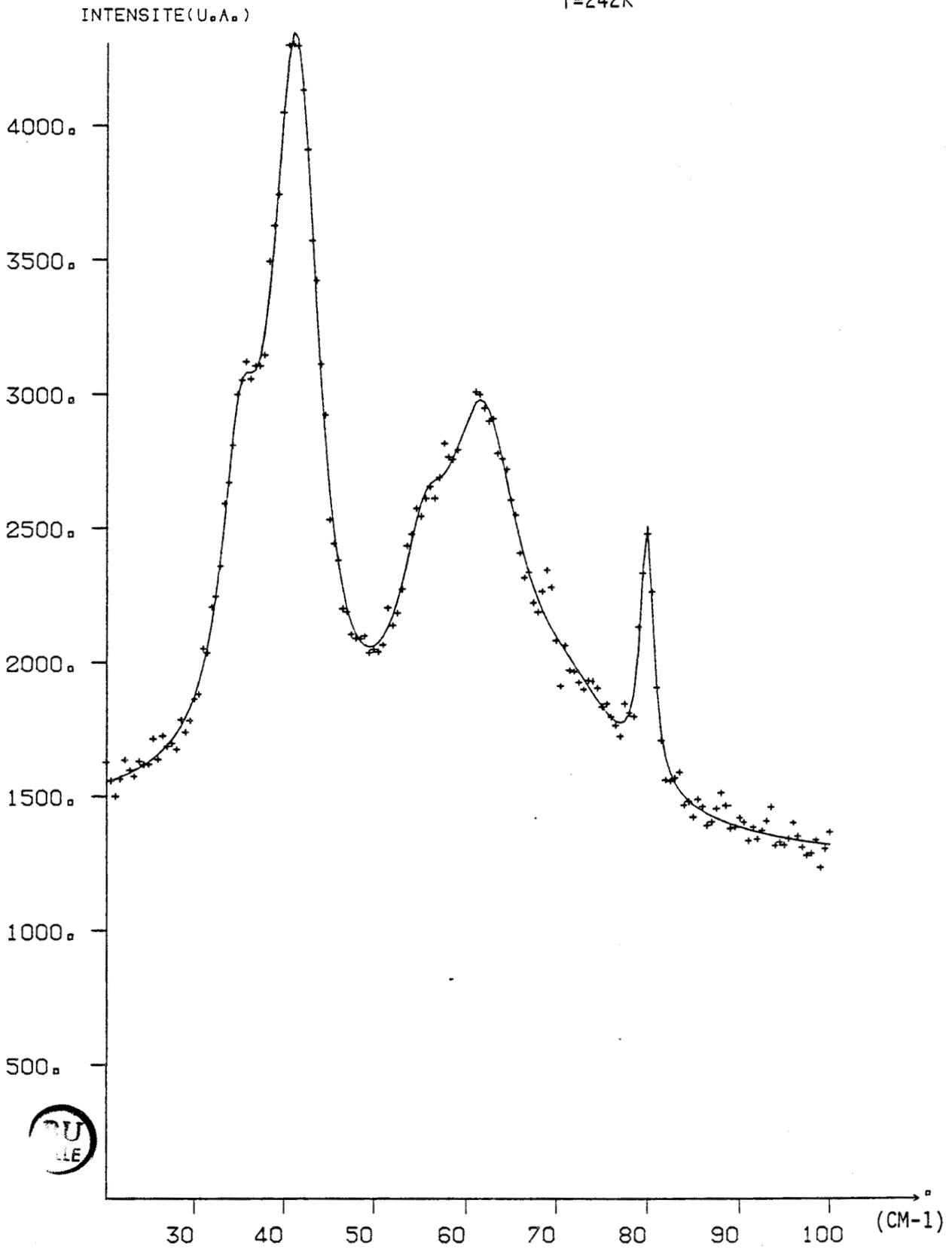


Figure V-6.b. Spectre basse fréquence du $C_{10}H_{15}Cl$ dans sa phase II à $T = 242 K$.

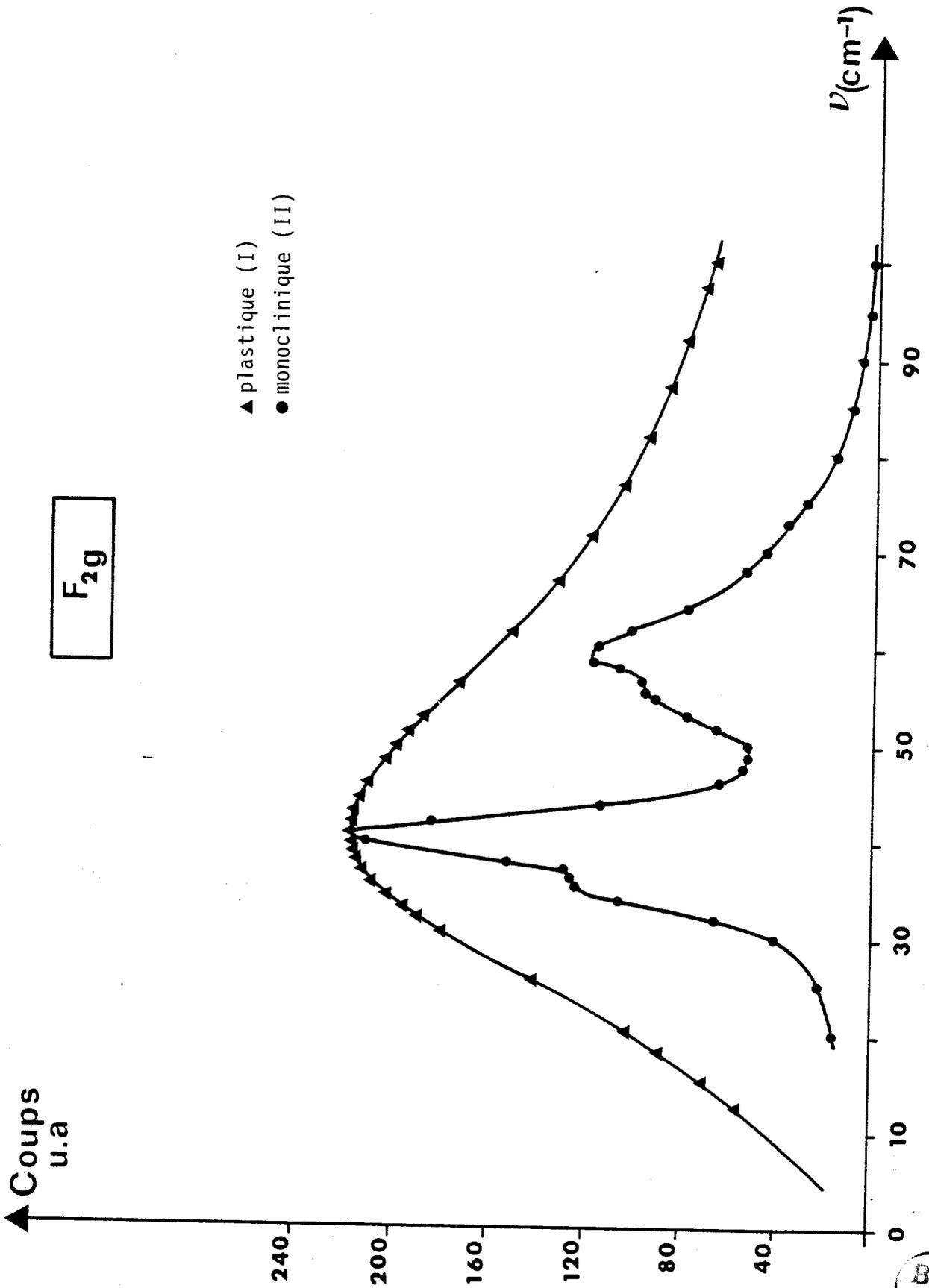


Figure V-7. Spectre de symétrie F_{2g} à $T = 275$ K (transformation $I_{\lambda}'(\nu)$) et spectre Raman de basse fréquence de la phase II du $C_{10}H_{15}Cl$.



basse température. On voit également qu'on ne peut négliger la deuxième bande de la phase basse température qui provoque un étalement plus grand de la bande de libration dans la phase haute température. Ce résultat est à rapprocher des résultats structuraux rappelés précédemment (chapitre III) qui indiquaient que l'on pouvait bâtir à partir de la cellule monoclinique une maille pseudo cubique dans laquelle les axes dipolaires étaient le long des directions $\langle 100 \rangle$. Plus généralement, ce résultat confirme l'idée que le spectre $I'_\lambda(\omega)$ d'une phase plastique apporte des renseignements intéressants sur l'ordre local existant dans cette phase et son rapport avec celui de la phase basse température ordonnée. Un tel résultat avait déjà été mis en évidence par diffusion Raman dans le cyanoadamantane [12] et par dynamique moléculaire dans le modèle plan de NaCN [24]

Pour conclure ce chapitre, on peut faire quelques comparaisons avec la bande de libration du cyanoadamantane dans la mesure où ces deux composés ont la même structure moyenne, les mêmes positions d'équilibre et ne diffèrent que par l'encombrement stérique de leur substituant. Nous rappelons pour mémoire sur la figure V-8 l'allure du spectre basse fréquence du cyanoadamantane. On constate à l'évidence que cette bande est ici plus clairement définie et qu'en particulier on n'a pas à tenir compte d'une composante centrale dans le spectre. Cette différence de structure est à rapprocher des valeurs des temps de résidence de la molécule le long d'une direction $\langle 100 \rangle$.

$$\begin{aligned} \tau \# 10^{-7} \text{ s} & \quad \text{à} \quad T = 300 \text{ K} \quad \text{pour le cyanoadamantane} \\ \tau \# 10^{-11} \text{ s} & \quad \text{à} \quad T = 300 \text{ K} \quad \text{pour le chloroadamantane.} \end{aligned}$$

Ainsi, si le cyanoadamantane peut être considéré comme un exemple de désordre quasi-statique de type Frenkel, il n'en est pas de même dans le cas du chloroadamantane ce qui explique dans ce cas la difficulté d'extraire la bande de libration et la mise en évidence de phénomène lié à la réorientation moléculaire.

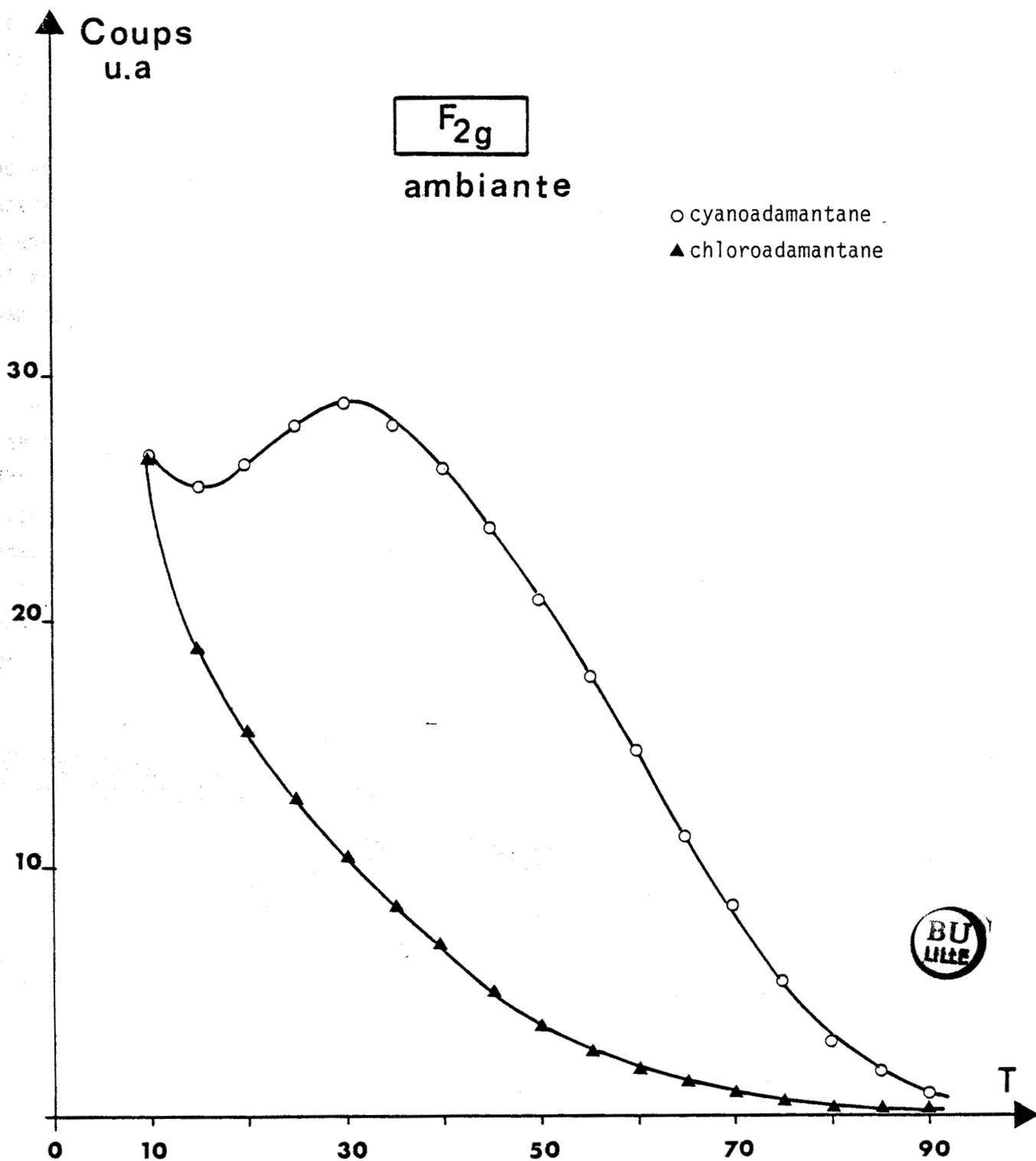


Figure V-8. Comparaison des spectres Raman de basse fréquence du chloro-
adamantane et du cyanoadamantane à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FONTAINE H. Thèse Fac. Sciences, Univ. Lille 1973.
- [2] LONGUEVILLE W, FONTAINE H, BAERT F, ODOU G. XI^e Congrès International de Cristallographie 1978, Varsovie 3, 12/9/1978.
- [3] CLARK T, MAC O. KNOX, MACLE H, & HERVEY A. Mc. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1977 73 (8) 1224 - 1231.
- [4] SMYTH C.P. Dielectric Behaviour and Structure Mc Graw-Hill, New-York 1955.
- [5] DEADY L.W, KENDALL M, TOPSOM R.D and JONES R.A.Y. J. Chem. Soc. Perkin II 1973 416 - 420.
- [6] VON SCHLEYER P et NICHOLAS R.D. J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83 2700.
- [7] SAUVAJOL J.L, AMOUREUX J.P and BEE M. Molecular Physics 1982, Vol. 45. N° 3, 709 - 719.
- [8] AMOUREUX J.P, Thèse Fac. Sciences Lille 1980.
- [9] BEE M. and AMOUREUX J.P. Molecular Physics 1983, Vol. 48, N°1, 63 - 79.
- [10] FOULON M, BELGRAN T. Communication privée.
- [11] KASTLER A. and ROUSSET A., 1941, Le Journal de Physique et le Radium 2, 49 - 57.
- [12] SAUVAJOL J.L, Thèse d'Etat, Fac. Sciences U.S.T.L. 1983.
- [13] PRESS W, HULLER R, 1978 : Journal Chem. Phys. 68, 4465 - 4467.
- [14] POULET H, MATHIEU J.P, 1970, Spectres de vibration et de symétrie des cristaux. GORDON and BREACH, Paris.

- [15] BORN H, and HUANG K, 1962, Dynamical theory of cristal lattice, Oxford Clarendon Press.
- [16] GUINET Y. Thèse d'Université U.S.T.L. 1986
- [17] DEADY P, Polar molecules chem. catalog CO, New-York 1929.
- [18] SAUVAJOL J.L, Thèse d'Etat, Fac. Sciences U.S.T.L. 1983.
- [19] SAUVAJOL J.L, MORE M, Soumis au journal de physique (SAUVAJOL J.L, Thèse d'Etat U.S.T.L. 1983).
- [20] RIGNY P, 1972, Physica, 59, 707 - 721.
- [21] FONTAINE D, PICK R.M, 1979, J. Physique 40 ; 1105 - 1121.
- [22] DEPONDT PH. & DEBEAU, 1982, J. Chem. Phys., 77 (1), 30 - 33.
- [23] PICK R.M, Vibrational of Molecular Liquids and Solids, Edited by BRATOS and PICK R.M, plenum Press.
- [24] YVINEC M, et PICK R.M, 1982, Gordon research conference on the "O.D.I.C - phase" Ventura (U.S.A).w

ANNEXE A

ANNEXE A

Matrice \bar{S}_λ ($\lambda \rightarrow$ site symétrie) : groupe O_h avec $\bar{S}_\lambda = \sum_{m=-2}^{+2} (S_2^{\lambda,m}) (\bar{d})_2^m$

Symétrie E_g :

$$\bar{S}_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 2 \end{bmatrix}$$

$$\bar{S}_2 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{bmatrix}$$

Symétrie F_{2g}

$$\bar{S}_3 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & +1 \\ \cdot & +1 & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\bar{S}_4 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & +1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ +1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\bar{S}_5 = 2 \left(\frac{\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \cdot & +1 & \cdot \\ +1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$



Composantes du tenseur $(T_{j,l}^n)^m$

Mode A_1' .

$$(T_{A1}^1)_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} (2a+b) = \frac{3}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} f.$$

$$(T_{A1}^1)_2^0 = \frac{5}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} (a-b) = \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} 3g$$

$$(T_{A1}^1)_2^m = 0 \text{ pour } m \neq 0$$

mode E

$$(T_E^1)_0^0 = 0$$

$$(T_E^2)_0^0 = 0$$

$$(T_E^1)_2^0 = 0$$

$$(T_E^2)_2^0 = 0$$

$$(T_E^1)_2^{\mp 1} = \pm \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} d$$

$$(T_E^2)_2^{\mp 1} = \frac{i}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} d$$

$$(T_E^1)_2^{\mp 1} = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} c$$

$$(T_E^2)_2^{\mp 2} = \pm \frac{i}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} c$$

$(m_{j,\lambda}^n)$:

mode A₁ $(m_{A1}^1)_1 = \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} 3g$

mode E

$$\left\{ \begin{array}{l} (m_E^1)_2 = 0 \\ (m_E^1)_3 = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} d \\ (m_E^1)_4 = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} c \\ (m_E^1)_5 = 0 \end{array} \right.$$

$$(m_E^2)_2 = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} d$$

$$(m_E^2)_3 = 0$$

$$(m_E^2)_4 = 0$$

$$(m_E^2)_5 = - \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} c$$



PARTIE B

***partie relative au
bromoadamantane***

CHAPITRE I

DIAGRAMME DE PHASE DU BROMOADAMANTANE

INTRODUCTION.

Le bromoadamantane ($C_{10}H_{15}Br$) est obtenu à partir de l'adamantane ($C_{10}H_{16}$) en substituant un atome de Brome à un atome d'hydrogène d'un carbone tertiaire. Il fait partie de la série des halogénoadamantanes. Contrairement aux autres adamantanes, et en particulier le chloroadamantane, il présente plusieurs transitions de phases. Les phases correspondantes et leur transition ont d'abord été examinées par M. Foulon et M. Benhamida. On peut résumer leurs résultats de la façon suivante :

- Pour $T > 310.5$ K le groupe spatial est F_{m3m} avec $Z = 4$
- Pour $279K < T < 310.5$ K le groupe spatial est $P_{m\bar{c}n}$ avec $Z = 4$
- Pour $T < 279$ K le cristal est monoclinique $P2_{1/c}$ avec $Z = 4$

Plusieurs études expérimentales ont été réalisées concernant l'étude des mouvements moléculaires dans les différentes phases du bromoadamantane. En résonance magnétique nucléaire, des expériences ont été entreprises sur poudre [1]. L'analyse des temps de relaxation et du second moment M_2 entre 100 K et 400 K a révélé que les réorientations sont uniaxiales dans les phases monoclinique et orthorhombique (respectivement phase III et II) et endosphériques dans la phase plastique désordonnée (phase I).

La figure I-1 représente le second moment M_2 en fonction de la température. Il a été montré que :

- le mouvement moléculaire est endosphérique dans la phase I. Une chute brutale du second moment M_2 marquant ainsi la transition de phase du premier ordre à 310.5 K. Cependant, concernant les mouvements moléculaires, la précision expérimentale ne permet pas de choisir entre la diffusion rotationnelle ou les sauts réorientationnels. La position localisée des atomes observée par diffraction des rayons X suggère plutôt des sauts réorientationnels avec une énergie d'activation de l'ordre de $32 \text{ K}_j \text{ mole}^{-1}$. Le caractère endosphérique de réorientation des molécules dans la phase I du bromoadamantane a été confirmé par d'autres techniques expérimentales telles que l'I.Q.N.S. [2], la relaxation diélectrique [3]. Les dipôles se réorientent à une fréquence supérieure à 10 GHz.

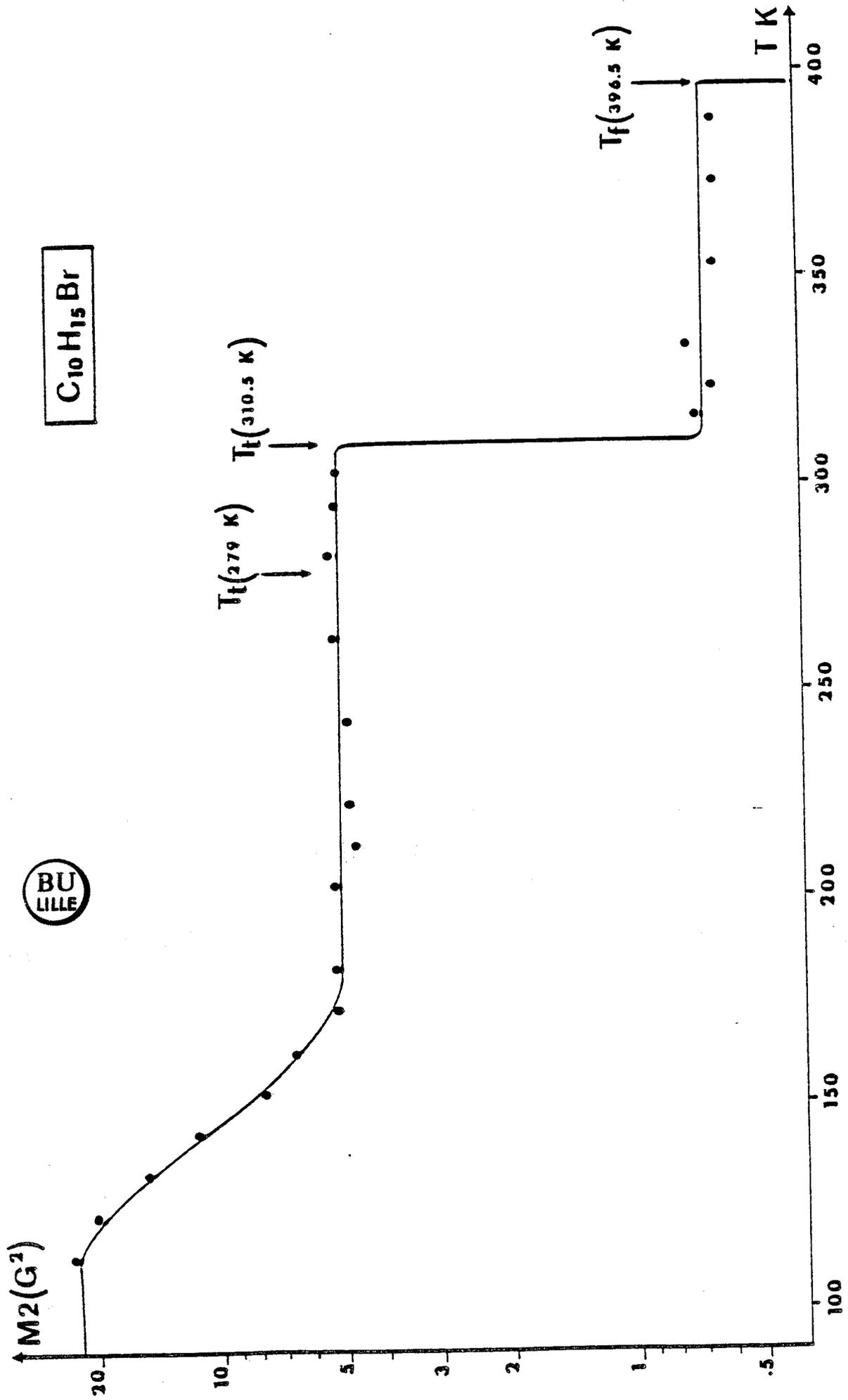


Figure I-1. Variation du second moment M_2 en fonction de la température.

- Dans les phases II et III, tout au moins pour une température supérieure à 180 K environ, il n'y a pas de variation notable du second moment M2 même à la transition à 279 K. En supposant que les rotations sont uniaxiales, le calcul [1] confirme l'ordre des rotations : ordre 6 dans la phase II, et 3 dans la phase III. Nous verrons que cela a été confirmé par la détermination des structures de ces phases.

- Dans la phase II, il y a six positions d'équilibre, dont deux discernables de la molécule autour de son axe d'ordre 3 (C - Br). L'énergie d'activation est de l'ordre de $21.4 \text{ KJ mole}^{-1}$. Dans la phase III, trois positions d'équilibre de la molécule autour de son axe dipolaire (et donc une seule discernable) et qui correspondent à une énergie d'activation de l'ordre de 31 KJ mole^{-1} .

La figure I-2 représente les temps de corrélation (déterminés par la R.M.N) au mouvement de la molécule dans les différentes phases du bromoadamantane; Remarquons que, dans les phases II et III, la fréquence de la rotation uniaxiale augmente avec la température et la réorientation de l'axe dipolaire est rapide quand la température augmente.

Pour revenir à la variation du second moment M2 avec la température, notons qu'à une température comprise entre 100K et 180K environ, le second moment subit une variation lente tout en passant de la valeur approximative de 20 G^2 à 5 G^2 ; cela se traduit par une "libération" du mouvement uniaxial de la molécule. Ce mouvement qui est complètement "gelé" pour une température inférieure à 100 K environ. Nous verrons qu'en dessous de 165 K, il apparaît une nouvelle phase que nous appellerons phase IV.

Le but de ce chapitre est d'apporter des informations supplémentaires sur le comportement des paramètres de maille dans les différentes phases du bromoadamantane. Les expériences ont été faites en deux temps :

1 - Au cours de la détermination des intensités diffractées qui ont servi à la détermination des structures des phases II et III.

2 - Au cours d'une étude complémentaire sur le nouveau diffractomètre (G. ODOU et M. MORE) qui permettait une grande précision sur la température.

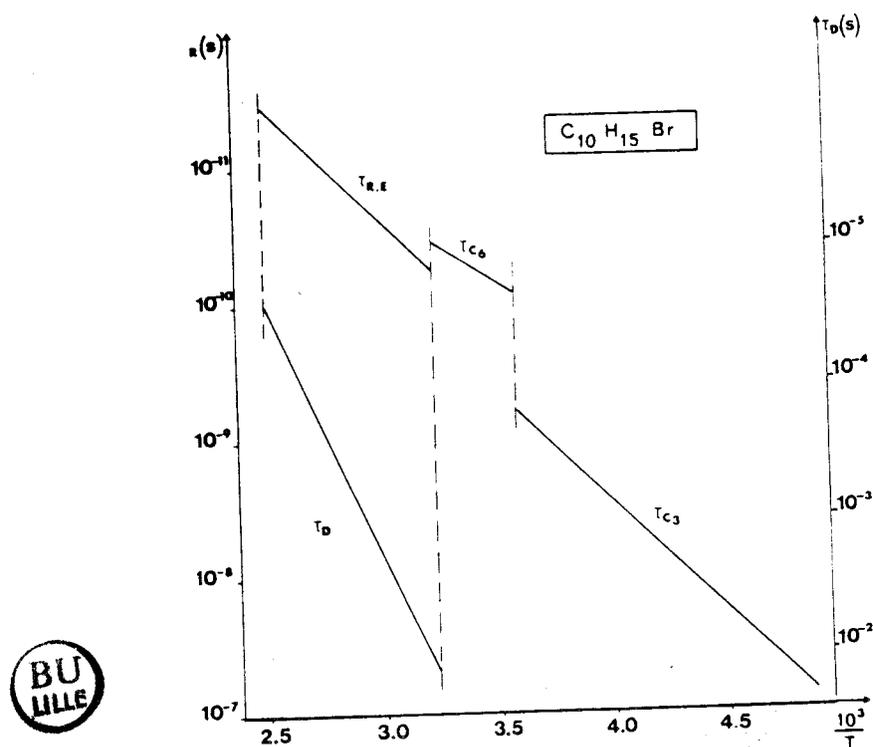


Figure I-2. Temps de corrélation pour les phases respectives I, II et III en fonction de $\frac{10^3}{T}$.

I - ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES DE MAILLE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

I - 1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les échantillons monocristallins du bromoadamantane ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente d'une solution saturée de bromoadamantane dans du méthanol. Les cristaux ainsi obtenus sont transparents et présentent des faces naturelles. Deux formes géométriques ont été observées : l'une bipyramidale et l'autre voisine d'un parallélépipède. L'évolution des paramètres en fonction de la température a été déterminée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (les mesures des paramètres sont effectuées au cours de la procédure de détermination des intensités diffractées). La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du molybdène (0.7107 Å). La mise en température de l'échantillon est assurée par un flux d'azote à débit constant et permet d'obtenir une précision de l'ordre du demi degré. Comme l'absorption des rayons X est importante, essentiellement à cause des atomes de brome, les dimensions des cristaux utilisés n'ont pas excédé 0.5 mm dans les trois directions.

I - 2. RESULTATS ENREGISTRÉS [4] AU COURS DE LA PREMIERE EXPERIENCE.

Pour chaque température, les paramètres de la maille sont calculés à partir d'un nombre suffisant de réflexions de Bragg (25) de forte intensité et relativement bien réparties dans la sphère de diffraction. Une série de mesure, allant de 106 K jusqu'à la température ambiante, a permis d'obtenir les paramètres figurant dans le tableau ci-dessous (tableau I-2.1., figure I-2.1).

Nous constatons (figure I-2.1), dans l'intervalle de température étudié, que l'évolution des paramètres a et b est monotone sauf au voisinage de la température de transition à 279 K où l'on observe une variation significative du paramètre a. Une variation progressive et très prononcée existe pour le paramètre c dans tout l'intervalle de température étudié. Notons cependant que l'évolution du paramètre c est caractéristique d'un cristal présentant

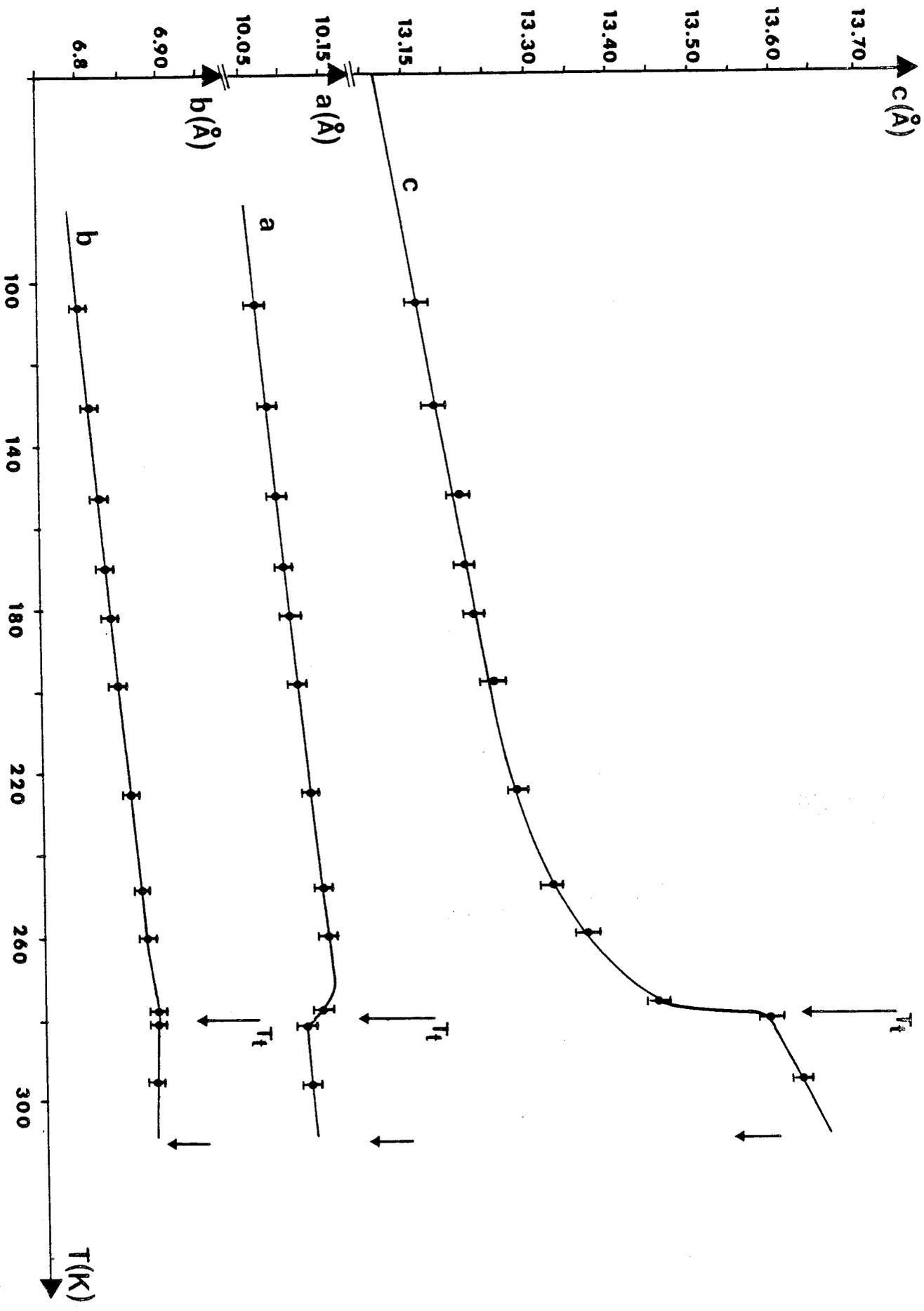


Figure I-2.1. Evolution des paramètres de maille du bromoadamantane en fonction de la température (Première expérience).

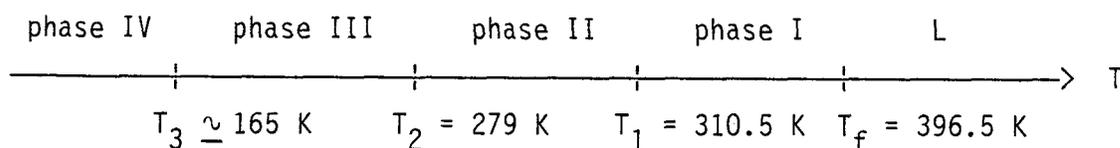


T K	a(Å) ± 10 ⁻² Å	a(Å) ± 10 ⁻² Å	c(Å) ± 10 ⁻² Å	v(Å ³)
106	10.065	6.800	13.165	901.038
131	10.080	6.815	13.185	905.746
153	10.090	6.825	13.215	910.041
170	10.100	6.832	13.222	912.360
182	10.107	6.837	13.232	914.351
198.5	10.115	6.845	13.257	917.877
225	10.130	6.860	13.287	923.337
248	10.145	6.872	13.325	928.971
260	10.150	6.877	13.367	933.250
278	10.142	6.892	13.590	947.775
294	10.130	6.890	13.630	951.315



Tableau I-2.1.

une transition ordre - désordre : dans la phase III, le paramètre c augmente fortement à l'approche de la transition de phase (279 K) avec un changement de pente très significatif lors du franchissement de cette transition. Nous pouvons par ailleurs, tracer la courbe $V = f(T)$ et calculer ensuite le coefficient de dilatation volumique. La figure I-2.2. montre l'évolution de ce volume en fonction de la température. Ainsi, la séquence de transition de phase du bromoadamantane se présente sous la forme suivante :



L : Liquide

phase I : plastique F_{m3m} ; phase II : orthorhombique (P_{mcn} moyen)
 phase III : monoclinique ($P2_{1/c}$) ; phase IV : ?

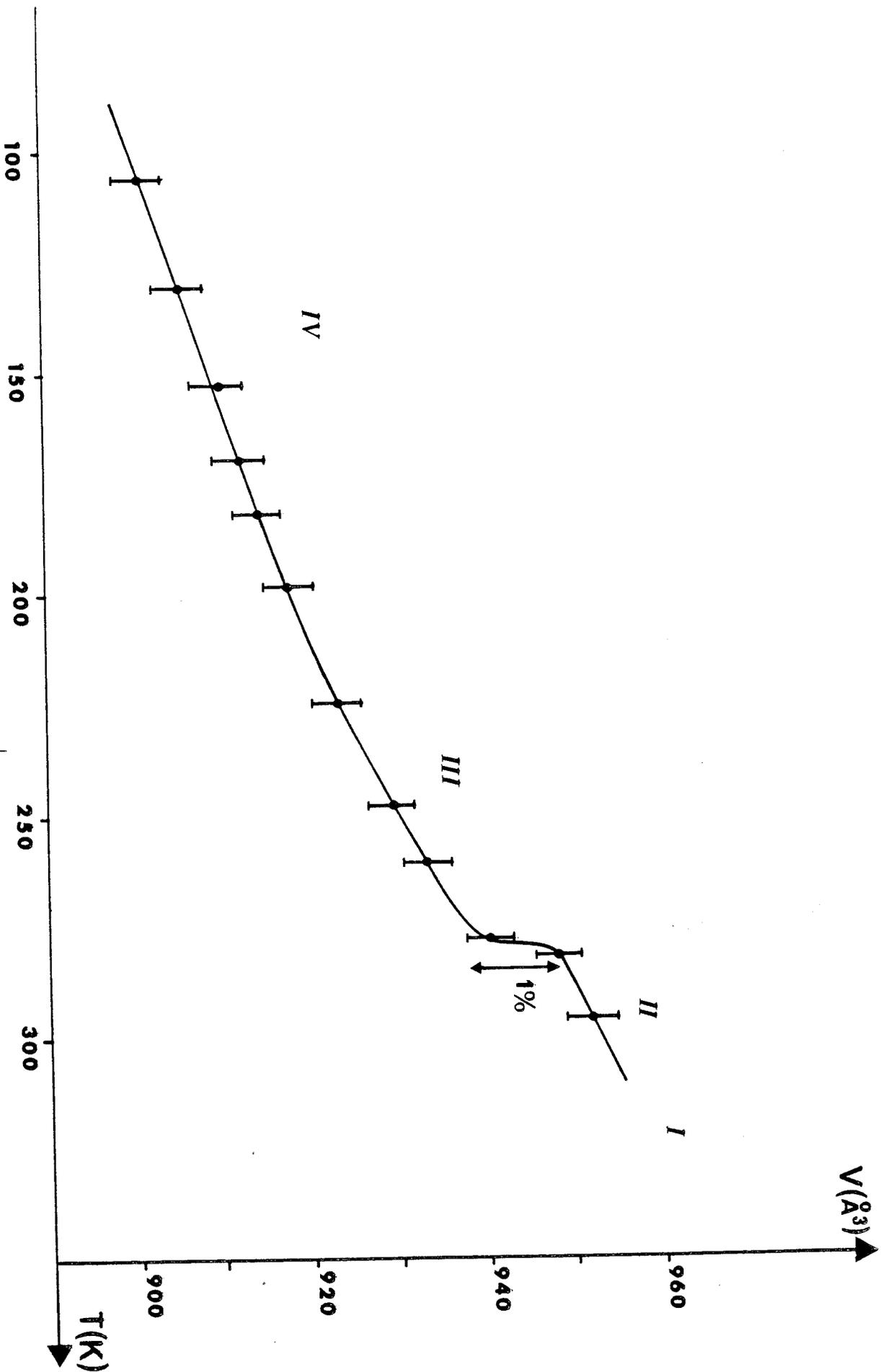


Figure I-2.2. Evolution du volume de la maille en fonction de la température (Première expérience).



Le tableau I-2.2 résume les valeurs des coefficients de dilatation volumique dans toute la gamme de température étudiée

T < 217 K	217 K < T < 277 K	T > 279 K
$\alpha_{IV} \simeq 2.04.10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{III} \simeq 3.22.10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{II} \simeq 2.64.10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Tableau I-2.2.

On peut penser, au regard du tableau ci-dessus que $\alpha_{II} < \alpha_{III}$ est une conséquence du désordre prétransitionnel entre les phases II et III.

Nous avons aussi calculé (figure I-2.3) le rapport expérimental $c/2b$ et on constate que celui-ci reste constant jusqu'à environ 225 K - 230 K. Cette température peut, plus précisément, être prise comme température de départ des phénomènes prétransitionnels.

I-3. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LA SECONDE EXPERIENCE [5].

Nous avons utilisé cette fois-ci le diffractomètre automatique à très basse température nouvellement conçu et construit au laboratoire qui fait l'objet d'un contrat A.N.V.A.R. (G. ODOU et M. MORE). Cet appareil permet de travailler à toute température de la gamme 30 K - 300 K ± 0.5 K avec la possibilité permanente de pouvoir réorienter le cristal quelle que soit sa température.

L'échantillon utilisé a pour diamètre 0.5 mm environ. La descente en température peut être effectuée très lentement avec une précision de l'ordre de 0.2 K. Plusieurs raies ont été enregistrées afin de déterminer les paramètres de maille. A chaque température de mesure, deux ou trois raies tests ont été mesurées par la méthode de "Step-scanning". Les résultats ont ensuite

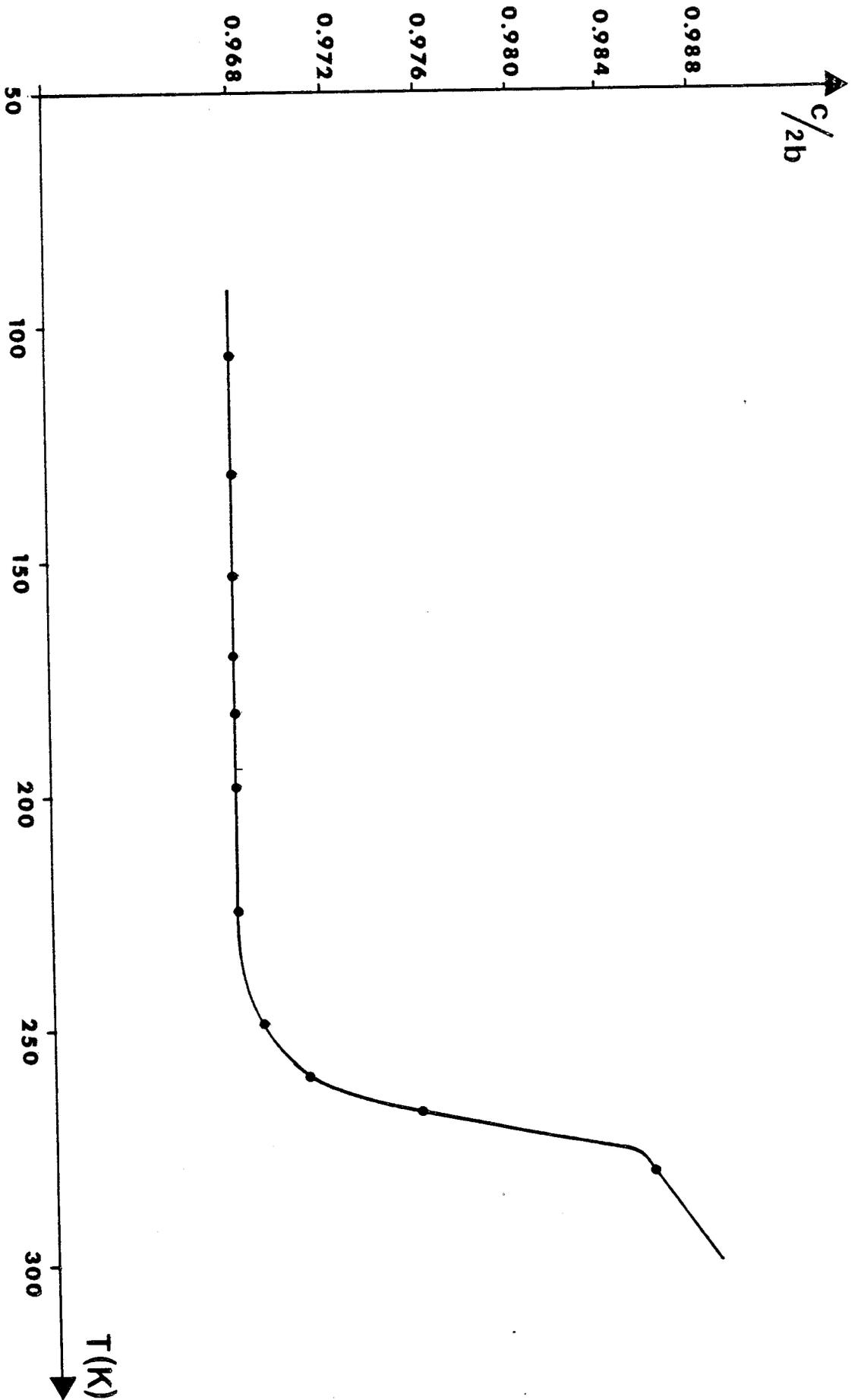


Figure I-2.5. Evolution du rapport expérimental $\frac{c}{2b}$ en fonction de la température (Première expérience).



été visualisés sur écran afin de contrôler le centrage des raies et une éventuelle dégradation du cristal.

I-4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'objet de cette étude a été surtout de balayer la gamme étroite de température aux alentours de la transition à 279 K. A partir de la température ambiante, les mesures ont été faites par pas de deux degrés environ jusqu'à 285 K à partir de laquelle des mesures par pas de 0.5 K ont été réalisées. Au-dessous de 282 K, le balayage s'effectue par pas de moins de 0.2 degré jusqu'à 280 K.

Aussi étonnant que cela puisse paraître, dans l'intervalle 280.5 K - 282 K, les paramètres a et b suivent une loi en "puits", alors que le paramètre c augmente d'une façon considérable (9 % pour une variation, de 1.5 K) (tableau I-2.3., fig. I-2.4). Ce phénomène n'a jamais été à notre connaissance, observé dans d'autres cristaux moléculaires présentant une transition ordre - désordre. Le comportement des paramètres, plus particulièrement a et b, a été analysé plusieurs fois, ce qui lui confère une bonne fiabilité et de plus un caractère réversible.

Afin d'établir une comparaison avec les études de paramètres préalablement établies sur la figure I-2.1, nous avons condensé l'échelle en température et en reportant les points expérimentaux (figure I-2.5), on observe un accord général avec les résultats obtenus dans la première expérience.

I-5. VARIATION DU VOLUME EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Les variations anormales des paramètres a et b dans l'intervalle 280 K - 283 K sont partiellement compensées par l'accroissement du paramètre c mais réapparaissent sur le volume comme une variation également en "puits".

T K	a(Å) 10^{-2} Å	b(Å) 10^{-2} Å	c(Å) 10^{-2} Å	V(Å ³)
ambiante	10.122	6.895	13.625	950.90
292.9	10.127	6.897	13.613	950.8
288.2	10.131	6.893	13.600	949.7
286.15	10.135	6.888	13.591	948.8
287	10.127	6.892	13.585	948.16
284.4	10.117	6.889	13.582	946.6
283.9	10.129	6.892	13.574	947.6
283.65	10.120	6.889	13.575	946.4
283	10.132	6.891	13.565	947.1
282.45	10.124	6.889	13.577	946.9
281.8	10.129	6.887	13.573	946.8
281.7	10.101	6.866	13.542	939.18
281.5	10.091	6.866	13.522	936.87
280.85	10.138	6.884	13.480	940.77
280.75	10.140	6.890	13.479	941.7
280.55	10.138	6.888	13.480	941.3
280.25	10.135	6.886	13.474	940.3
278.25	10.125	6.888	13.459	938.6
269.25	10.165	6.905	13.410	941.2
260.25	10.130	6.868	13.343	928.3
249.75	10.138	6.885	13.339	931.06
235.75	10.160	6.860	13.296	926.7



Tableau I-2.3. Paramètres a , b , c et volume V
de la maille élémentaire pour quelques
températures.

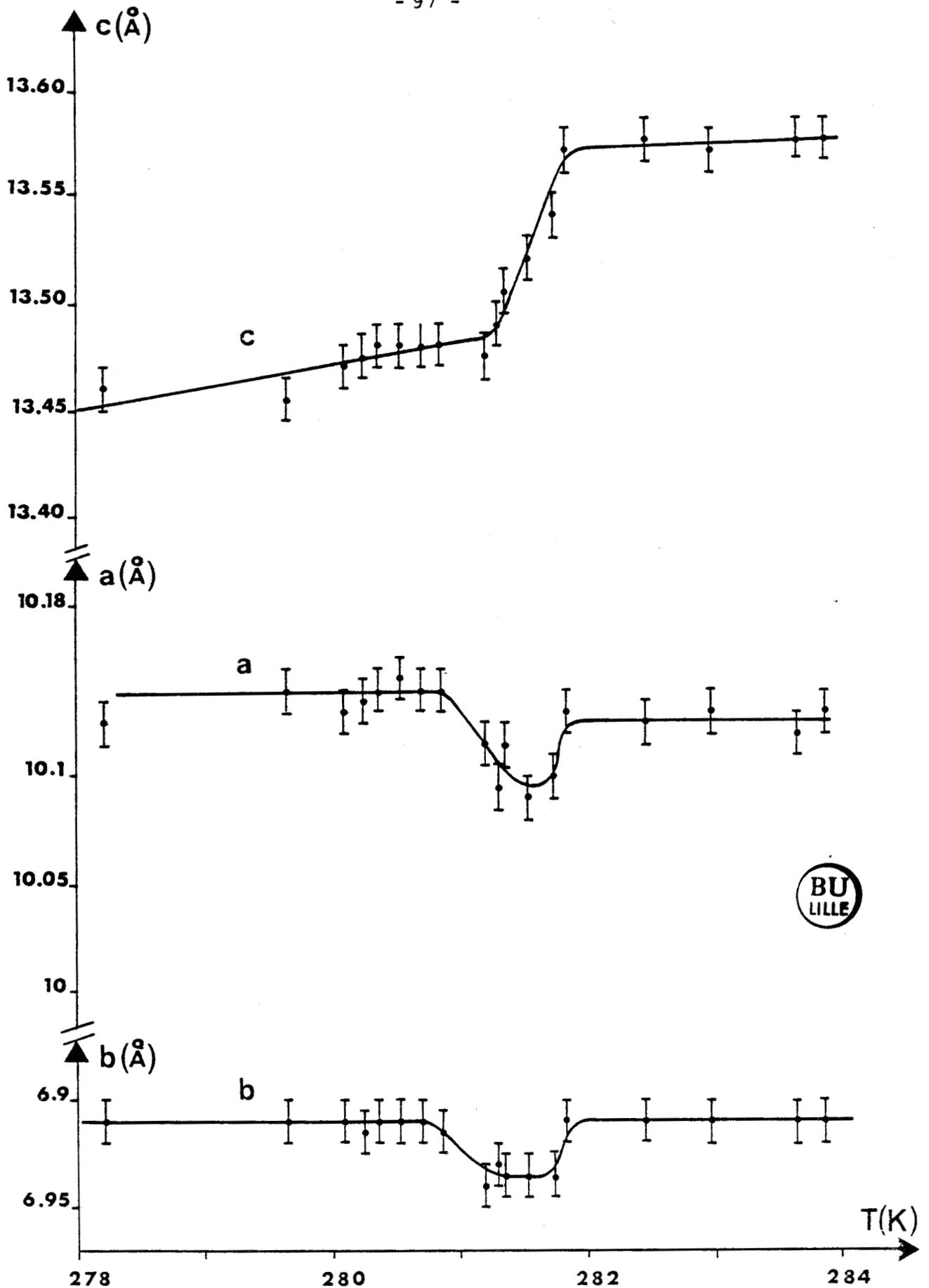


Figure I-2.4. Evolution des paramètres de maille du bromoadamantane en fonction de la température (seconde expérience : loupe).

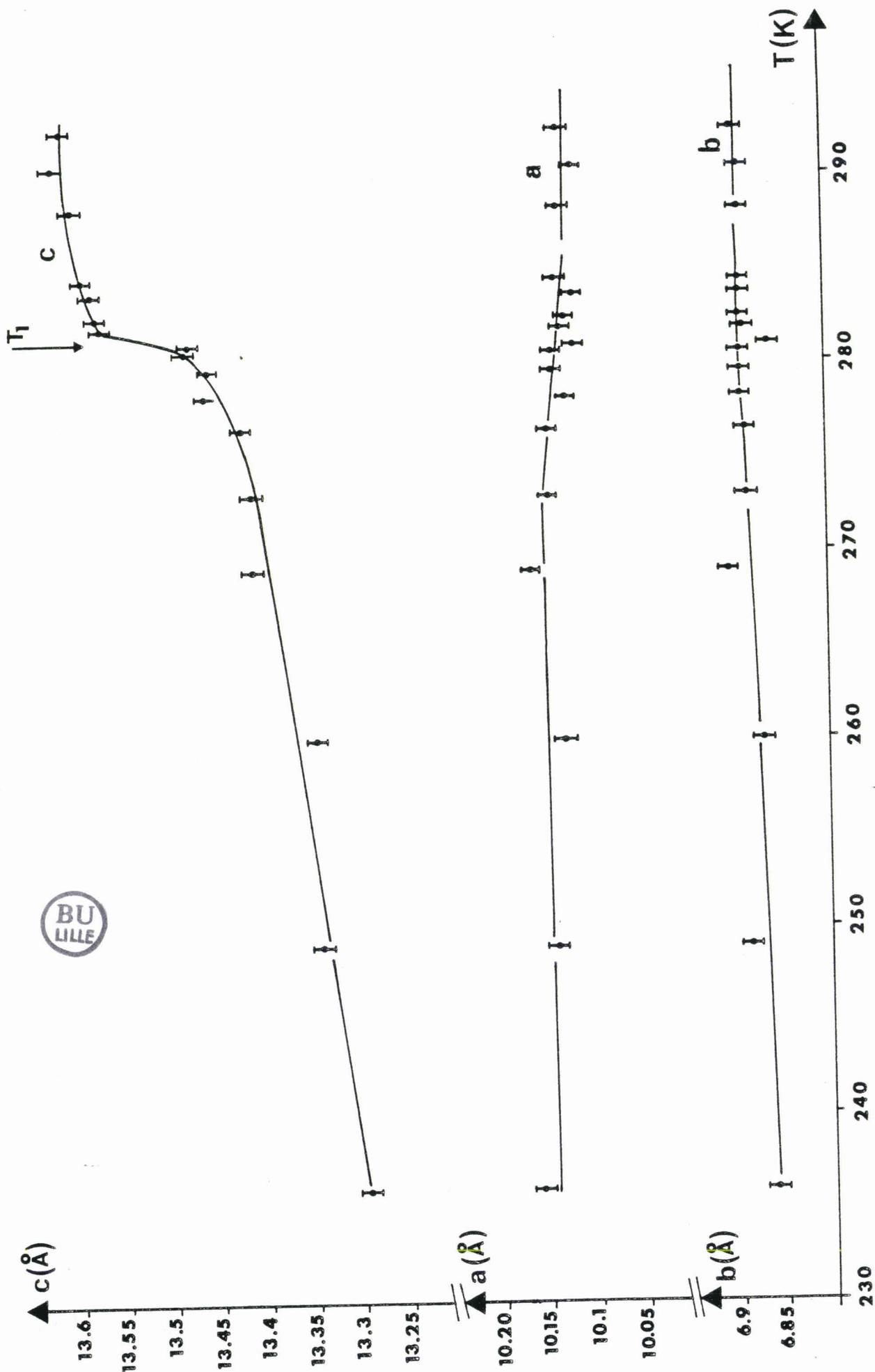


Figure I-2.5. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température (seconde expérience : échelle condensée).

CHAPITRE II

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DU BROMOAMANTANE

DANS SA PHASE ORDONNEE III ET SEMI-ORDONNEE II

INTRODUCTION.

Compte tenu des différents problèmes posés par la variation des paramètres du réseau avec la température ainsi que par l'apparition d'une phase IV à $T < 190\text{K}$, il nous a semblé nécessaire de reprendre une étude cristallographique des différentes phases du bromoadamantane en s'appuyant sur les résultats obtenus précédemment par M. Foulon [6]. Nous confirmerons d'une part les résultats concernant la structure moyenne des phases II et III du bromoadamantane avec quelques précisions supplémentaires. D'autre part, nous mettrons en évidence l'apparition d'un effet critique au passage de la transition II - III, en même temps, un réseau de pics satellites de faibles intensités dont l'origine reste à discuter.



STRUCTURE DU BROMOAMANTANE DANS SES PHASES II ET III

A - COLLECTION DES INTENSITES DIFFRACTEES.

A-1. Phase III

La collection des intensités diffractées par les cristaux du bromoadamantane a été effectuée à $T = 250$ K sur diffractomètre automatique quatre cercles, nouvellement conçu au laboratoire (G. ODOU et M. MORE). Ce composé présente un coefficient d'absorption important d'où le choix de cristaux de petites dimensions. Le cristal est centré optiquement sur une tête goniométrique et la raie K_{α} du molybdène a été utilisée (0.7107 \AA). Les paramètres de maille et l'orientation du système cristallin par rapport à un système de référence sont déterminés à l'aide d'une recherche automatique d'un nombre suffisant de réflexions de Bragg (25). Ces réflexions de référence doivent être suffisamment intenses et bien réparties dans la sphère de diffraction. A partir de ces réflexions, les paramètres de la maille monoclinique (phase III) du cristal sont déterminés aisément. Les valeurs sont :

$$\left. \begin{array}{l} a = 10.131 \text{ \AA} \\ b = 6.862 \text{ \AA} \\ c = 13.300 \text{ \AA} \end{array} \right\} T = 250 \text{ K}$$
$$\beta = 90.20^{\circ}$$

La méthode de balayage $\theta - 2\theta$ a été utilisée pour la collection des intensités. Afin de s'assurer de la stabilité du faisceau et de prévenir un éventuel dérèglement du cristal, trois raies tests sont mesurées pratiquement toutes les heures.

Le domaine angulaire de mesure était $2^{\circ} \leq \theta \leq 30^{\circ}$. 2381 réflexions ont été enregistrées correspondant à 1171 réflexions non équivalentes telles que $I > 3\sigma(I)$.

B - RESOLUTION DE LA STRUCTURE DE LA PHASE III DU BROMOAMANTANE

B-1. Groupe spatial.

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

- (h o l) avec l impair
- (o k o) avec k impair

Ces conditions d'extinction conduisent au groupe spatial centrosymétrique $P2_{1/c}$ correspondant à un réseau monoclinique primitif dont les éléments de symétrie sont projetés fig.II-1. Il comprend 1 axe hélicoïdal d'ordre 2, l'inversion et un plan de glissement. Ces éléments de symétrie engendrent quatre positions équivalentes. Si x, y, z sont les coordonnées exprimées en fraction de maille, les quatre positions générales sont données par :

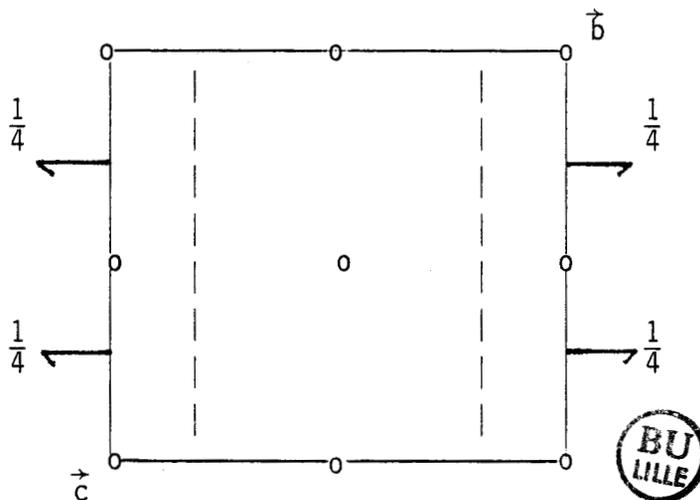


Fig. II-1. Projection des éléments de symétrie du groupe spatial $P2_{1/c}$

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

B-2. Résultats.

La structure a été résolue à l'aide du programme Schell X [7]. Pour les atomes de brome et de Carbone, nous avons introduit des facteurs de température anisotropes. Pour les atomes d'hydrogènes nous avons introduit des facteurs de température isotropes. Divers facteurs de reliabilité sont calculés après chaque cycle d'affinement afin de juger la progression de la convergence entre le facteur de structure observé et celui calculé. Nous avons pu alors obtenir un facteur de l'ordre de 5 %. Nous reportons dans l'annexe B, l'ensemble des valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Les positions atomiques, les distances et les angles intramoléculaires ainsi que les facteurs de température anisotropes du bromoadamantane sont respectivement reportés dans les tableaux II-1, II-2, II-3. La structure basse température (phase III) est pratiquement identique à celle de la phase II moyenne température et elle est illustrée, figure II-3, par le dessin de maille élémentaire et de la molécule (figure II-2) à l'aide du programme ORTEP (JOHNSON, 1976) par l'intermédiaire d'une table traçante BENSON. Nous n'avons pas représenté les hydrogènes de crainte d'encombrer le dessin et de le rendre illisible. Le groupe spatial est donc $P2_1/c$ avec $Z = 4$ et les axes dipolaires C - Br sont tous dans des plans parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) et pratiquement selon les directions $(2\vec{b} + \vec{c})$ ou $(\vec{c} - 2\vec{b})$. La structure peut être décrite par deux plans de molécules parallèles à (\vec{b}, \vec{c}) . Dans chacun de ces plans, on distingue deux rangées de molécules dont les axes dipolaires sont orientés suivant deux pseudo-axes d'ordre 4.

Dans cette phase, on a trois positions d'équilibre de la molécule (dont une discernable 120°) autour de son axe dipolaire C - Br

Tableau II-1. Coordonnées réduites et facteurs de température anisotropes du Bromoadamantane dans sa phase III à $T = 250$ K.

atomes	$\frac{X}{a}$	$\frac{Y}{b}$	$\frac{Z}{c}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B1	0.2330	0.6432	0.3088	0.0539	0.0664	0.0403	-0.0116	0.0016	-0.0034
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C0	0.2418	0.4526	0.1951	0.0287	0.0432	0.0323	-0.0020	-0.0004	-0.0044
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.3871	0.4047	0.1765	0.0276	0.0537	0.0465	0.0030	-0.0029	-0.0016
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C2	0.1665	0.2684	0.2234	0.0384	0.0524	0.0426	0.0101	0.0013	-0.0070
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C3	0.1194	0.5475	0.1027	0.0328	0.0415	0.0447	0.0043	-0.0024	0.0011
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C4	0.3939	0.2631	0.0888	0.0196	0.0534	0.0590	-0.0046	0.0014	0.0013
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C5	0.1738	0.1269	0.1347	0.0396	0.0345	0.0576	0.0072	0.0032	-0.0111
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C6	0.1870	0.4048	0.0149	0.0362	0.0422	0.0337	0.0045	-0.0048	-0.0034
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C7	0.1130	0.2182	0.0422	0.0282	0.0450	0.0504	-0.0076	-0.0013	-0.0046
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C8	0.3333	0.3540	0.0000	0.0369	0.0513	0.0427	-0.0073	0.0063	-0.0098
	0.0000	0.0000	-0.0056	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C9	0.3199	0.0765	0.1160	0.0496	0.0426	0.0620	0.0010	-0.0104	0.0050
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H11	0.4330	0.3258	0.0000	0.0409	0.0409	0.0409	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0057	0.0094	0.0045	0.0172	0.0172	0.0172	0.0000	0.0000	0.0000
H12	0.4337	0.5294	0.1650	0.0535	0.0535	0.0535	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0064	0.0104	0.0049	0.0192	0.0192	0.0192	0.0000	0.0000	0.0000
H21	0.2191	0.2308	0.2983	0.0287	0.0287	0.0287	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0053	0.0086	0.0042	0.0152	0.0152	0.0152	0.0000	0.0000	0.0000
H22	0.0743	0.3178	0.2290	0.0685	0.0685	0.0685	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0069	0.0112	0.0055	0.0214	0.0214	0.0214	0.0000	0.0000	0.0000
H31	0.0869	0.5925	0.1159	0.0650	0.0650	0.0650	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0072	0.0110	0.0052	0.0213	0.0213	0.0213	0.0000	0.0000	0.0000
H32	0.2170	0.6776	0.0928	0.0621	0.0621	0.0621	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0069	0.0108	0.0051	0.0204	0.0204	0.0204	0.0000	0.0000	0.0000
H4	0.4882	0.2326	0.0794	0.0662	0.0662	0.0662	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0068	0.0117	0.0053	0.0215	0.0215	0.0215	0.0000	0.0000	0.0000
H5	0.1316	-0.0031	0.1461	0.0488	0.0488	0.0488	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0064	0.0099	0.0048	0.0186	0.0186	0.0186	0.0000	0.0000	0.0000
H6	0.1529	0.4719	-0.0475	0.0255	0.0255	0.0255	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0053	0.0086	0.0040	0.0149	0.0149	0.0149	0.0000	0.0000	0.0000
H71	0.0298	0.2515	0.0503	0.0752	0.0752	0.0752	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0073	0.0123	0.0055	0.0222	0.0222	0.0222	0.0000	0.0000	0.0000
H72	0.1215	0.1204	-0.0074	0.0353	0.0353	0.0353	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0056	0.0092	0.0043	0.0161	0.0161	0.0161	0.0000	0.0000	0.0000
H81	0.3753	0.4921	-0.0191	0.0581	0.0581	0.0581	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0066	0.0107	0.0050	0.0204	0.0204	0.0204	0.0000	0.0000	0.0000
H82	0.3407	0.2514	-0.0621	0.0714	0.0714	0.0714	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0071	0.0115	0.0056	0.0214	0.0214	0.0214	0.0000	0.0000	0.0000
H91	0.3253	-0.0240	0.0648	0.0423	0.0423	0.0423	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0060	0.0096	0.0047	0.0173	0.0173	0.0173	0.0000	0.0000	0.0000
H92	0.3577	0.0117	0.1775	0.0431	0.0431	0.0431	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0061	0.0098	0.0047	0.0176	0.0176	0.0176	0.0000	0.0000	0.0000



Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances (Å)
H ₇₁ -H ₆	2.355	H ₁₂ -C ₁	0.990 (0.070)
H ₈₁ -H ₆	2.288	H ₂₁ -C ₁	2.638
H ₈₂ -H ₆	2.440	H ₃₂ -C ₁	2.776
C ₀ -Br	2.002	H ₄ -C ₁	2.030
C ₁ -Br	2.869	H ₈₁ -C ₁	2.673
C ₂ -Br	2.890	H ₉₂ -C ₁	2.713
C ₃ -Br	2.869	C ₃ -C ₂	2.503
H ₁₁ -Br	3.092	C ₄ -C ₂	2.923
H ₁₂ -Br	2.904	C ₅ -C ₂	1.530
H ₂₁ -Br	2.837	C ₆ -C ₂	2.935
H ₂₂ -Br	2.947	C ₇ -C ₂	2.493
H ₃₁ -Br	2.978	C ₉ -C ₂	2.491
H ₃₂ -Br	2.887	H ₁₁ -C ₂	2.743
H ₉₂ -Br	3.325	H ₂₁ -C ₂	1.157 (0.056)
C ₁ -C ₀	1.529	H ₂₂ -C ₂	0.997 (0.071)
C ₂ -C ₀	1.524	H ₃₁ -C ₂	2.763
C ₃ -C ₀	1.526	H ₅ -C ₂	2.157
C ₄ -C ₀	2.466	H ₇₁ -C ₂	2.685
C ₅ -C ₀	2.472	H ₉₂ -C ₂	2.690
C ₆ -C ₀	2.480	C ₄ -C ₃	2.927
C ₇ -C ₀	2.900	C ₅ -C ₃	2.919
C ₈ -C ₀	2.908	C ₆ -C ₃	1.526
C ₉ -C ₀	2.898	C ₇ -C ₃	2.491
H ₁₁ -C ₀	2.226	C ₈ -C ₃	2.507
H ₁₂ -C ₀	2.055	H ₁₂ -C ₃	2.706
H ₂₁ -C ₀	2.063	H ₂₂ -C ₃	2.541
H ₂₂ -C ₀	1.987	H ₃₁ -C ₃	1.003 (0.072)
H ₃₁ -C ₀	2.117	H ₃₂ -C ₃	0.980 (0.074)
H ₃₂ -C ₀	2.072	H ₆ -C ₃	2.080
C ₂ -C ₁	2.503	H ₇₁ -C ₃	2.628
C ₃ -C ₁	2.517	H ₈₁ -C ₃	2.594
C ₄ -C ₁	1.520	C ₅ -C ₄	2.496
C ₅ -C ₁	2.933	C ₇ -C ₄	2.926
C ₆ -C ₁	2.950	C ₈ -C ₄	1.529
C ₈ -C ₁	2.505	C ₉ -C ₄	1.528
C ₉ -C ₁	2.486	H ₁₁ -C ₄	2.168
H ₁₁ -C ₁	1.165 (0.061)		



Tableau II-2. Distances entre atomes du Bromoadamantane
dans sa phase III à T = 250 K.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances (Å)
H ₁₂ -C ₄	2.128	H ₂₁ -C ₉	2.839
H ₄ -C ₄	0.986 (0.069)	H ₄ -C ₉	2.073
H ₈₁ -C ₄	2.136	H ₅ -C ₉	2.026
H ₈₂ -C ₄	2.078	H ₇₂ -C ₉	2.608
H ₉₁ -C ₄	2.113	H ₈₂ -C ₉	2.665
H ₉₂ -C ₄	2.123	H ₉₁ -C ₉	0.971 (0.064)
C ₆ -C ₅	2.490	H ₉₂ -C ₉	1.006 (0.064)
C ₇ -C ₅	1.511	H ₁₂ -H ₁₁	1.764
C ₈ -C ₅	2.923	H ₂₁ -H ₁₁	2.369
C ₉ -C ₅	1.541	H ₄ -H ₁₁	2.374
H ₂₁ -C ₅	2.333	H ₉₂ -H ₁₁	2.459
H ₂₂ -C ₅	2.077	H ₄ -H ₁₂	2.399
H ₅ -C ₅	1.001 (0.067)	H ₂₂ -H ₂₁	1.830
H ₇₁ -C ₅	2.027	H ₈₂ -H ₂₁	2.228
H ₇₂ -C ₅	1.962	H ₃₁ -H ₂₂	2.416
H ₉₁ -C ₅	2.074	H ₂₂ -C ₇	2.609
H ₉₂ -C ₅	2.100	H ₃₁ -C ₇	2.762
C ₇ -C ₆	1.528	H ₅ -C ₇	2.149
C ₈ -C ₆	1.547	H ₇₁ -C ₇	0.881 (0.076)
C ₉ -C ₆	2.947	H ₇₂ -C ₇	0.945 (0.061)
H ₃₁ -C ₆	2.122	H ₈₂ -C ₇	2.705
H ₃₂ -C ₆	2.161	H ₉₁ -C ₇	2.733
H ₆ -C ₆	1.009 (0.055)	H ₃₂ -H ₃₁	1.475
H ₇₁ -C ₆	1.968	H ₆ -H ₃₁	2.421
H ₇₂ -C ₆	2.082	H ₆ -H ₃₂	2.426
H ₈₁ -C ₆	2.051	H ₉₁ -H ₃₂	2.353
H ₈₂ -C ₆	2.143	H ₈₂ -H ₄	2.402
C ₇ -C ₈	2.502	H ₉₁ -H ₄	2.420
C ₉ -C ₈	2.502	H ₉₂ -H ₄	2.400
H ₁₂ -C ₈	2.760	H ₄ -Br	3.247
H ₃₂ -C ₈	2.836	H ₇ -C ₇	2.061
H ₄ -C ₈	2.102	H ₇₁ -H ₅	2.393
H ₆ -C ₈	2.074	H ₇₂ -H ₅	2.212
H ₇₂ -C ₈	2.678	H ₉₁ -H ₅	2.249
H ₈₁ -C ₈	1.055 (0.072)	H ₉₂ -H ₅	2.330
H ₈₂ -C ₈	1.033 (0.076)	C ₇ -H ₆	2.149
H ₉₁ -C ₈	2.759	H ₃₁ -H ₆	2.421
H ₁₁ -C ₉	2.685	H ₃₂ -H ₆	2.426
		H ₇₂ -H ₇₁	1.506
		H ₈₂ -H ₈₁	1.783
		H ₉₂ -H ₉₁	1.553

Tableau II-2. Distances entre atomes du Bromoadamantane dans sa phase III à T = 250 K (suite).



Atomes	Angles intramoléculaires (°)	Atomes	Angles intramoléculaires (°)
C ₁ -C ₀ -Br	107.9	C ₉ -C ₅ -C ₇	110.5
C ₂ -C ₀ -Br	109.3	H ₅ -C ₅ -C ₂	115.3 (3.6)
C ₂ -C ₀ -C ₁	110.1	H ₅ -C ₅ -C ₇	108.6 (3.7)
C ₃ -C ₀ -Br	108.1	H ₅ -C ₅ -C ₉	103.7 (3.7)
C ₃ -C ₀ -C ₁	111.0	C ₇ -C ₆ -C ₃	109.3
C ₃ -C ₀ -C ₂	110.3	C ₈ -C ₆ -C ₃	109.3
C ₄ -C ₁ -C ₀	107.9	C ₈ -C ₆ -C ₇	108.9
H ₁₁ -C ₁ -C ₀	110.7 (2.8)	H ₆ -C ₆ -C ₃	108.5 (3.2)
H ₁₁ -C ₁ -C ₄	107.0 (3.1)	H ₆ -C ₆ -C ₇	114.2 (3.2)
H ₁₂ -C ₁ -C ₀	107.4 (3.9)	H ₆ -C ₆ -C ₈	106.5 (3.0)
H ₁₂ -C ₁ -C ₄	114.2 (3.8)	C ₆ -C ₇ -C ₅	110.0
H ₁₂ -C ₁ -H ₁₁	109.6 (4.7)	H ₇₁ -C ₇ -C ₅	113.2 (4.8)
C ₅ -C ₂ -C ₀	108.1	H ₇₁ -C ₇ -C ₆	106.4 (5.4)
H ₂₁ -C ₂ -C ₀	99.7 (2.9)	H ₇₂ -C ₇ -C ₅	103.7 (3.6)
H ₂₁ -C ₂ -C ₅	119.9 (2.9)	H ₇₂ -C ₇ -C ₆	112.6 (3.6)
H ₂₂ -C ₂ -C ₀	102.0 (4.3)	H ₇₂ -C ₇ -H ₇₁	111.1 (5.8)
H ₂₂ -C ₂ -C ₅	108.7 (4.3)	C ₆ -C ₈ -C ₄	109.2
H ₂₂ -C ₂ -H ₂₁	116.1 (4.9)	H ₈₁ -C ₈ -C ₄	110.9 (3.7)
C ₆ -C ₃ -C ₀	108.7	H ₈₁ -C ₈ -C ₆	102.4 (3.7)
H ₃₁ -C ₃ -C ₀	112.1 (4.0)	H ₈₂ -C ₈ -C ₄	106.8 (4.2)
H ₃₁ -C ₃ -C ₆	112.4 (4.1)	H ₈₂ -C ₈ -C ₆	110.7 (4.0)
H ₃₂ -C ₃ -C ₀	109.7 (4.0)	H ₈₂ -C ₈ -H ₈₁	117.3 (5.2)
H ₃₂ -C ₃ -C ₆	117.5 (4.0)	C ₅ -C ₉ -C ₄	108.8
H ₃₂ -C ₃ -H ₃₁	96.2 (5.4)	H ₉₁ -C ₉ -C ₄	113.6 (3.7)
C ₈ -C ₄ -C ₁	110.5	H ₉₁ -C ₉ -C ₅	109.2 (3.6)
C ₉ -C ₄ -C ₁	109.3	H ₉₂ -C ₉ -C ₄	112.2 (3.7)
C ₉ -C ₄ -C ₈	109.9	H ₉₂ -C ₉ -C ₅	109.3 (3.5)
H ₄ -C ₄ -C ₁	106.2 (4.3)	H ₉₂ -C ₉ -H ₉₁	103.5 (5.1)
H ₄ -C ₄ -C ₈	111.6 (4.2)		
H ₄ -C ₄ -C ₉	109.2 (4.6)		
C ₇ -C ₅ -C ₂	110.1		
C ₉ -C ₅ -C ₂	108.4		

Tableau II-3. Angles entre atomes du Bromoadamantane dans sa phase III (à T = 250 K).



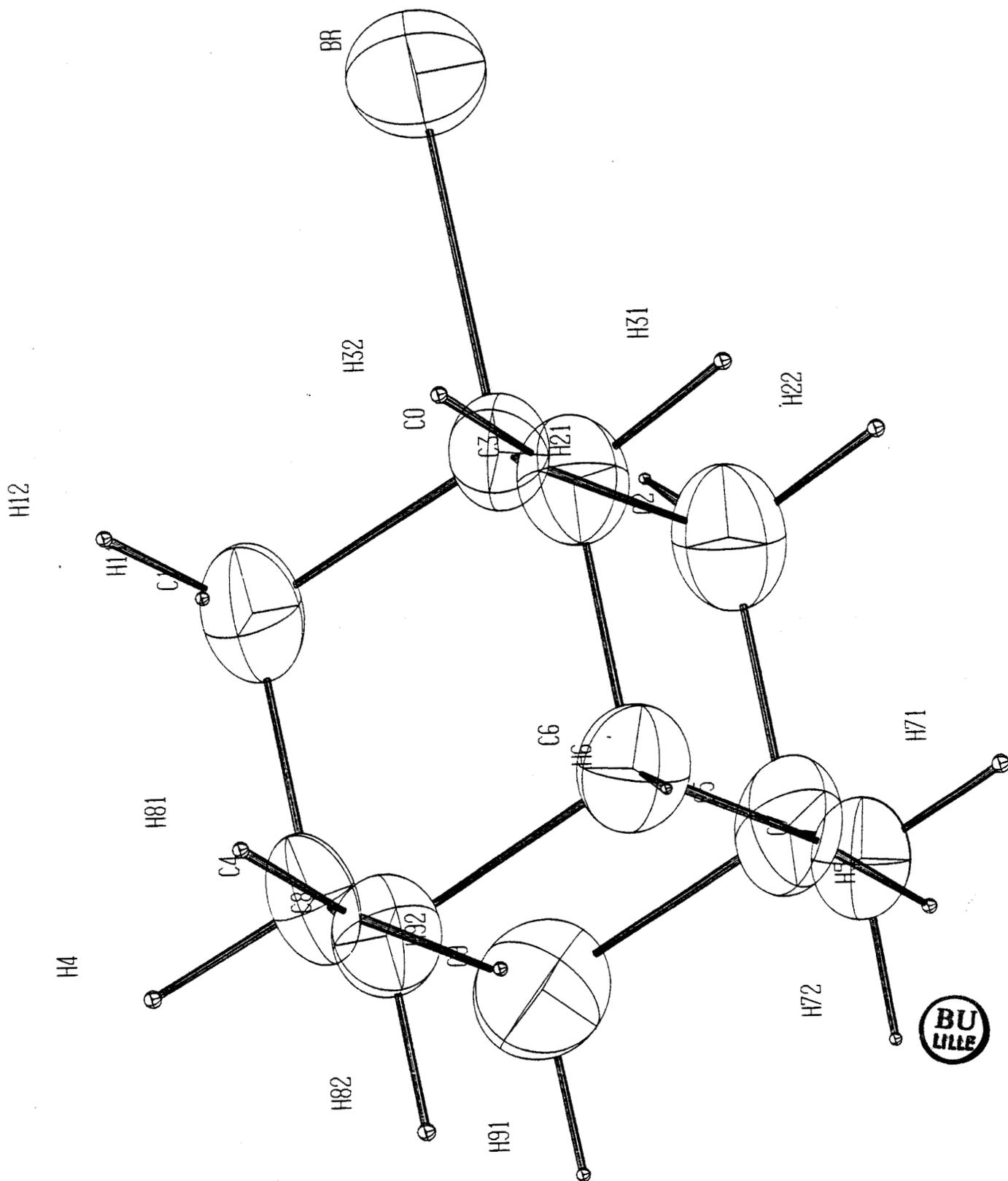
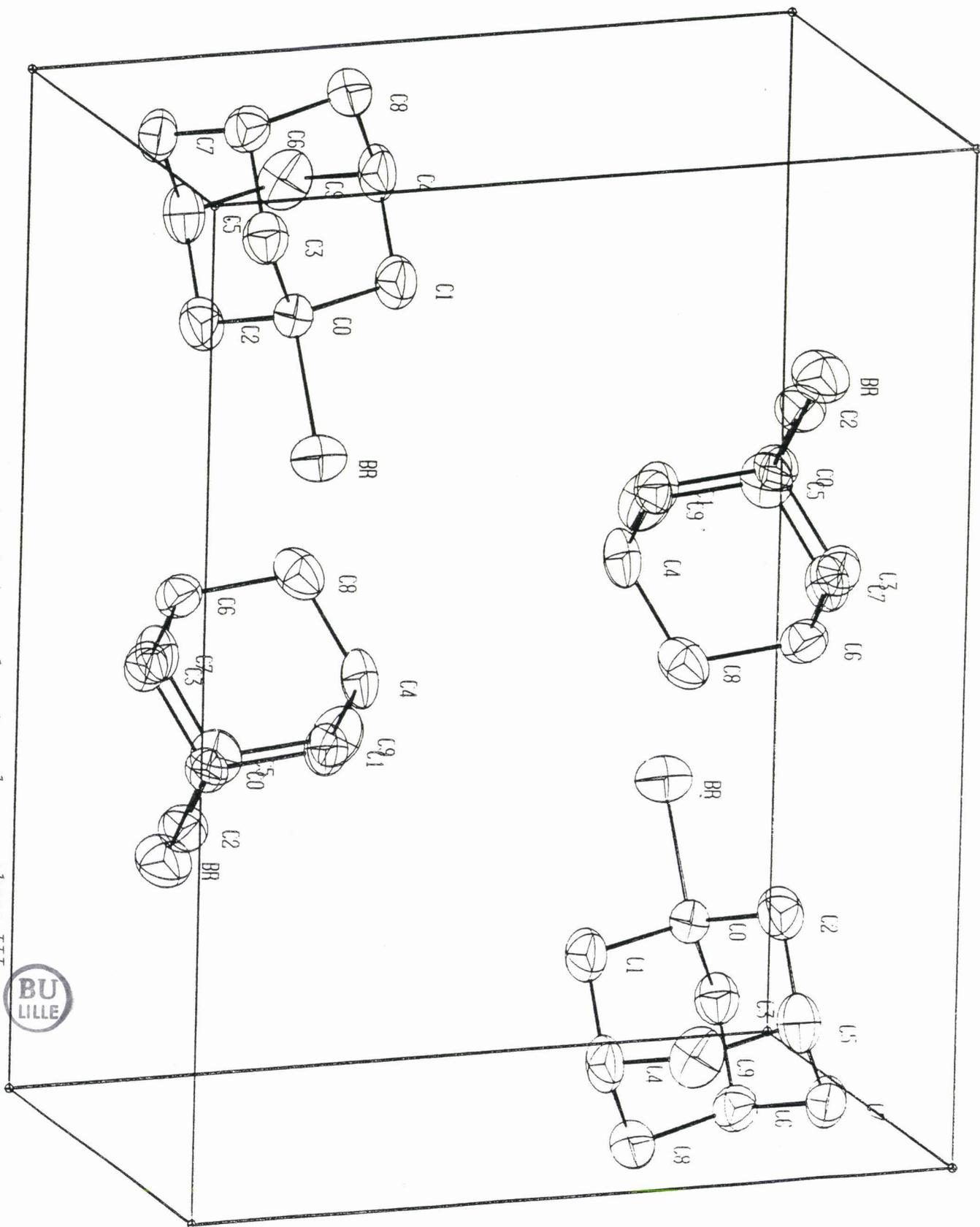


Figure II-2. Molécule de bromoadamantane dans sa phase III
($T = 250 \text{ K}$).

Figure II-3. Contenu de la maille élémentaire du bromadamantane dans sa phase III
(T = 250 K).



BU
LILLE

C - STRUCTURE DE LA PHASE II DU BROMOAMANTANE.

C-1. Conditions expérimentales.

Les échantillons du bromoadamantane ont été obtenus également par évaporation lente d'une solution de bromoadamantane dans le méthanol. L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué comme précédemment (début de ce chapitre) à température ambiante.

Dans ces conditions, 1626 réflexions ont été enregistrées dont 538 ont été retenues pour la détermination de la structure. Ces intensités ont été corrigées du fait de l'importance du coefficient d'absorption du bromoadamantane. Le facteur de mérite étant de l'ordre de 6 %.

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

$$\begin{aligned} a &= 10.122 \text{ \AA} \\ b &= 6.895 \text{ \AA} \quad \text{à température ambiante} \\ c &= 13.625 \text{ \AA} \end{aligned}$$

C-2. Groupe spatial.

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

(h k o)	avec	(h + k)	impair
(h o o)	avec	h	impair
(o k o)	avec	k	impair
(o o l)	avec	l	impair
(h o l)	avec	l	impair

Les conditions d'extinction conduisent au groupe spatial centro-symétrique moyen Pmcn. Il correspond donc à un réseau orthorhombique primitif comprenant trois axes hélicoïdaux d'ordre 2, l'inversion, deux plans de glissement et un plan miroir. Ces éléments de symétrie engendrent huit positions équivalentes.

Si (x, y, z) sont les coordonnées exprimées en fraction de maille, les huit positions générales sont données par :

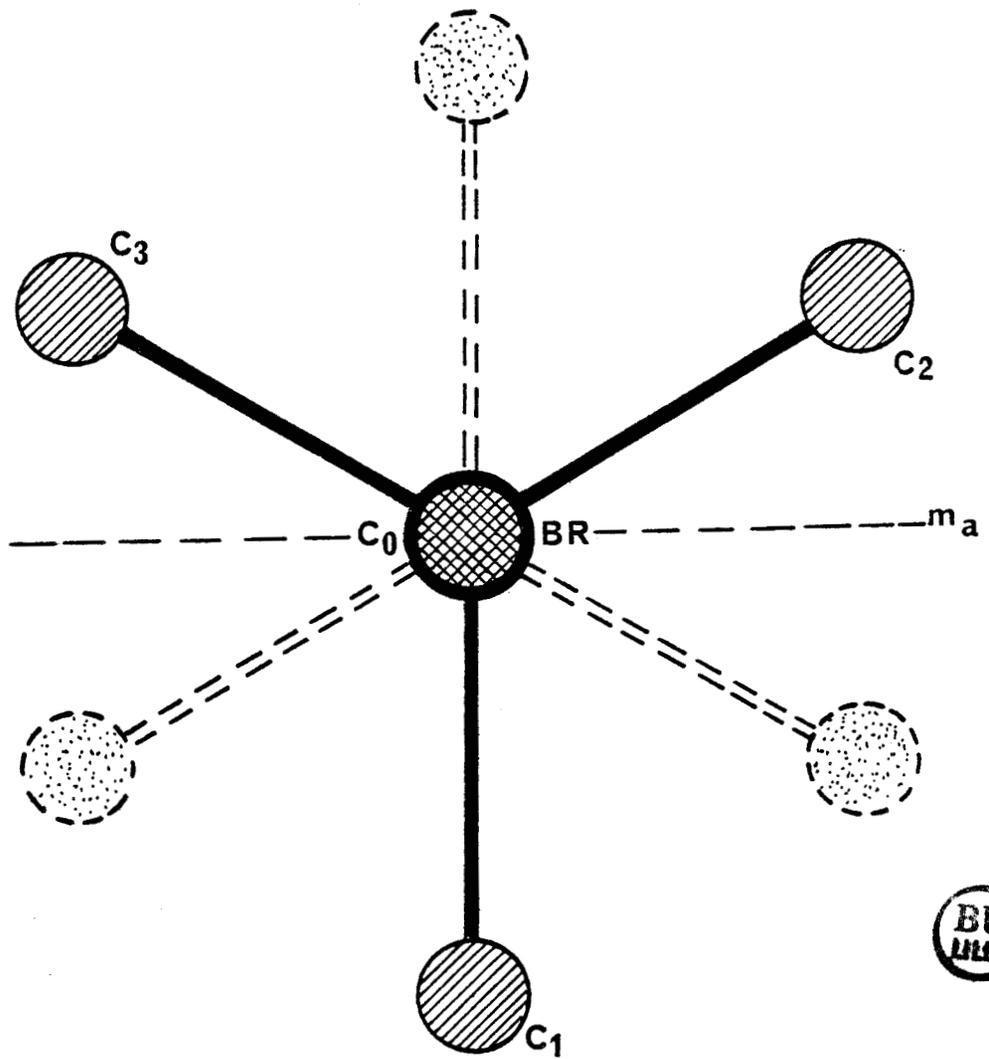
$$\begin{aligned} &(x, y, z) ; \left(\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}\right) ; \left(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z\right) ; \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right) \\ &(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) ; \left(\frac{1}{2} - x, y, z\right) ; \left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right) ; \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z\right) \end{aligned}$$

C-3. Résultats.

De la même façon, la structure a été résolue à l'aide du programme Schell X [7]. Nous avons également introduit (comme dans la phase II) des facteurs de température anisotropes sur les atomes de brome et de carbone, pour les hydrogènes, des facteurs de température isotropes. Pour obtenir un bon affinement de la structure, nous avons dû considérer un désordre orientationnel à deux positions de la molécule (figure II-4). Ces deux positions discernables sont obtenues à l'aide du plan miroir m_a . Les plans moléculaires contenant les atomes de Carbone sont décalés de 30° par rapport à ce plan miroir.

Les positions atomiques du bromoadamantane sont reportées dans le tableau II-4. La molécule et la structure sont illustrées respectivement sur les figures II-5, II-6 par les dessins réalisés avec le programme ORTEP (JOHNSON, 1976) par l'intermédiaire d'une table traçante BENSON. Suivant la figure II-6, l'axe dipolaire de la molécule est toujours dans le plan m parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c}) et pratiquement suivant les directions $(2\vec{b} + \vec{c})$ ou $(\vec{c} - 2\vec{b})$. En ce qui concerne les facteurs de structures nous reportons dans l'annexe B F calculé et F observé.

Dans sa phase plastique ($310.5 \text{ K} < T < 396.5 \text{ K}$: phase I), le bromoadamantane cristallise dans le système cubique; Le groupe spatial étant F_{m3m} avec comme paramètre de maille $a = 10.10 \text{ \AA}$ (à 50°C) et $Z = 4$ [6]
A la transition de phase 310.5 K , le cristal casse (la transition est fortement du premier ordre) et ceci est une conséquence du déblocage de la réorientation de l'axe dipolaire C - Br. Finalement, on peut résumer cette étude cristallographique du bromoadamantane par le tableau ci-après (tableau II-5) :



*Figure II-4. Désordre uniaxial à deux positions
(deux positions discernables).*

Atomes	$\frac{X}{a}$	$\frac{Y}{b}$	$\frac{Z}{c}$
Br	0.23251	0.63120	0.30499
C ₀	0.24501	0.44453	0.19442
C ₁	0.39067	0.40306	0.17349
C ₂	0.17437	0.25714	0.22394
C ₃	0.17802	0.53649	0.10305
C ₄	0.39783	0.26171	0.08573
C ₅	0.18201	0.11586	0.13516
C ₆	0.18601	0.39405	0.01514
C ₇	0.11669	0.20431	0.04364
C ₈	0.33266	0.34974	- 0.00769
C ₉	0.32849	0.07195	0.11413
H ₁₁	0.44027	0.32633	0.24207
H ₁₂	0.43403	0.53024	0.16116
H ₂₁	0.23019	0.22151	0.29788
H ₂₂	0.08120	0.30172	0.23103
H ₃₁	0.08504	0.57790	0.11771
H ₃₂	0.21325	0.66790	0.09243
H ₄	0.49250	0.23497	0.07462
H ₅	0.14295	- 0.01531	0.14723
H ₆	0.14882	0.46033	- 0.04670
H ₇₁	0.03217	0.23497	0.05298
H ₇₂	0.12555	0.10713	- 0.00597
H ₈₁	0.37158	0.49001	- 0.02188
H ₈₂	0.34011	0.24799	- 0.06428
H ₉₁	0.33467	- 0.02825	0.06275
H ₉₂	0.36918	0.00953	0.17530



*Tableau II-4 : Coordonnées réduites du Bromoadamantane
à température ambiante (phase II)*

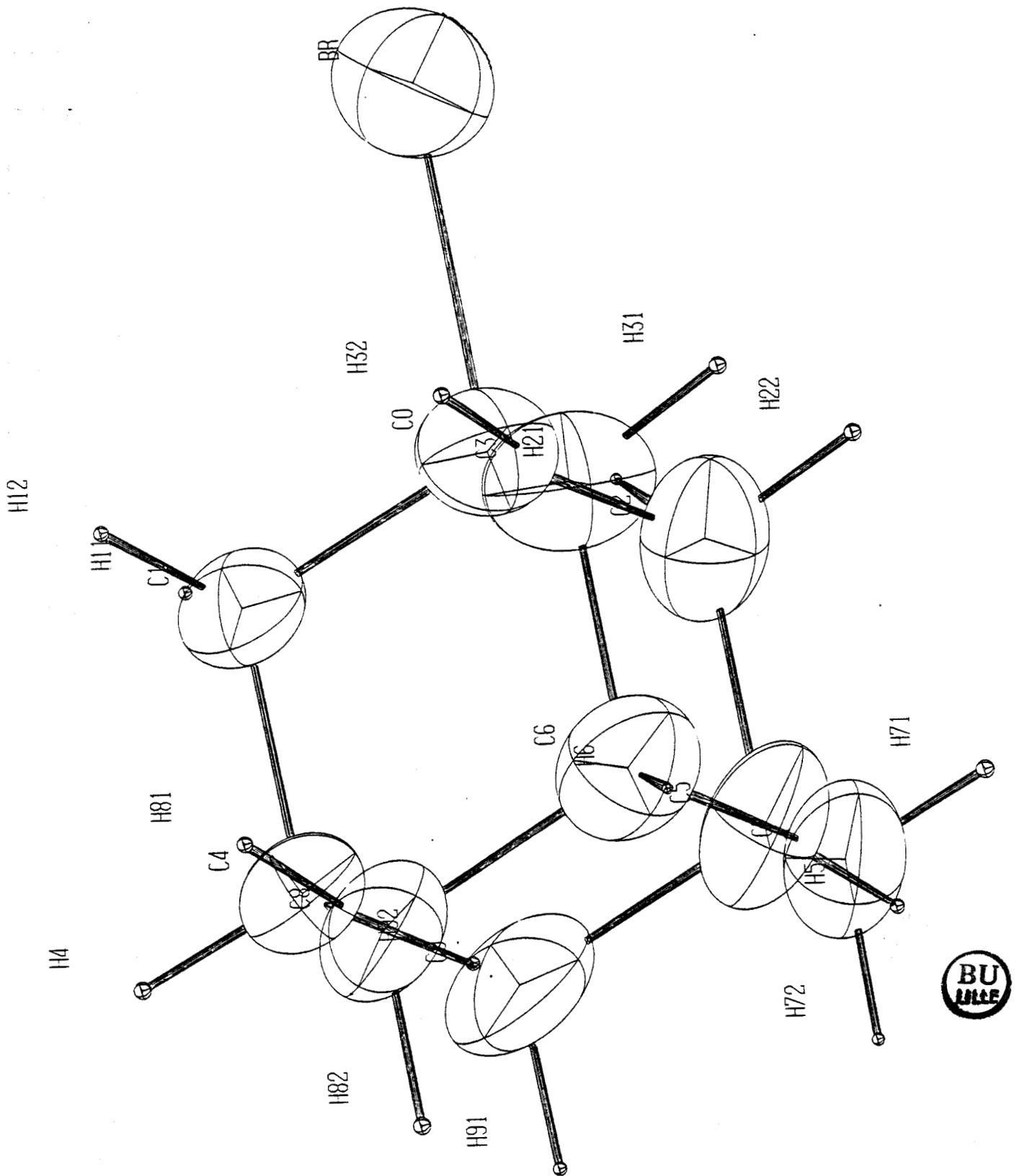


Figure II-5. Molécule de bromoadamantane dans sa phase II (ambiante)

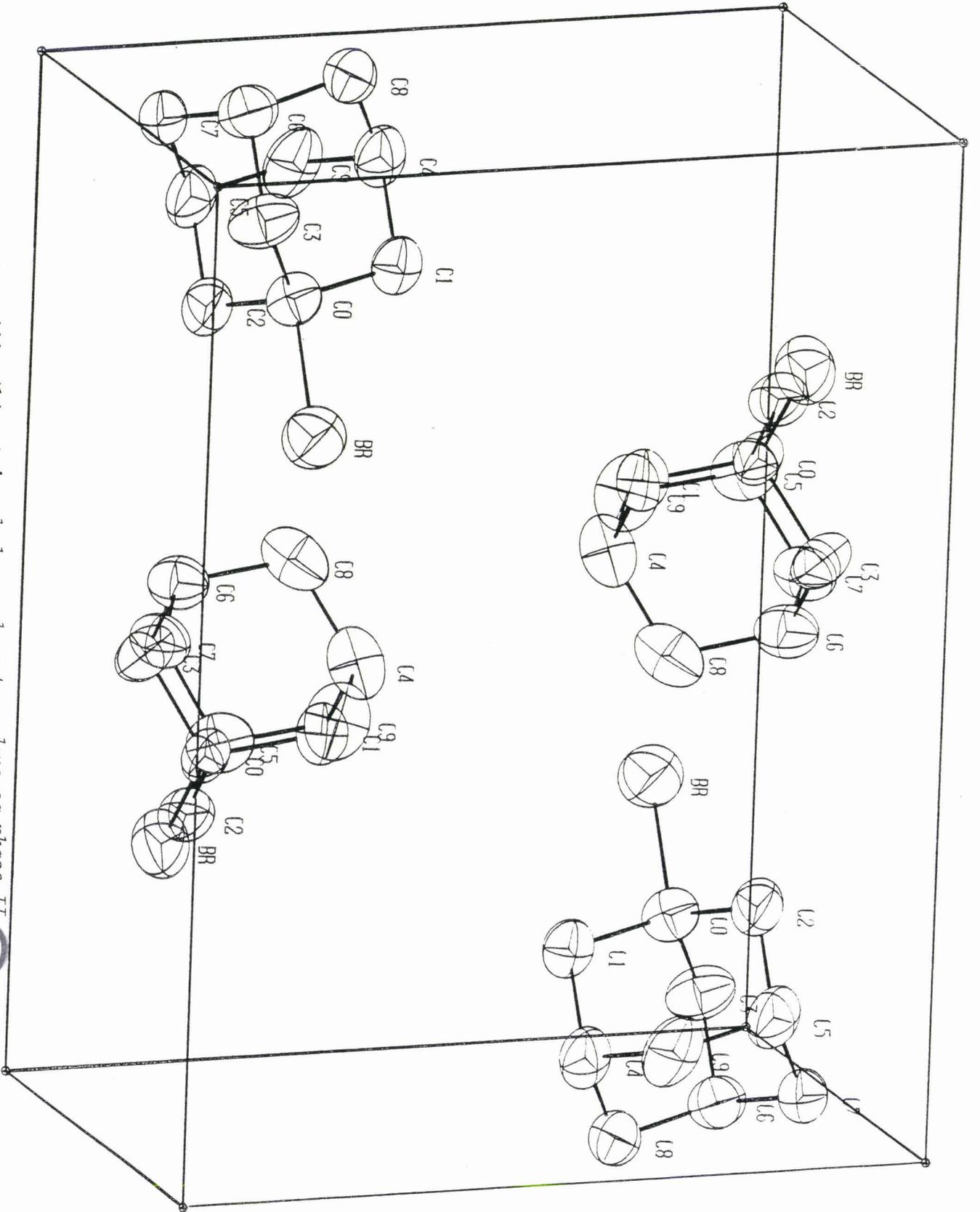


Figure II-6. Contenu de la maille élémentaire du bromoadamantane dans sa phase II (ambivalente).



Phase I $T_1 < T < T_f$	Phase II $T_2 < T < T_1$	Phase III $T_3 < T < T_2$	Phase IV $T < T_3$
Groupe spatial F_{m3m} ; $Z = 4$; $a = 10.10 \text{ \AA}$.	Groupe spatial moyen P_{mcn} ; $Z = 4$ $a = 10.122$ $b = 6.895$ $c = 13.625$ } ambiante	$a = 10.131$ $b = 6.862$ $c = 13.131$ } $T=250K$?
Caractère 1er ordre à T_1	Caractère 2ème ordre à T_2 - 2 positions d'équilibre discer- nables	Caractère à T_3 ? désordre à une seule position	



Tableau II-5.

avec $T_1 = 310.5 \text{ K}$ $T_2 = 279 \text{ K}$

$T_f = 396.5 \text{ K}$ $T_3 \simeq 170 \text{ K}$ (Raman)

D - DISCUSSION SUR LES TRANSITIONS STRUCTURALES

Dans les matériaux qui sont le siège d'une transition de phase du second ordre, les anomalies que subissent différentes grandeurs physiques au voisinage de la température de transition, trouvent une explication qualitative et parfois quantitative dans la théorie de L.D. LANDAU [8]. Cette théorie introduit la notion du paramètre d'ordre qui permet l'analyse du changement de symétrie cristalline survenant à la transition.

Certaines transitions correspondent à de légères distorsions de l'édifice cristallin. Celles-ci peuvent provenir de petits déplacements atomiques ou moléculaires à l'intérieur de la maille (transition displacive) ou bien à la mise en ordre d'atomes ou de molécules parmi un ensemble de positions équivalentes (transition ordre-désordre). Dans ces cas, il existe d'importants liens de symétrie entre les deux phases.

Dans le cas d'une transition ordre-désordre, pour déterminer les probabilités des différentes positions des atomes dans le cristal, Landau [9] considère la variation à la transition, de la fonction densité des atomes $\rho(\vec{r})$. Cette quantité doit être invariante pour toutes les opérations de symétrie du groupe spatial du cristal. Soit $\rho_0(\vec{r})$ la fonction densité dans la phase de haute symétrie. La fonction densité dans la phase de basse symétrie peut s'écrire

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r})$$

$\Delta\rho(\vec{r})$ correspond à la variation de la fonction densité quand on passe dans la phase basse température.

Pour que la transition puisse se faire d'une manière continue, ceci impose au groupe de symétrie de la structure la moins symétrique d'être un sous-groupe de celui de la structure la plus symétrique. Connaissant donc le groupe de la phase de haute symétrie, on peut prévoir les groupes possibles de la phase de basse symétrie.

Si le nombre d'atomes ou de molécules dans la maille élémentaire est identique dans les deux phases (cas du Bromoadamantane), la transition est appelée transition "ferro-distorsive".

Landau introduit la notion du paramètre d'ordre η , grandeur nulle dans la phase haute température et non nulle dans la phase basse température. Dans les systèmes ordre - désordre comme le bromadamantane, on peut prendre $\eta = \rho_+ - \rho_-$ où ρ_+ , ρ_- sont les densités de probabilité par unité de volume de trouver une molécule dans un puits de potentiel ou dans l'autre. Si le paramètre d'ordre est continu au point de transition, celle-ci est du second ordre.

Pour étudier la variation du paramètre d'ordre η au voisinage de la transition, Landau a supposé que l'énergie libre du cristal F pouvait se développer de la manière suivante :

$$F(T, P, \eta) = F_0(T, P, 0) + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots$$

On peut remarquer que le terme du premier ordre en η est nul à cause de la condition $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$. La stabilité de la phase caractérisée par $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0$, impose que le coefficient A est positif dans la phase haute température. Dans la phase basse température, l'état stable pour $\eta \neq 0$ correspond à A négatif. Une expression répondant à ces conditions est $A = a(T - T_c)$ ou $a > 0$. De plus, pour que la transition soit continue, il faut que $B = 0$ et $C \geq 0$. Dans ces conditions, le développement de l'énergie libre s'écrit comme :

$$F(T, \eta) = F_0 + a(T - T_c) \eta^2 + C\eta^4$$

$$\text{A l'équilibre } \frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a(T - T_c) \eta + 4C\eta^3 = 0$$

$$T > T_c \Rightarrow \eta = 0$$

$$T < T_c \Rightarrow \text{les valeurs correspondant au minimum de } F \text{ sont :}$$

$$\eta^2 = \frac{a}{2C} (T_c - T).$$

C étant considéré comme constant au voisinage de $T = T_c$. La courbe F en fonction du paramètre d'ordre est représentée figure II-7.a. En II-7.b, on donne la variation du paramètre d'ordre dans la phase basse température qui devient nul à la température de transition T_c .

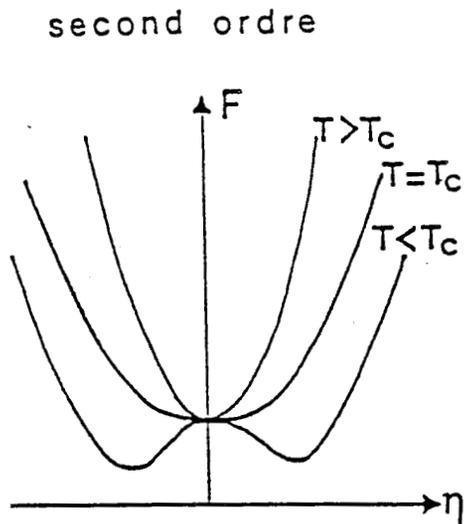


Figure II-7.a. Comportement de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre en fonction de la température ($B = 0$ $C > 0$).

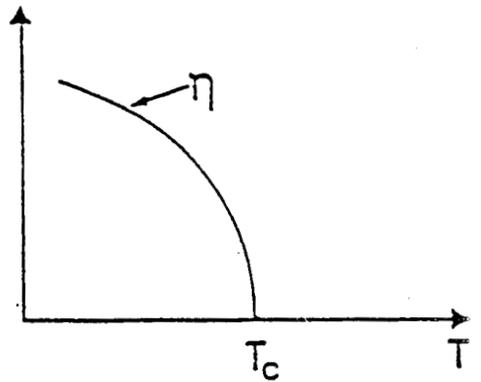


Figure II-7.b. Variation du paramètre d'ordre en fonction de la température (second ordre).

Si B est nul et C négatif, pour obtenir les positions d'équilibre stables du cristal, il faut tenir compte du terme d'ordre 6 dans le développement de F .

$$F = F_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^4 + E\eta^6$$

La transition se produit dans ce cas à une température T_F supérieure à T_c . Il se produit un saut du paramètre d'ordre à la transition. Elle est du premier ordre (fig. II-8).

premier ordre

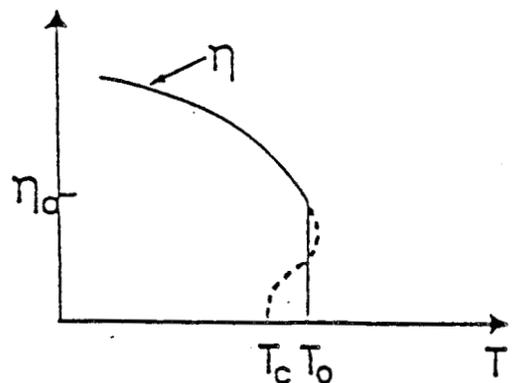
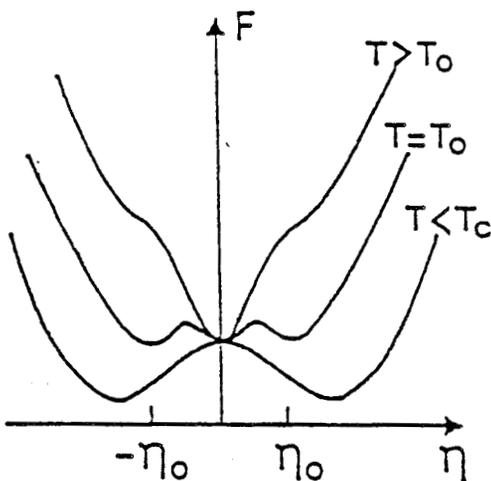


Figure II-8. Energie libre en fonction du paramètre d'ordre, en fonction de la température ($B = 0$ $C < 0$ $E > 0$).

Du point de vue de la dynamique, il apparait des fluctuations importantes à l'approche de transition qui se manifestent par l'existence d'un certain nombre de phénomènes prétransitionnels, qui dépend des mécanismes microscopiques.

Pour le mécanisme de transition de phase ordre-désordre, la molécule oscille dans l'un ou l'autre de deux puits de potentiel séparés par une barrière de potentiel ΔE qui est nettement supérieure à l'énergie thermique $\frac{1}{2} kT$ (fig. II-9).

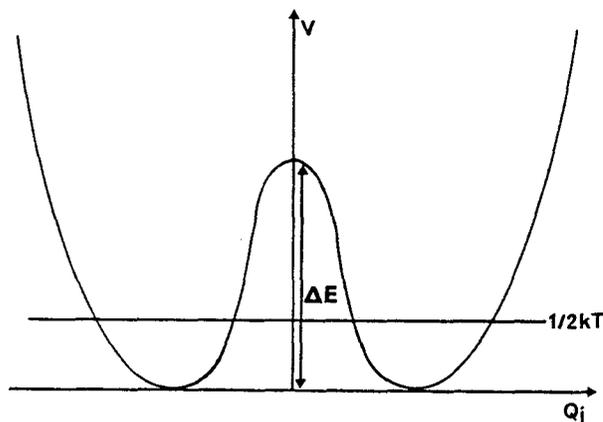


Figure II-9). Représentation schématique du potentiel d'un atome ou d'une molécule dans le cas d'un mécanisme ordre - désordre.

Chaque molécule saute d'un puits à l'autre. Entre deux sauts, la particule oscille dans un des deux puits et les molécules du cristal sont réparties de façon équiprobable entre ces deux puits dans la phase haute température. A l'approche de la transition, il peut apparaître de petits domaines qui peuvent être anisotropes.

Les fluctuations importantes au voisinage de la transition ($\langle \eta^2 \rangle \sim \langle \eta \rangle^2$) sont prises en compte par la théorie de Landau. Celle-ci est généralement suffisante pour l'étude des transitions structurales.

Application au Bromoadamantane.

Quand on compare les phases haute et basse température, on s'aperçoit que les raies du type $h\ 0\ 0$ avec $h = 2n + 1$ disparaissaient dans la phase haute température. Nous avons, en particulier, étudié l'intensité de la raie 700 en fonction de la température et on obtient la courbe figure II-10. Sur cette courbe nous avons déterminé la température de transition par intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des températures et on trouve $T_c = 281.2$ K. On constate qu'il subsiste des effets prétransitionnels à $T > T_c$. Nous avons ensuite fitté les données expérimentales par une loi du type $(T_c - T)^{2\beta}$ et on obtient $2\beta = 0.66$ (figure II-11). Nous sommes donc en présence d'un comportement critique du système. Le coefficient $\beta = 1/3$ nous fait penser à un système d'Ising à trois dimensions ce qui est conforme à une transition du second ordre. Cependant au-dessus de la transition T_c , on observe nettement des phénomènes prétransitionnels (genre nucléation) ce qui est à son tour caractéristique pour les transitions de phase du premier ordre. Ces dernières se décrivent dans le cadre de la théorie de Landau par un développement de l'énergie libre jusqu'à l'ordre 6 soit :

$$F = F_0 + a(T - T_c) \eta^2 + C\eta^4 + E\eta^6$$

d'où à l'équilibre :

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 = 2a(T - T_c) + 4C\eta^2 + 6E\eta^4$$

ce qui donne comme solution :

$$\eta^2 = D \left\{ \left[1 + \alpha(T_c - T) \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

avec $D = \frac{C}{3E}$ et $\alpha = \frac{3aE}{C^2}$

Nous avons regardé la largeur de la raie de surstructure 700 en fonction de la température de façon à nous faire une idée de la taille des "domaines" figure II-10; La dimension d'un domaine est de l'ordre de 45 \AA à $T \sim 283$ K et de 113 \AA à $T \sim 280$ K dans la direction \vec{a} .

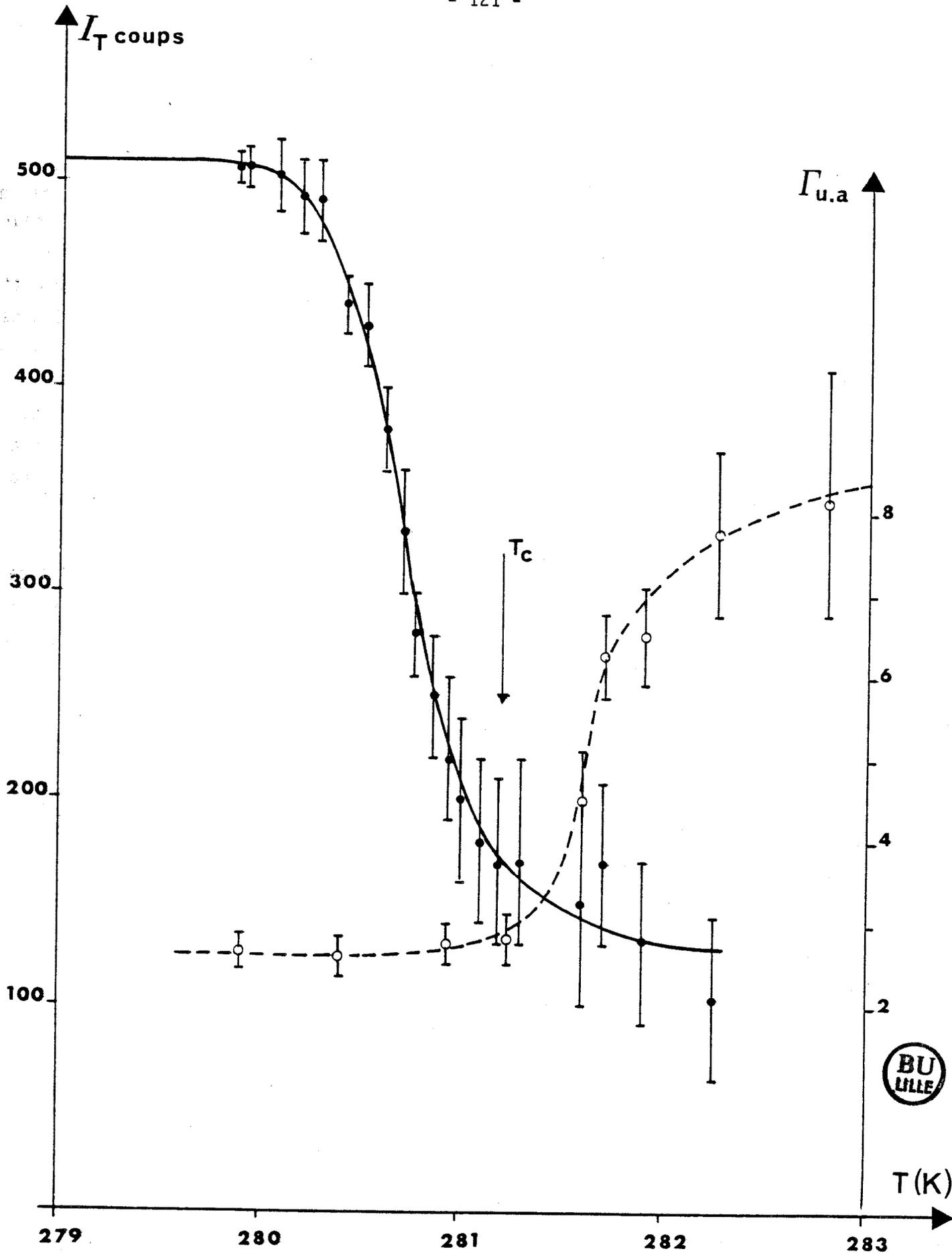


Figure II-10. Variation de l'intensité et de la largeur de la raie 700 en fonction de la température.



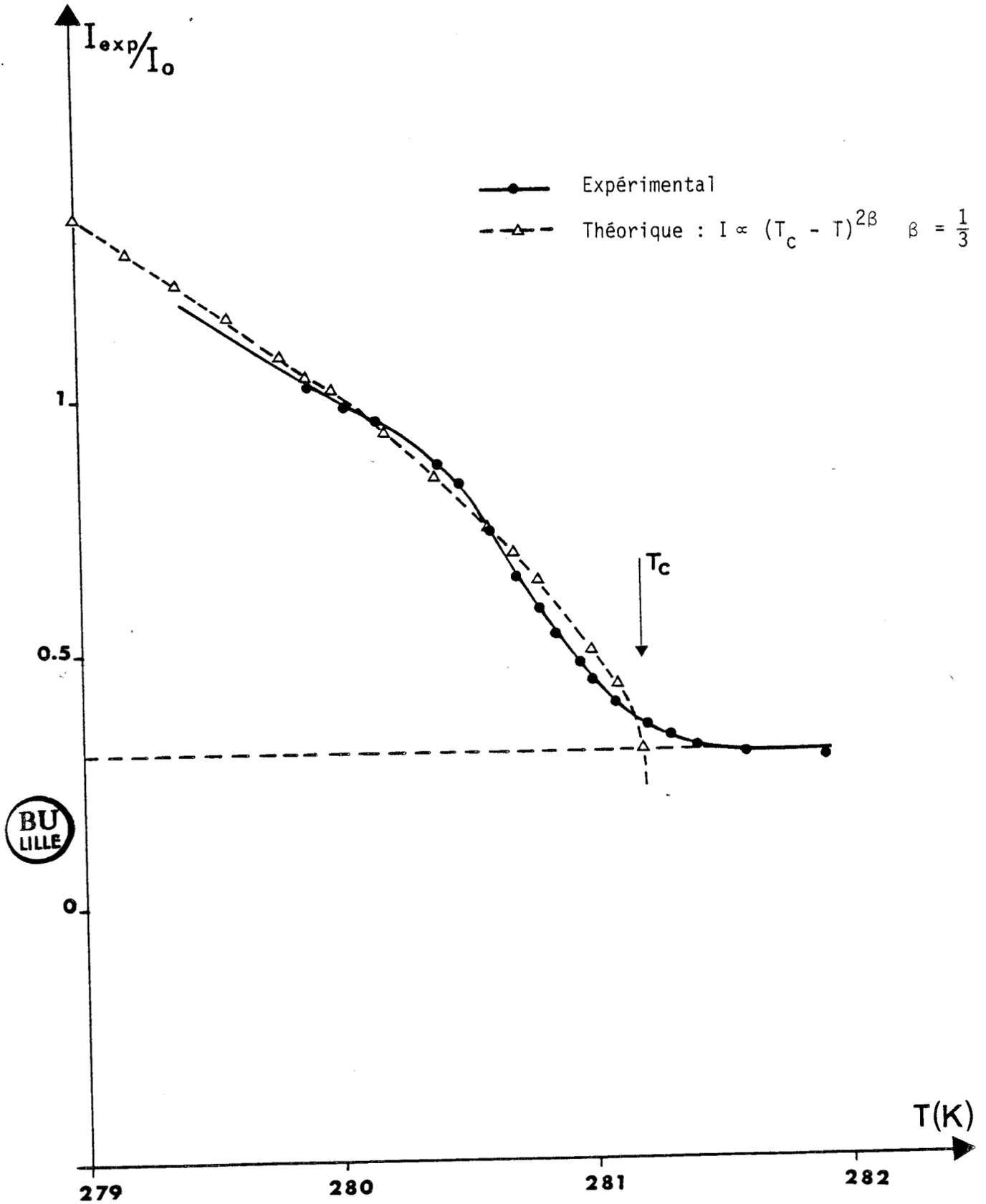


Figure II-11. Evolution de la raie 700 en fonction de la température (comportement critique).

Autres aspects expérimentaux observés dans la phase II.

La photo de la figure II-12 montre la distribution des taches de Bragg dans le plan réciproque $h\ 0\ \ell$ à température ambiante. Tout d'abord, les extinctions relatives au groupe spatial $Pm\bar{c}n$ sont respectées. Ensuite, le cliché met en évidence toute une série de raies satellites que nous ne sommes pas en mesure d'indexer. On ne sait pas l'origine de ces raies et il serait nécessaire de faire une étude supplémentaire.



B



A

Cliché de Weinsenberg du Bromoadamantane réalisé en strate zéro :

*A - distribution de taches de Bragg et raies satellites à T ambiante
(plan h o l)*

B - Loupe.

CHAPITRE III

MODES ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN DANS LES
PHASES II ET III

ANALYSE PAR THEORIE DES GROUPEs

III - ANALYSE PAR SYMÉTRIE DES MODES ACTIFS EN DIFFUSION
DANS LES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES DU BROMOAMANTANE.

Dans la théorie de diffusion Raman du premier ordre, un seul phonon est mis en jeu. Deux grandeurs physiques sont conservées au cours du processus de diffusion :

- Conservation de l'énergie : $\nu_i = \nu_d \pm \nu_J(\vec{q})$ (1)

ν_i étant la fréquence de la lumière incidente

ν_d étant la fréquence de la lumière diffusée

$\nu_J(\vec{q})$ est la fréquence du phonon J, de vecteur d'onde \vec{q} , intervenant dans la diffusion.

Le signe (+) correspond à la diffusion Stokes et le signe (-) à la diffusion antistokes.

- Conservation de l'impulsion : $\vec{k}_i = \vec{k}_d + \vec{q}$ (2)

où :

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

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

\vec{q} étant le vecteur d'onde du phonon intervenant dans le processus de diffusion.

Compte tenu des valeurs des vecteurs d'ondes des rayonnements visibles incidents et diffusés, l'application de (1) et (2) conduisent à :

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_i| \sin \frac{\theta}{2} \quad (\nu_i \neq \nu_d ; |\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_d|)$$

\vec{k}_i est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} , par conséquent, pour une diffusion de 90° , $|\vec{q}| \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. La dimension de la première zone de Brillouin étant de 10^8 cm^{-1} , on peut donc dire $\vec{q} \neq \vec{0}$.

Dans ce cas, la théorie des groupes permet de classer les vibrations en fonction des différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel

isomorphe au groupe facteur $F_{\vec{q}} = 0$ par application de la formule :

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

$n^{(i)}$ est le nombre de fois qu'une représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ est contenue dans la représentation Γ .

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	
Ag	1	1	1	1	Rz
Bg	1	-1	1	-1	Rx, Ry
Au	1	1	-1	-1	Tz
Bu	1	-1	-1	1	Tx, Ty

Tableau III-1

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	
W_R	4	0	0	0	
$2 \cos \theta$	2	-2	-2	2	
$\chi_R^t(R)$	12	0	0	0	
$\chi_R^r(R)$	12	0	0	0	
$\chi_R^a(R)$	3	-1	-3	1	

Tableau III-2

On dénombre les vibrations externes du cristal par rapport aux représentations irréductibles du groupe ponctuel.

g : ordre du groupe ponctuel $F_{\vec{q}} = 0$

R : opération du groupe ponctuel

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

$\chi(R)$: caractère associé à l'opération R du groupe moléculaire dans la représentation Γ .

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

$$- \chi_R^t = W_R (\pm 1 + 2 \cos \theta)$$

$$- \chi_R^r = W_R (1 \pm 2 \cos \theta)$$

dans lesquelles W_R est le nombre de positions J dans une maille primitive quelconque qui restent des positions J sous l'effet de l'opération $(R, \vec{\tau}_R)$.

III-1. DÉNOMBREMENT ET SYMÉTRIE DES VIBRATIONS.

III-1.a. Phase III - modes de réseaux.

La phase III de groupe spatial $P2_{1/c}$ possède quatre molécules par maille élémentaire. Les opérations de symétrie de ce groupe sont : $(E/0)$; $(\sigma_y/0 \ b/2 \ c/2)$; $(I/0)$; $(c_2^y / 0 \ b/2 \ c/2)$. Seule l'identité laisse invariant les quatre molécules de la maille. Le groupe ponctuel isomorphe au groupe spatial $P2_{1/c}$ étant C_{2h} dont la table de caractère est donnée par le tableau III-1.

Par application de l'expression III-1 et des tableaux III-1, III-2, on dénombre :

- modes de translation : $3 A_g + 3 B_g + 2 A_u + 1 B_u$
(de fréquence non nulle)

- modes de rotation : $3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$

Soit au total : $6 A_g + 6 B_g + 5 A_u + 4 B_u$ modes de fréquences non nulles. D'après les règles de sélection de diffusion Raman, seuls les modes A_g et B_g sont actifs.

En centre de zone, pour la technique de l'opérateur projection, considérons les vecteurs linéairement indépendants adaptés à la symétrie. Pour cela, appelons molécule 1 celle de coordonnées :

$$\begin{aligned} & \boxed{G(X) ; G(Y) ; G(Z)} \quad , \quad \boxed{\bar{G}(X) ; \bar{G}(Y) ; \bar{G}(Z)} \quad \text{la molécule 2} \\ & \boxed{\bar{G}(X) ; \frac{1}{2} + G(Y) ; \frac{1}{2} - G(Z)} \quad \text{la molécule 3 et enfin} \\ & \boxed{G(X) ; \frac{1}{2} - G(Y) ; \frac{1}{2} + G(Z)} \quad \text{la molécule 4.} \end{aligned}$$

Par application des différentes opérations $(R, \vec{\tau})$ du groupe spatial $P2_{1/c}$, il est relativement facile de voir comment se transforment les molécules les unes en les autres (tableau III-3).

opérations de symétrie	E	σ_h	C_2	I
Indices				
1	1	2	3	4
2	2	1	4	3
3	3	4	1	2
4	4	3	2	1

Tableau III-3

On peut procéder à la construction de la série de matrices $T(\Gamma) = T(\Gamma, R)$ où R appartient à $F_{\vec{q}}$, groupe ponctuel de vecteur d'onde. Ces matrices de dimensions (24×24) vont présenter un bloc $(12 \times 12)_{tt}$ et $(12 \times 12)_{rr}$ ($t = \text{translation}$, $r = \text{rotation}$). Chaque élément de ces matrices sera de la forme :

$$T_{ij, \alpha\beta}^{ij, \alpha\beta}(R) = \delta_{ij} R_{\alpha\beta} C^i(R) \quad \text{III-2}$$

les indices i, j représentent t, r

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

Ces matrices $T(\Gamma, R)$ sont représentées (tableau III-4) dans l'annexe B.

Les représentations irréductibles de $F(\Gamma) = C_{2h}$ actives en diffusion Raman sont toutes de dimension 1 (tableau III-5).

C_{2h}	E	C_2	σ_h	I
$\Gamma_1 = A_g$	1	1	1	1
$\Gamma_2 = B_g$	1	-1	1	-1

Tableau III-5

On procède alors à la construction des matrices $P(\Gamma)$ par application de la formule :

$$P(\Gamma) = \sum_{R \in F(\Gamma)} \chi^*(\Gamma, R) T(\Gamma, R) \quad \text{III-3}$$

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

Les différentes matrices $P(\Gamma)$ sont représentées dans l'annexe B. Chaque molécule j sera caractérisée par six degrés de liberté (trois de translation et trois de rotation). Son déplacement infinitésimal sera désigné par un vecteur de dimension six, par rapport à sa position d'équilibre.

Par application du projecteur $P(\Gamma)$ sur les vecteurs de base, on obtient ces vecteurs qui rendent compte des mouvements des différentes molécules dans

la maille. Les projecteurs et les vecteurs de symétrie correspondant aux différentes représentations irréductibles sont donnés en Annexe B.

III-1.b. Modes internes

Comme la maille élémentaire contient 4 molécules et que chaque molécule possède 26 atomes (pour les 4 molécules on a $4 \times 26 = 104$ atomes), il existe $104 \times 3 - 24 = 288$ vibrations fondamentales.

Parmi les éléments de symétrie du groupe C_{2h}^s , seule l'identité laisse invariants les 104 atomes tableau III-6.

C_{2h}^s	E	C_2^s	I	σ^g
θ_R (degré)	0	180	180	0
$2 \cos \theta_R$	2	-2	-2	2
$\pm 1+2\cos\theta_R$	3	-1	-3	1
W_R	104	0	0	0
$\chi(R)$	312	0	0	0

Tableau III-6

Par application de l'expression III-1 et en utilisant le tableau III-6, on dénombre pour les modes internes :

- 72 modes de type A_g
- 72 modes de type B_g
- 72 modes de type A_u
- 72 modes de type B_u

III-1.c. Phase II : modes de réseaux.

La phase orthorhombique du groupe spatial Pmcn possède également 4 molécules par maille. Les opérations de symétrie de ce groupe sont :

$$(E/0) ; (\sigma_x / \frac{a}{2} \ 0 \ 0) ; (\sigma_y / 0 \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2}) ; (\sigma_z / \frac{a}{2} \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2}) ; (C_2^x / \frac{a}{2} \ 0 \ 0) ;$$

$$(C_2^y / 0 \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2}) ; (C_2^z / \frac{a}{2} \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2}) ; (I/0)$$

Le groupe facteur isomorphe au groupe ponctuel D_{2h} dont l'ordre $g = 8$. a pour éléments :

- l'identité
- 3 axes binaires hélicoïdaux perpendiculaires entre eux
- un centre de symétrie
- trois plans avec glissement.

Utilisant la table de caractère du groupe D_{2h} (tableau III-7) et la formule III-1 ainsi que le tableau III-8 on dénombre au total :

$3 A_g + 3 B_{1g} + 3 B_{2g} + 3 B_{3g} + 3 A_u + 3 B_{1u} + 3 B_{2u} + 3 B_{3u}$ dont seuls les modes de types A_g, B_{1g}, B_{2g} et B_{3g} sont visibles en Raman.

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

Tableau III-7. Table des caractères

R	E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X	I	σ_z	σ_y	σ_x
Θ_R degré	0	180	180	180	180	0	0	0
$2 \cos \Theta_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2
$\chi_a(R) = \pm 1 + 2 \cos \Theta_R$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
W_R	4	0	0	0	0	0	0	0
$\chi_T(R) = W_R(\pm 1 + 2 \cos \Theta_R)$	12	0	0	0	0	0	0	0
$\chi_r(R) = W_R(1 \pm 2 \cos \Theta_R)$	12	0	0	0	0	0	0	0

Tableau III-8.

En centre de zone Γ , et par la technique de l'opérateur projection, on considère les vecteurs adaptés à la symétrie. Appelons molécule 1 celle de coordonnées $[G(X) ; G(Y) ; G(Z)]$. Les molécules 2, 3 et 4 se déduisent de 1 par les opérations de symétrie du groupe D_{2h}^{16} .

Le tableau III-9 permet de voir comment on passe d'une molécule à une autre par les opérations de symétrie.

opérations de symétrie / Indices	E	U_x	U_y	U_z	I	σ_x	σ_y	σ_z
1	1	4	3	2	4	1	2	3
2	2	3	4	1	3	2	1	4
3	3	2	1	4	2	3	4	1
4	4	1	2	3	1	4	3	2

Tableau III-9.

Dans ce tableau

$$U_x = (C_2^X / \frac{a}{2} \ 0 \ 0)$$

$$U_y = (C_2^Y / 0 \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2})$$

$$U_z = (C_2^Z / \frac{a}{2} \ \frac{b}{2} \ \frac{c}{2})$$

De la même façon que dans la phase monoclinique, on procède à la construction de la série de matrices $T(\Gamma) = T(\Gamma, R)$ en appliquant la formule III-2. On définit ensuite les différentes formes des vecteurs propres (voir Annexe B).

Les représentations irréductibles de $F(\Gamma) = D_{2h}$ actives en diffusion Raman sont toutes de dimension 1 (tableau III-10).

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

Tableau III-10.

On construit également par application de la formule III-6 la série de matrices $P(\Gamma)$ (voir annexe B).

III-1.d. Modes internes.

La maille élémentaire du Bromadamantane dans sa phase semi-ordonnée contient 4 molécules par maille, donc 104 atomes et il existe 288 vibrations fondamentales. L'identité laisse invariants les 104 atomes de la maille. Sur les plans $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$, il existe 8 atomes invariants. Le dénombrement des modes, par application de la formule III-1 et du tableau III-11 donne :

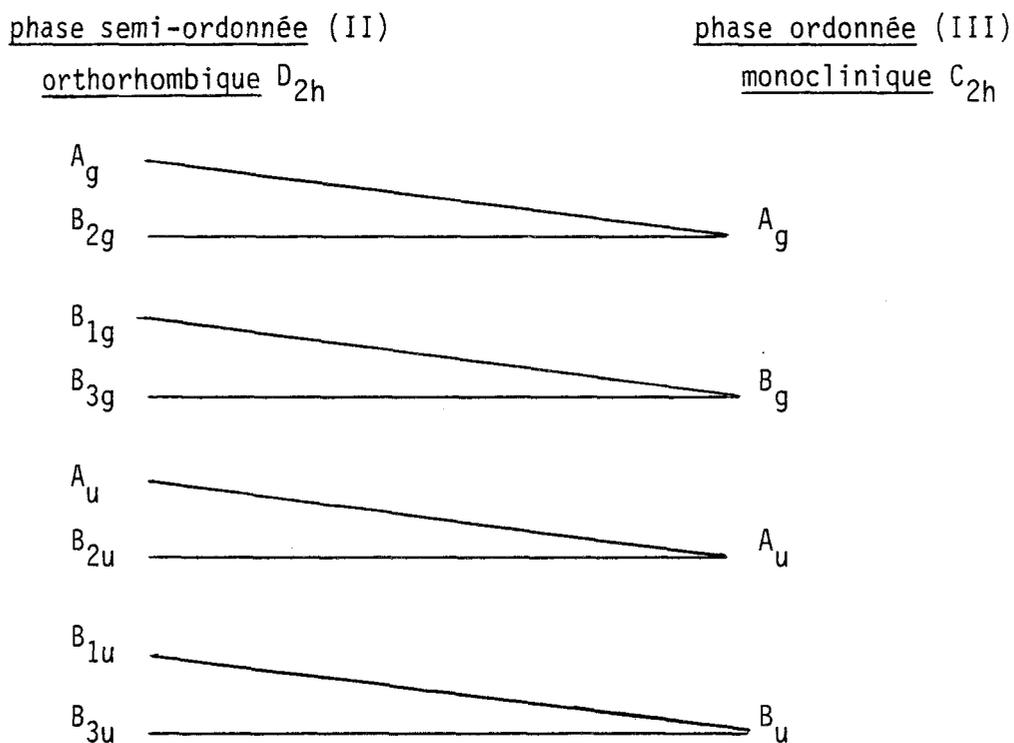
- 37 modes A_g
- 35 modes B_{1g}
- 35 modes B_{2g}
- 37 modes B_{3g}
- 35 modes A_u
- 37 modes B_{1u}
- 37 modes B_{2u}
- 35 modes B_{3u}

R	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x
Θ_R degré	0	180	180	180	180	0	0	0
$2 \cos \Theta_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2
$\pm 1 + 2 \cos \Theta_R$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
W_R	104	0	0	0	0	0	0	8
$\chi(R)$	312	0	0	0	0	0	0	8

Tableau III-11.

III-1.2. COMPATIBILITE ENTRE LES MODES A TRAVERS LES PHASES.

Le groupe ponctuel isomorphe au groupe spatial C_{2h} de la phase monoclinique est un sous groupe du groupe isomorphe au groupe spatial de la phase orthorhombique D_{2h} . Une relation de compatibilité entre les vibrations de ces deux phases peut être obtenue à $\vec{q} = \vec{0}$, soit :



III-1.3. REGLE DE SELECTION POUR LA DIFFUSION RAMAN.

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

Dans sa phase semi-ordonnée (II) le cristal de Bromoadamantane possède la symétrie D_{2h}^{16} . Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à cette symétrie sont (Poulet, Mathieu, 1970) [10] :

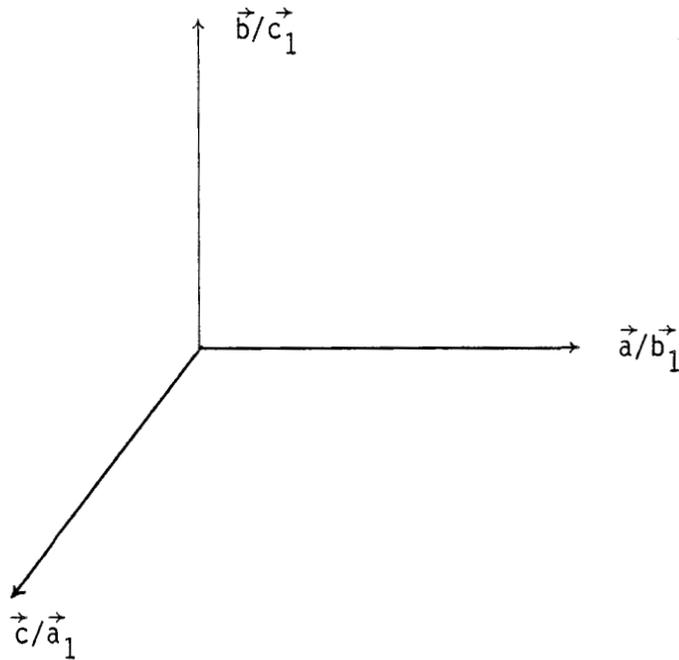
$$\begin{aligned} \bar{\bar{\epsilon}}_{A_g} &= \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & b & . \\ . & . & c \end{pmatrix} & \bar{\bar{\epsilon}}_{B_{1g}} &= \begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} \\ \bar{\bar{\epsilon}}_{B_{2g}} &= \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{pmatrix} & \bar{\bar{\epsilon}}_{B_{3g}} &= \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & f \\ . & f & . \end{pmatrix} \end{aligned}$$

avec $oz // C_2^z$; $ox // \sigma_y$

Ce sont les 4 tenseurs correspondant au groupe spatial P_{nma} . Comme la structure est indexée dans le groupe spatial P_{mcn} , appelons $\bar{\bar{\epsilon}}_i$ les tenseurs de polarisabilité correspondant dans ce groupe. La correspondance entre P_{nma} et P_{mcn} est la suivante :

<u>P_{nma}</u>	→	<u>P_{mcn}</u>
(E/O)	→	(E/O)
$(\sigma_x / \frac{a}{2} \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$	→	$(\sigma_z / \frac{a}{2} \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$
$(\sigma_y / 0 \quad \frac{b}{2} \quad 0)$	→	$(\sigma_x / \frac{a}{2} \quad 0 \quad 0)$
$(\sigma_z / \frac{a}{2} \quad 0 \quad \frac{c}{2})$	→	$(\sigma_y / 0 \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$
$(C_2^x / \frac{a}{2} \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$	→	$(C_2^z / \frac{a}{2} \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$
$(C_2^y / 0 \quad \frac{b}{2} \quad 0)$	→	$(C_2^x / \frac{a}{2} \quad 0 \quad 0)$
$(C_2^z / \frac{a}{2} \quad 0 \quad \frac{c}{2})$	→	$(C_2^y / 0 \quad \frac{b}{2} \quad \frac{c}{2})$
(I/O)	→	(I/O)

Si $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ sont les paramètres cristallin du groupe spatial P_{nma} , appelons \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} ceux du groupe P_{mcn} , on a alors la correspondance (avec l'orientation choisie pour l'étude Raman) suivante :



On établit une relation entre les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant au groupe spatial P_{nma} à ceux de P_{mcn} par

III-4 $\epsilon^{\alpha\beta} = \bar{R}^{\alpha\alpha_1} \bar{R}^{\beta\beta_1} \bar{\epsilon}^{\alpha_1\beta_1}$ où \bar{R} est la matrice de passage des paramètres $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ aux paramètres \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} et $\alpha, \beta, \alpha_1, \beta_1 = x, y, z$.

Dans ce cas :

$$\bar{R} = \begin{matrix} & \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \\ \begin{matrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \\ \vec{c}_1 \end{matrix} & \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix} \end{matrix}$$

D'où pour les polarisations respectives HH, VH, HV et VV on a :

$$\sum_{\alpha_1\beta_1} R^{\alpha\alpha_1} R^{\beta\beta_1} \epsilon^{\alpha_1\beta_1} = R^{\alpha x} R^{\beta y} \epsilon^{xy} = \epsilon^{xz} (= \epsilon^{zx}) \Rightarrow \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} = \bar{\epsilon}_{B_{1g}}$$

$$\sum_{\alpha_1\beta_1} R^{\alpha\alpha_1} R^{\beta\beta_1} \epsilon^{\alpha_1\beta_1} = R^{\alpha x} R^{\beta z} \epsilon^{xz} = \epsilon^{zy} (= \epsilon^{yz}) \Rightarrow \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ \cdot & e & \cdot \end{pmatrix} = \bar{\epsilon}_{B_{2g}}$$

$$\sum_{\alpha_1 \beta_1} R^{\alpha\alpha_1} R^{\beta\beta_1} \epsilon^{\alpha_1 \beta_1} = R^{\alpha Y} R^{\beta Z} \epsilon^{YZ} = \epsilon^{XY} (= \epsilon^{YX}) \Rightarrow \begin{pmatrix} \cdot & f & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} = \bar{\epsilon}_{B_{3g}}$$

$$\text{et } \left. \begin{aligned} \sum_{\alpha_1 \beta_1} R^{\alpha\alpha_1} R^{\beta\beta_1} \epsilon^{\alpha_1 \beta_1} &= R^{\alpha X} R^{\beta X} \epsilon^{XX} = \epsilon^{ZZ} \\ &= R^{\alpha Y} R^{\beta Y} \epsilon^{YY} = \epsilon^{XX} \\ &= R^{\alpha Z} R^{\beta Z} \epsilon^{ZZ} = \epsilon^{YY} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{pmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix} = \bar{\epsilon}_{A_g}$$

Ainsi les nouveaux tenseurs de polarisabilité Raman correspondant au groupe spatial P_{mcn} sont :

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_{A_g} &= \begin{pmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix} & \bar{\epsilon}_{B_{1g}} &= \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \\ \bar{\epsilon}_{B_{2g}} &= \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ \cdot & e & \cdot \end{pmatrix} & \bar{\epsilon}_{B_{3g}} &= \begin{pmatrix} \cdot & f & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \end{aligned}$$

A partir de ces tenseurs, on peut calculer, à l'aide de l'expression habituelle (Born 1962) [11] :

$$\text{III-5} \quad I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) E_\beta E_\delta^*$$

où n_i est la $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur unitaire repérant la direction de polarisation de la lumière diffusée et E_i la $i^{\text{ème}}$ composante du champ électrique incident, les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés (fig. III-1).

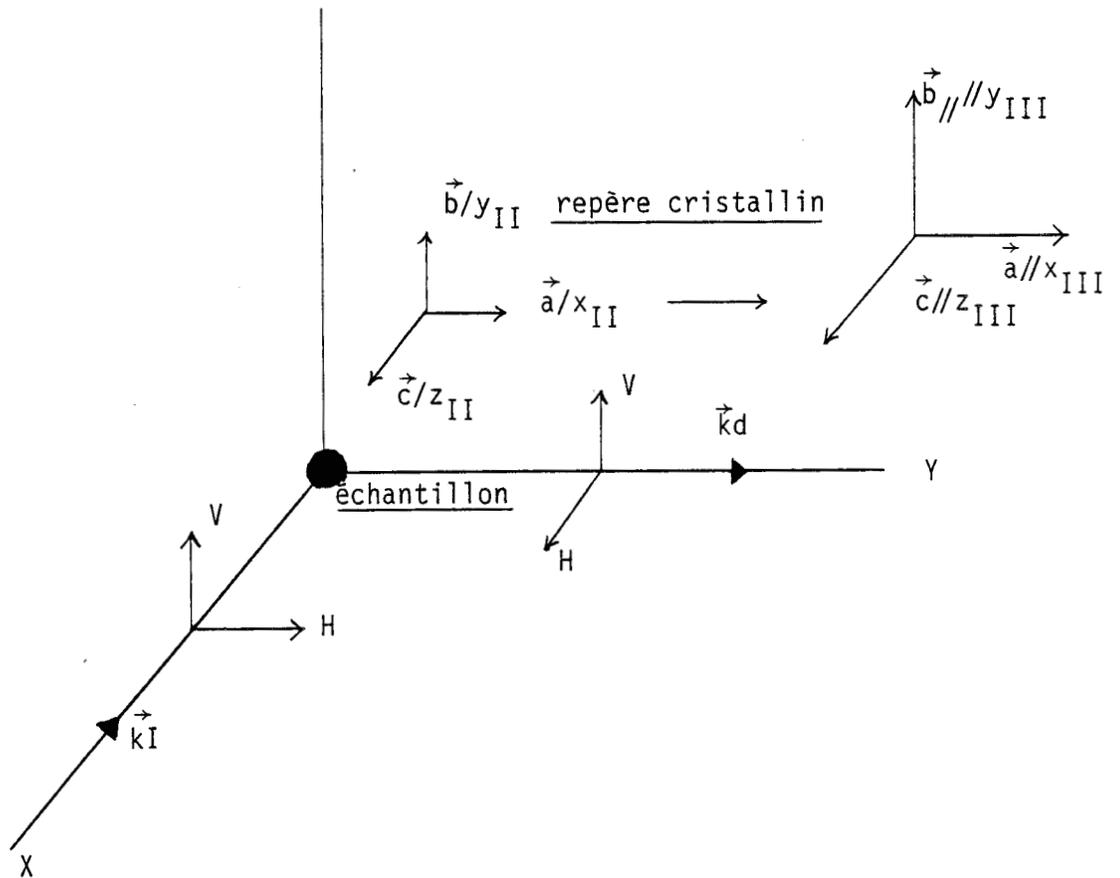


Fig. III-1. Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

Vu l'orientation choisie ci-dessus, nous avons accès aux spectres suivants :

Notation de Porto	Polarisation	Symétrie	Intensité
$c(bb)a; z_{II}(yy)x_{II}$	VV	A_g	c^2
$c(bc)a; z_{II}(yz)x_{II}$	VH	B_{2g}	e^2
$c(ab)a; z_{II}(xy)x_{II}$	HV	B_{3g}	f^2
$c(ac)a; z_{II}(xz)x_{II}$	HH	B_{1g}	d^2

Dans la phase monoclinique ($P2_{1/c}$), le cristal du Bromoadamantane possède la symétrie C_{2h} . Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à cette symétrie sont (Poulet, Mathieu, 1970)

$$\bar{\epsilon}_{Ag} = \begin{pmatrix} a & . & d \\ . & b & . \\ d & . & c \end{pmatrix} \quad \bar{\epsilon}_{Bg} = \begin{pmatrix} . & e & . \\ e & . & f \\ . & f & . \end{pmatrix}$$

avec $oy//C_2$.

Signalons que le passage phase orthorhombique-phase monoclinique se fait par perte de deux axes d'ordre 2, le 3ème étant conservé et il est suivant le paramètre de maille b . Nous avons conservé l'orientation décrite précédemment fig. III-1 tout le long de nos manipulations.

D'après la fonction de diffusion Raman (formule III-5), nous avons accès aux spectres suivants :

Notation de Porto	Polarisation	Symétrie des spectres	Intensité
$z_{III}(yy) x_{III}$	VV	A_g	b^2
$z_{III}(yz) x_{III}$	VH	B_g	f^2
$z_{III}(xy) x_{III}$	HV	B_g	e^2
$z_{III}(xz) x_{III}$	HH	A_g	d^2



CHAPITRE IV

BROMOADAMANTANE : NOUVELLE TRANSITION DE PHASE -
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV - MISE EN ÉVIDENCE DE LA PHASE IV.

On se contente dans ce chapitre de donner les preuves expérimentales de l'existence d'une phase IV à $T = 180\text{K}$ environ. Diverses techniques ont été utilisées au laboratoire pour mettre en évidence l'existence de cette phase : la diffusion Raman de la lumière, l'analyse thermique différentielle et la diffraction des Rayons X.

IV-1. MISE EN EVIDENCE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE.

Nous nous sommes proposés dans un premier temps d'étudier l'évolution en fréquence et en largeur des modes en fonction de la température. Nous avons suivi l'évolution qualitative de l'ensemble des modes de réseaux et de certains modes internes. Nous avons observé vers 180K , que le rapport d'intensité de deux modes internes à $\nu_1 = 238.5 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 243.5 \text{ cm}^{-1}$ s'inversait. L'analyse des modes de réseau a confirmé ce résultat par l'apparition d'un certain nombre de modes nouveaux et peu intenses à $T = 180\text{K}$. Toutefois, la localisation de la température de transition a soulevé différents problèmes que nous allons évoquer. La figure IV-1 montre l'évolution en température des deux modes internes (ν_1, ν_2) lors d'une remontée progressive de la température. On ne marque pas de changement dans l'allure de ces deux modes. La même constatation se reproduit ici en descendant progressivement en température (figure IV-2).

Une descente brutale en température fait apparaître la transition à T_{IV} comprise entre 165K et 180K . Ceci est manifestement prouvé par le changement survenu à une température comprise entre 191K et 166K (figure IV-3).

IV-2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Celle-ci a été entreprise par nos collègues [12] afin de confirmer ce résultat important. Elle révèle que la transition est probablement du second ordre, très peu enthalpique et très étalée. Sur la figure IV-4, nous présentons le résultat de l'analyse [12]. On constate que la transition commence à environ 150K pour terminer à 180K (30°C environ). Comparée à la transition à 279K qui est du second ordre, on peut penser en effet qu'elle est difficilement observable et localisable. Pour la faire apparaître sur la figure IV-4,

mode Bg

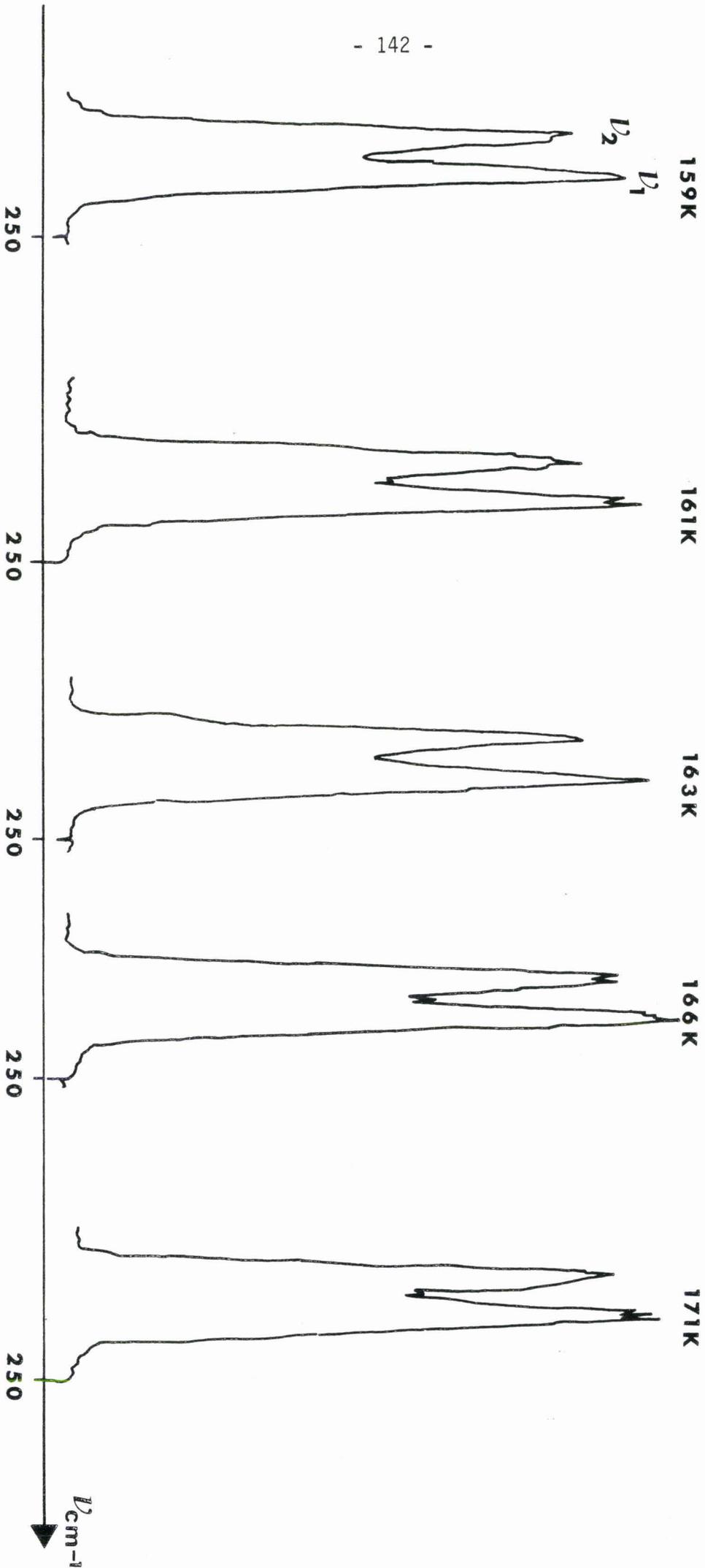


Figure IV-1. Evolution avec la température de deux modes internes (ν_1 , ν_2) : Remontée progressive.



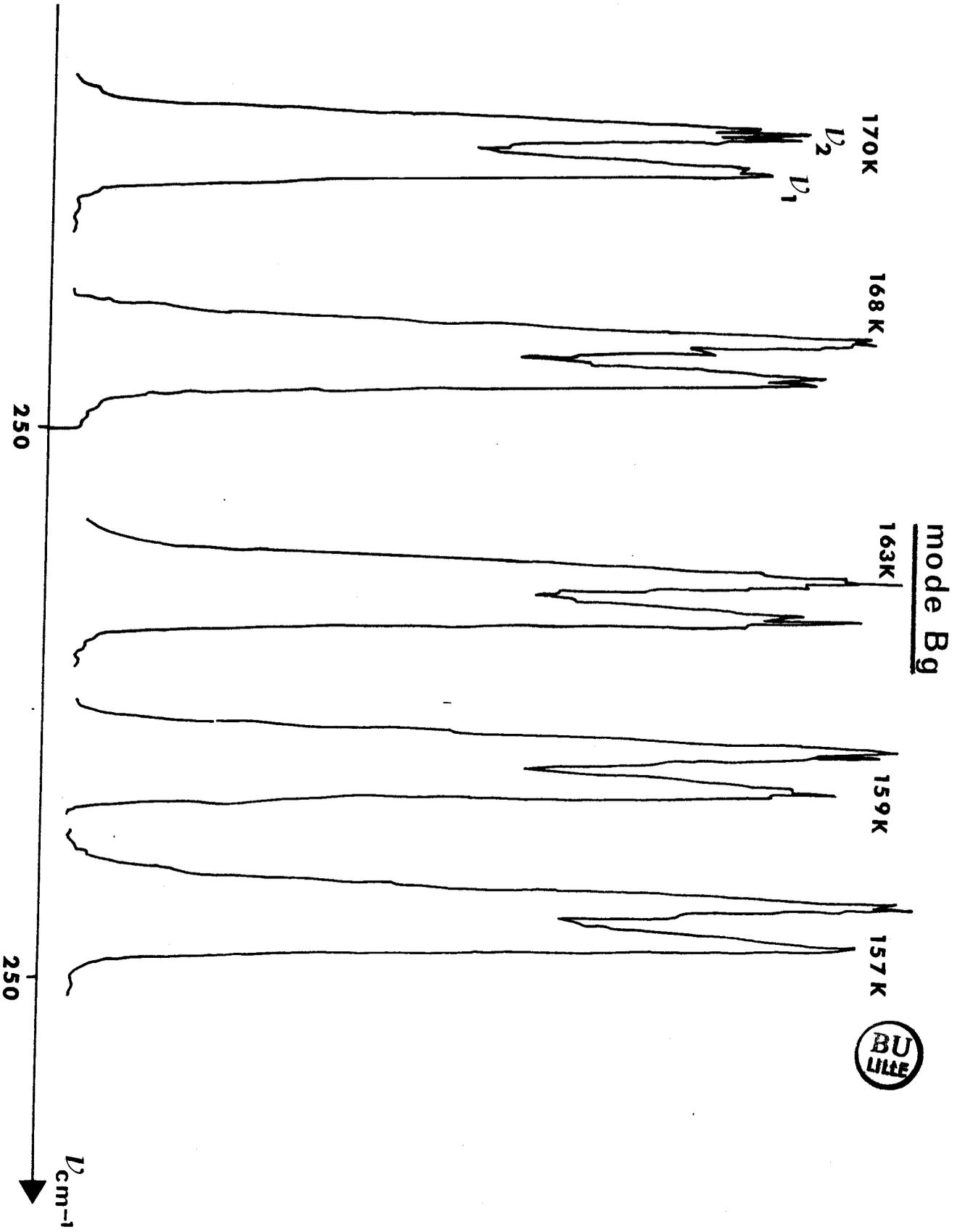


Figure IV-2. Evolution avec la température de deux modes internes (ν_1 , ν_2) : Descente progressive.

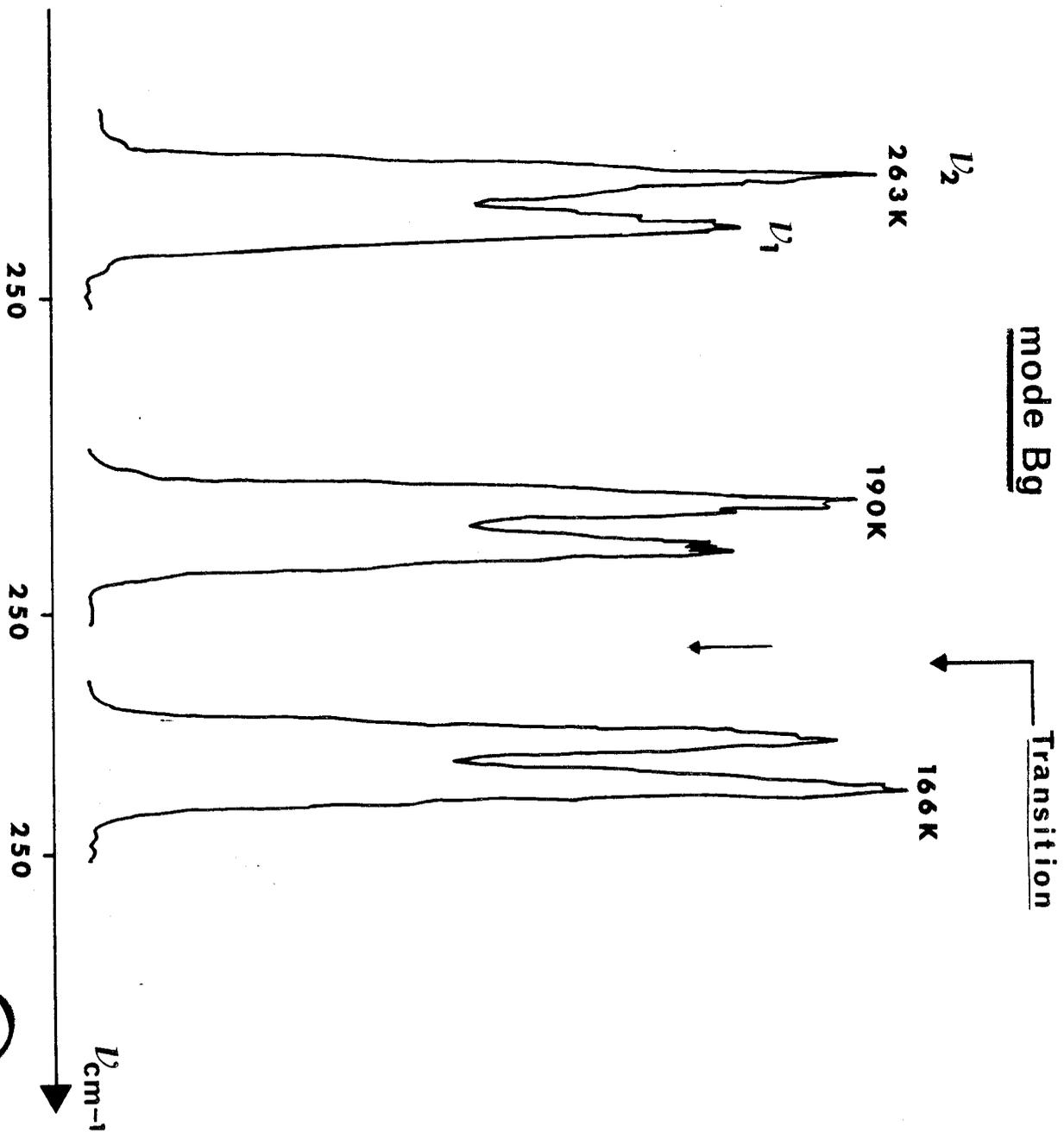


Figure IV-3. Descente brutale en température (Transition)



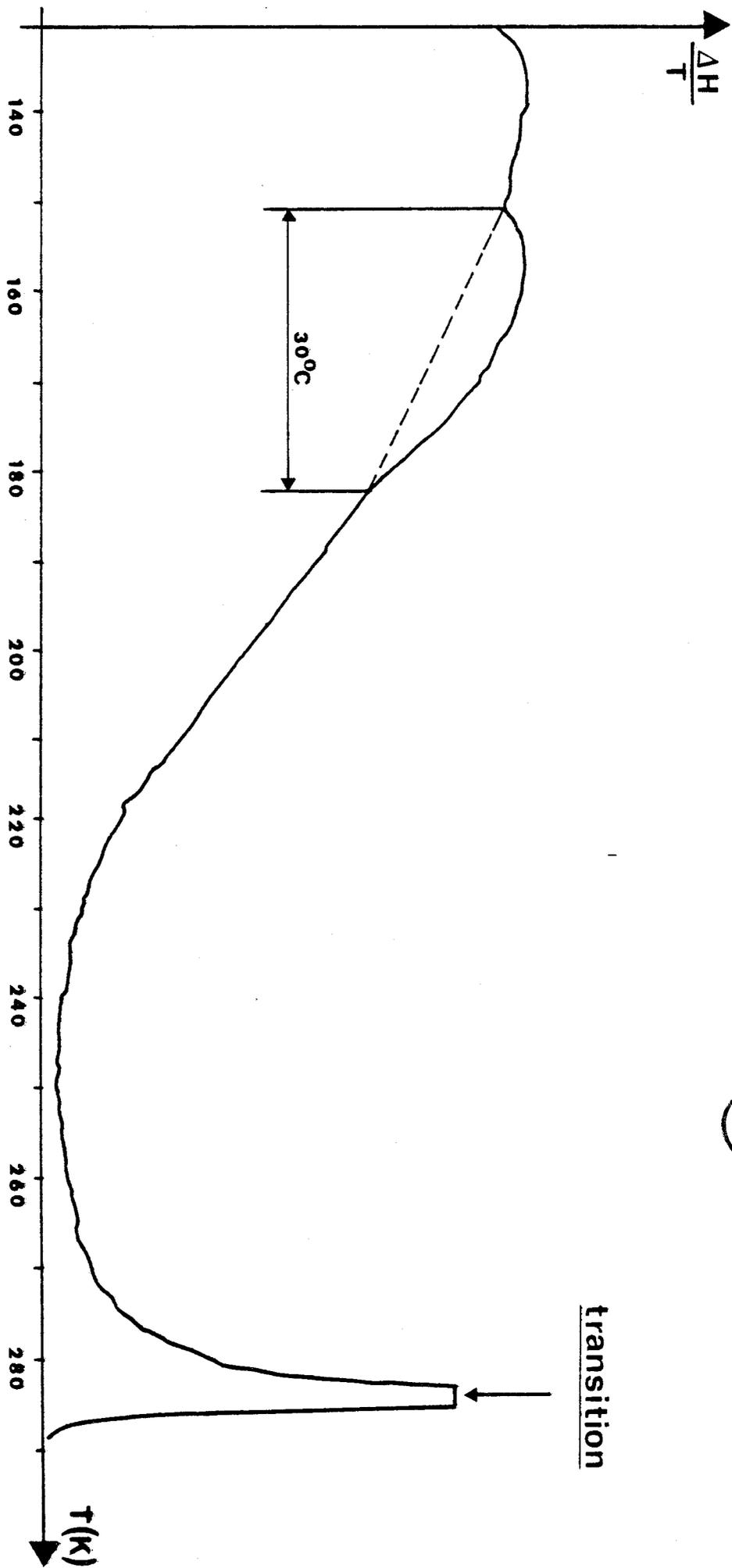


Figure IV-4. Résultat A.T.D. (phase IV).



transition

une sensibilité extrême a été utilisée (1mv/s). Du fait de cet étalement, le point de transition se situe dans un domaine de 30°C environ. Une étude calorimétrique nous semble indispensable pour mieux caractériser la température de transition.

IV-III. DIFFRACTION DES RAYONS X.

Des études de diffraction des rayons X sur le diffractomètre automatique sur plusieurs échantillons de bromoadamantane ont été réalisées au laboratoire afin de fournir quelques éléments structuraux concernant la phase IV.

Nous nous sommes attachés à observer l'évolution de certaines raies de diffraction ainsi qu'à mettre en évidence l'apparition de raies de surstructure dans la gamme de température 220K - 77K. On observe qu'à $T < 230K$, les raies de diffraction se "splittent" ce qui nous amène à penser que le cristal casse où il y a formation des domaines. Les figures IV-5, IV-6, représentent l'évolution de la raie $2 \bar{1} \bar{3}$ en fonction de la température. Le franchissement de la phase IV se traduit par un éclatement de cette raie en trois pics. On remarque de plus l'apparition de raies de surstructures en des noeuds $(0, \frac{1}{2}, 1)$; $(0, \frac{1}{2}, 2)$; $(0, \frac{1}{2}, 3)$ etc... qui montrent un doublement de la maille. La figure IV-7 montre la raie de surstructure $(0, \frac{1}{2}, 1)$ à $T = 88K$.

Ces différents résultats mettent en évidence l'existence de la phase IV. Dans cette phase, tous les mouvements réorientationnels semblent être bloqués. La structure cristallographique de cette phase reste une question non résolue.

On peut penser à priori que le passage vers la phase IV peut correspondre à un fort ralentissement ou un blocage complet de la rotation uniaxiale moléculaire d'ordre 3 autour de l'axe C - Br. Cette hypothèse est en accord avec les mesures du second moment M_2 établi en R.M.N. [13] qui varie de $5G^2$ à $23G^2$ de 185K à 115K (figure II-1, chapitre I). Pour $T < 185K$, la rotation uniaxiale est de fréquence élevée ; alors qu'à $T < 115K$, la fréquence est inférieure à 10 KHz.

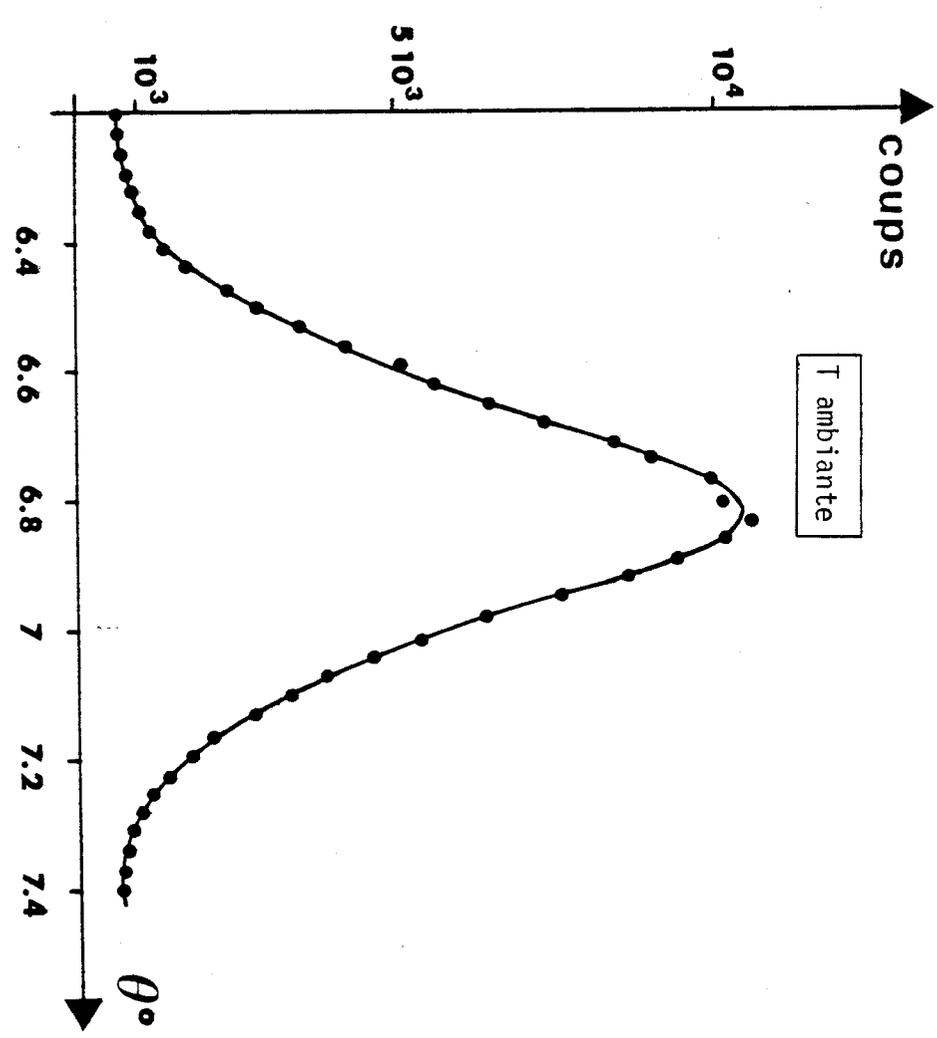
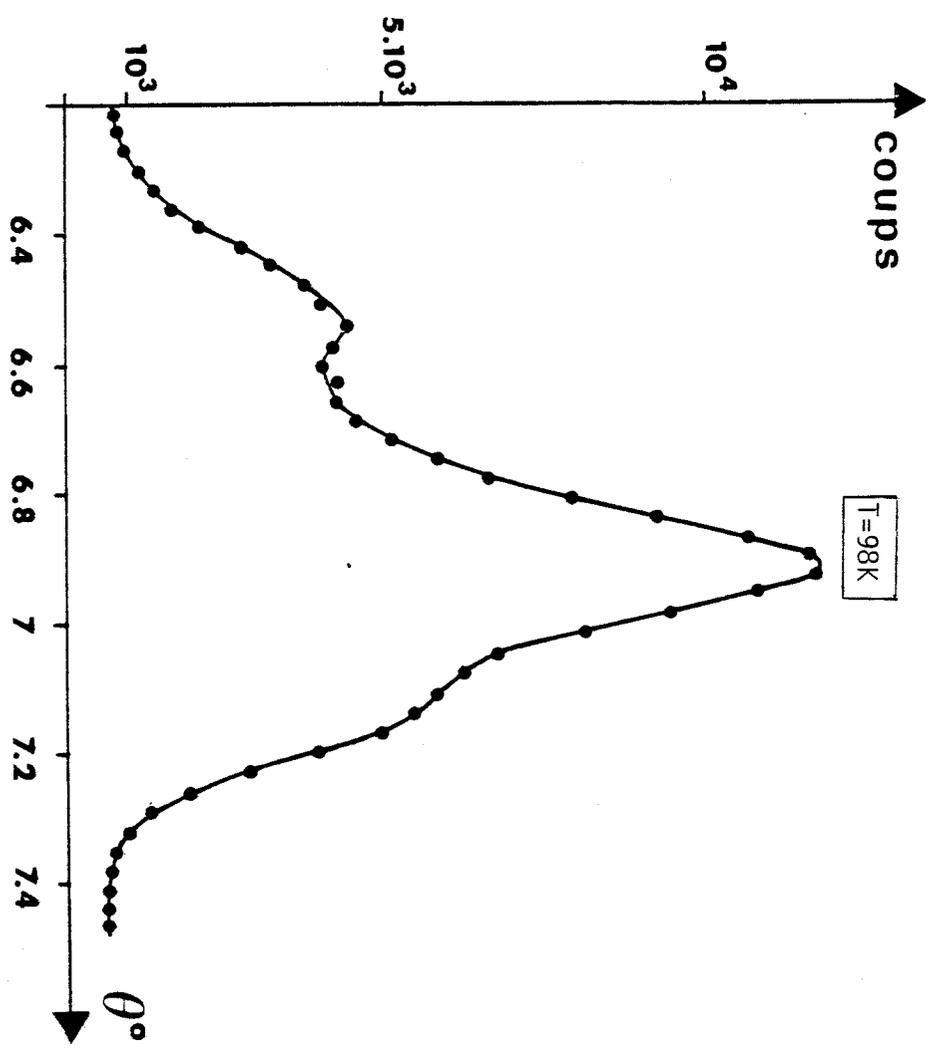


Figure IV-5. Evolution de la raie $2\bar{1}\bar{3}$ en fonction de la température.



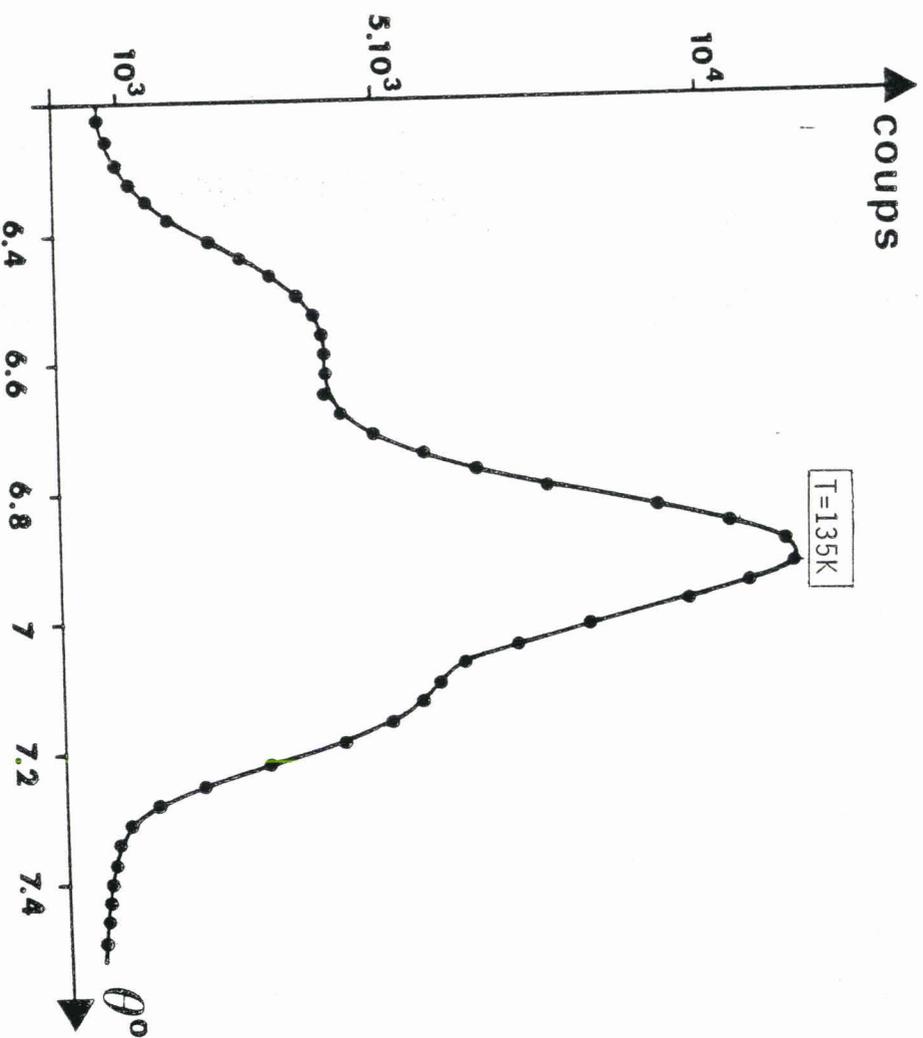
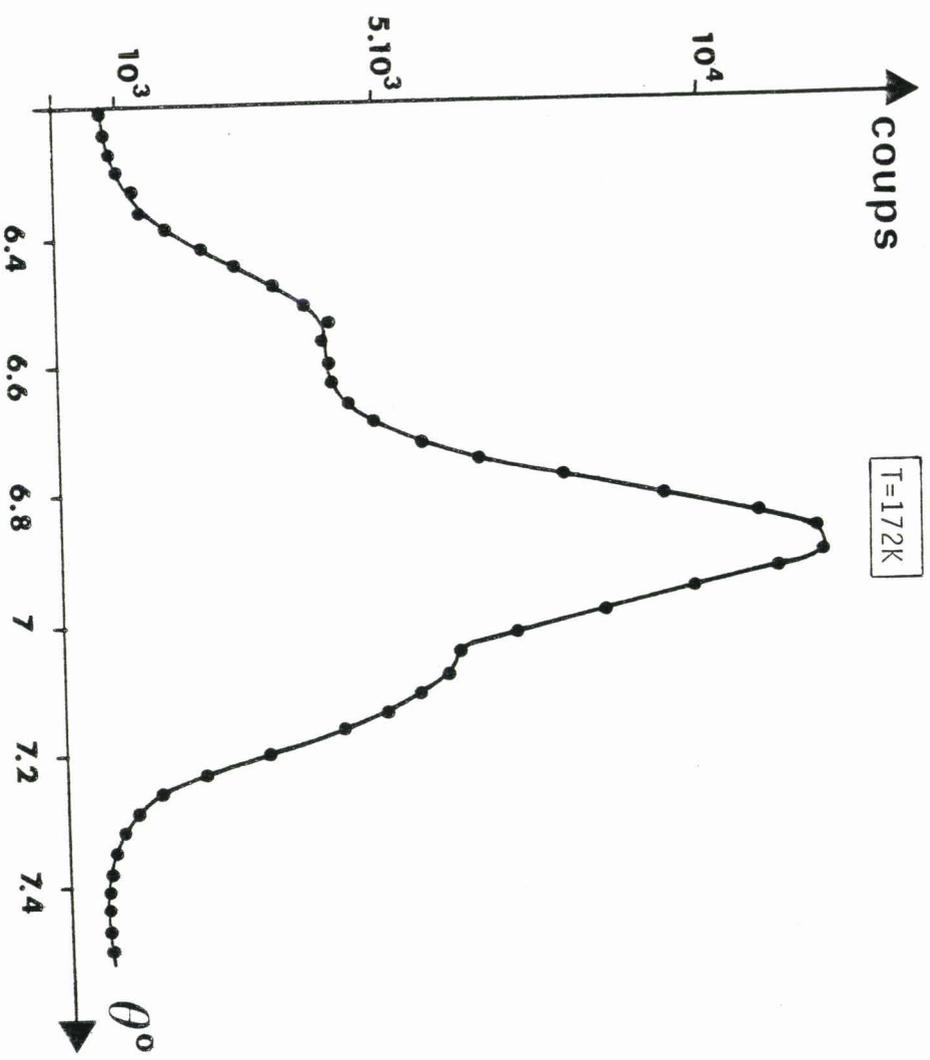


Figure IV-6. Evolution de la raie $2\bar{1}\bar{3}$ avec la température (suite).



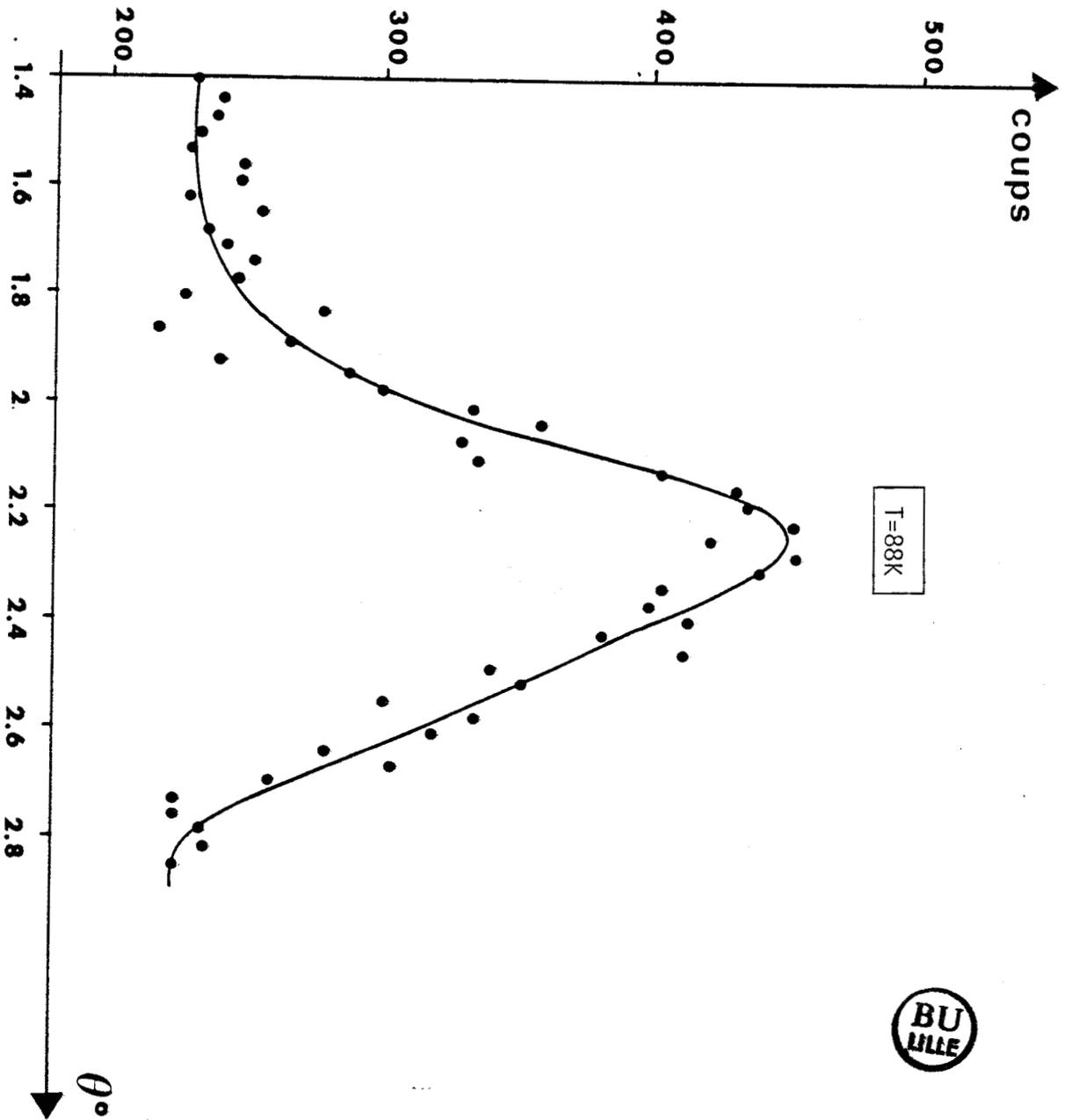


Figure IV-7. Raie de surstructure $0 \frac{1}{2} 1$ (phase IV).

T=88K



CHAPITRE V

DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES MODES
INTERNES ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN

V - ÉTUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE
DES MODES INTERNES DE VIBRATIONS.

Les études cristallographiques que nous avons menées sur ce composé (chapitre II) révèlent l'existence d'un désordre à deux positions dans la phase II et à une position dans la phase III. Elles ont révélé également une phase IV à basse température dont la structure n'est pas connue. Un cristal moléculaire possède un grand nombre de vibrations appelées vibrations internes qui correspondent à des mouvements d'atomes à l'intérieur des molécules. La fréquence de tels modes n'est que légèrement différente de leur valeur dans la molécule isolée, la différence étant due à l'effet du champ cristallin :

$$\omega_j = \omega_j^0 + \langle \Delta \phi \rangle_j$$

ω_j^0 : fréquence dans la molécule isolée pour un mode j de vibration

$\langle \Delta \phi \rangle_j$: effet du champ pour un mode interne j .

Les largeurs de ces modes sont généralement faibles en relation avec l'anharmonicité des mouvements. Toutefois, dans une phase désordonnée, le désordre d'orientation a pour effet d'élargir les bandes relatives aux modes internes, la valeur de cet élargissement supplémentaire est en rapport avec le temps de relaxation τ du mouvement de réorientation monomoléculaire concerné. On peut écrire la largeur d'un mode interne j sous la forme :

$$\Gamma_j = \Gamma_j^a + \Gamma_j^d$$

Γ_j^a : largeur liée à l'anharmonicité classique

Γ_j^d : largeur liée au désordre qu'on peut écrire sous la forme :

$$\Gamma_j^d = \Gamma_j^0 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right)$$

E_a : Energie d'activation du mouvement.

Ainsi, les études de variations de fréquences et des largeurs de différents modes internes doivent, permettre de mettre en évidence le passage des différentes transitions, d'avoir une idée des modifications des champs cristallins dans les différentes phases ainsi que l'influence du désordre en particulier à l'approche des transitions du type ordre-désordre.

V - 1. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE DU COMPORTEMENT DES MODES INTERNES DU BROMOAMANTANE.

V-1.1. Dénombrement.

Les tableaux V-1, V-2 donnent les fréquences des bandes Raman enregistrées pour les deux températures 253K et 294K. Le nombre de fréquences Raman des vibrations internes de la phase III données par le tableau V -1 est largement inférieur à celui dénombré par la technique de la théorie des groupes (chapitre III). Ce phénomène est courant en ce qui concerne les modes internes d'une part, l'influence du champ cristallin est faible ce qui se traduit par un faible éclatement de raies de telle sorte que celles-ci ne peuvent être résolues expérimentalement. D'autre part, certains modes dont l'intensité est très faible, sont intégrés dans le bruit de fond. Aussi, l'égalité quasi générale entre les fréquences des modes internes en phase II et III signifient que la différence de champ cristallin est faible entre les deux structures. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où l'élément générateur supplémentaire de la phase II par rapport à la phase III, à savoir le miroir m , n'est qu'un élément statistique et qu'en fait l'ordre local instantané de la phase II est similaire à celui de la phase III.

V - 2. ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DES RAIES à $\nu \neq 676 \text{ cm}^{-1}$ ET à $\nu \neq 768 \text{ cm}^{-1}$.

Le but de cette étude était d'analyser le comportement des fréquences et des largeurs des modes internes avec la température et la modification éventuelle de leur comportement au passage des transitions de phase.

Mode A _g	Mode B _g
$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$
179.5 c-Br	180 c-Br
188	188
220	241
241	243.5
?	450
243	462.5
450	642.5
462.5	675
642.5	768
675	800
762.5	806
768	930
804	951
806	952.5
930.5	985
951	1025
952.5	1041
985	1098.5
1022	1102
1025	1117
?	1186
1098.5	1188.5
1102	1256
1117	1266
1185	1283
1188	1293
1257	1348
1266	1438
1283	2857.5
1293	2864
1348	2902.5
1365 ?	2929
1438	2935
2856.5	2958
2864	
2902	
2929	
2935	
2941.5	
2949	
2958	



Tableau V-1. Modes internes à T = 253 K : phase III.

Tableau V-2. Modes internes à $T = 294 \text{ K}$: phase II.

Mode A_g : $\nu \text{ cm}^{-1}$	Mode B_{1g} : $\nu \text{ cm}^{-1}$	Mode B_{2g} : $\nu \text{ cm}^{-1}$	Mode B_{3g} : $\nu \text{ cm}^{-1}$
180.5	180	180.5	180.5
188.5	187	188.5	188.5
219	?	219	219
241	242	243	243
288	?	?	464
344	344	?	676
404	404	402	769
464	451.5	452	809
675.5	464	464	849.5
768.5	676	676	930
784	769	769	951
798	804	803.5	985
806	808.5	808	1027
849	850	850	1100
930	931	931	1185
952.5	952	951	1188.5
980	980	985	1259
985	985	1026	1265
?	1025	1045	1285
1025	1045	1100	1293
1044	1100	1126	1438
1100	1126	1186	2860
1116	1186	?	2931
1126	1189	1258	2958
1187	1257	1265.5	
1217	1265	1284	
1257	1280	1292	
1265	1285	1438.5	
1279	1293	2860	
1284	1348	2931	
1290	1438	2958	
1348	2857		
1438.5	2864		
1444	2931		
2684	2958		
2858			
2895.5			
2929			
2941			
2958			



Parmi les raies enregistrées, notre choix s'est porté sur deux raies relativement intenses et bien définies : la raie à $\nu \neq 676 \text{ cm}^{-1}$ et celle à $\nu \neq 768 \text{ cm}^{-1}$. L'intervalle spectral étudié a une largeur de 30 cm^{-1} et est compris entre 660 cm^{-1} et 690 cm^{-1} pour la raie à $\nu \neq 676 \text{ cm}^{-1}$. Celle à 768 cm^{-1} a été étudiée sur un intervalle de 45 cm^{-1} environ entre 775 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Nous présentons sur les figures V-1, V-2, V-3 et V-4 l'allure générale de ces deux raies de 133K jusqu'à l'ambiante. Sur les figures V-5, V-6, V-7 et V-8, nous reportons les variations des fréquences et des largeurs de ces deux raies en fonction de la température. On constate, à la vue de ces figures, que les fréquences sont indépendantes de la température et ne subissent pas de changement même au niveau des différents points de transition. Par contre, les largeurs subissent une légère augmentation, progressive, à partir de la phase basse température au niveau de la transition $T_2 = 279\text{K}$. Il est bien évident que ce caractère est relié au désordre qui s'installe et qui est activé par la température.

D'autre part, le changement de profil de certains modes internes, l'apparition de raies supplémentaires à basse température sont les signatures de la phase IV. Un certain nombre d'exemples de ces caractéristiques sont représentées sur les figures V-9 et V-10. Par exemple, la raie à 954 cm^{-1} possède deux composantes en phase IV avec une inversion des intensités I_{ν_1}/I_{ν_2} , inversée par rapport à la situation de la phase III. Le même comportement est observé sur les raies ν_1 , ν_2 et ν_3 situées entre 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1} . Enfin des raies nouvelles apparaissent clairement comme celle à la fréquence de $\nu \neq 450 \text{ cm}^{-1}$ ou de 190 cm^{-1} .

Pour conclure ce court chapitre, nous dirons que l'étude des modes internes, qui est facilitée par le nombre et l'intensité importante de la plus part des modes, permet aisément de mettre en évidence les points de transitions de phase. Elle a donné une indication sur la similitude entre l'ordre local de la phase II et l'ordre de la phase III. Enfin, elle indique clairement l'existence d'une phase IV à basse température dans la mesure où le simple effet de l'abaissement de température sur les spectres de la phase III, s'il peut expliquer l'apparition de certains modes (en liaison avec l'affinement des raies), ne peut par contre, pas rendre compte ni de l'apparition de certaines raies ni surtout de l'inversion pour une même polarisation des intensités de composantes des spectres présentés dans la phase III et IV.

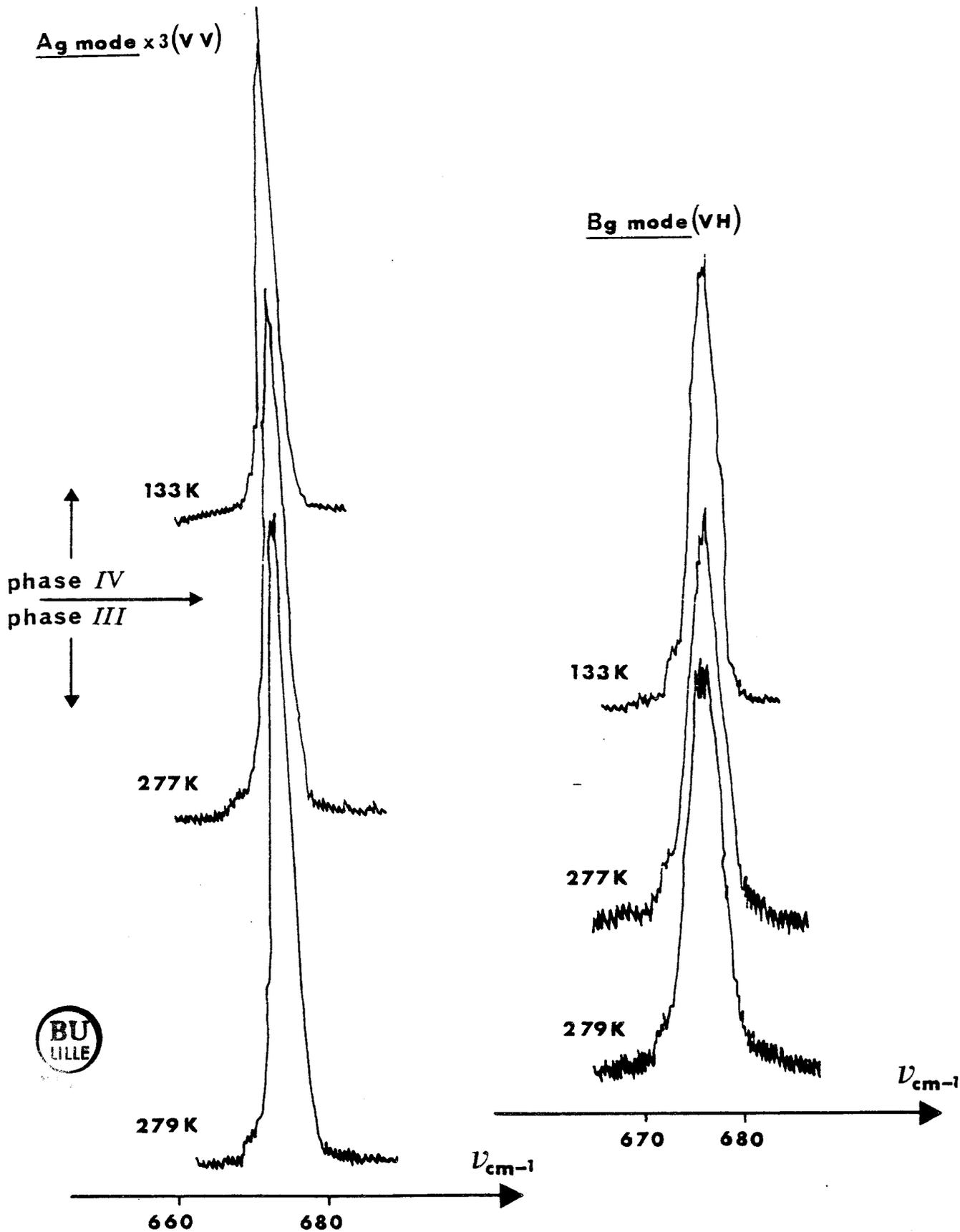


Figure V-1. Mode interne à $\nu \# 676 \text{ cm}^{-1}$
phase IV - phase III.

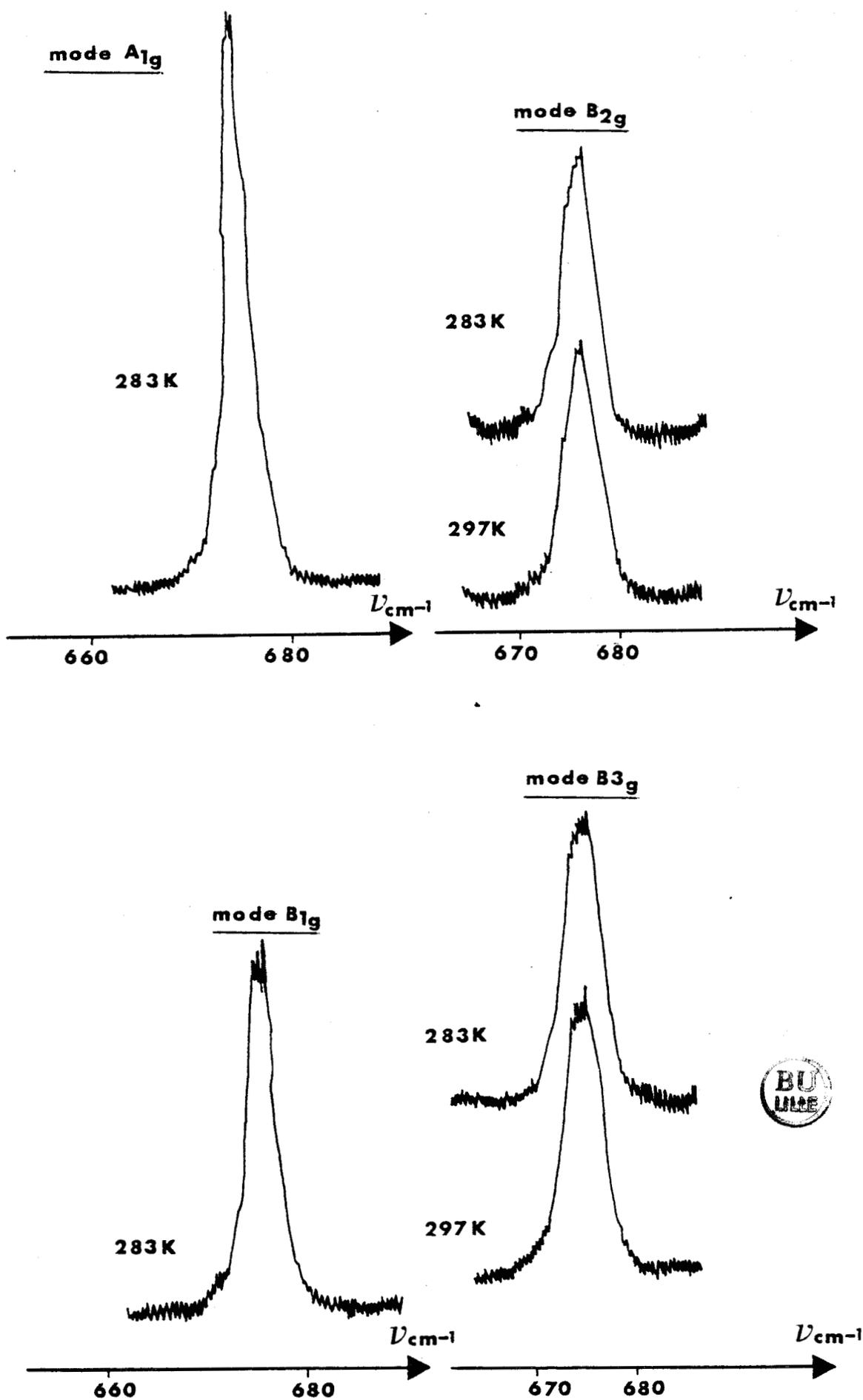


Figure V-2. Mode interne à $\nu \# 676 \text{ cm}^{-1}$ phase II

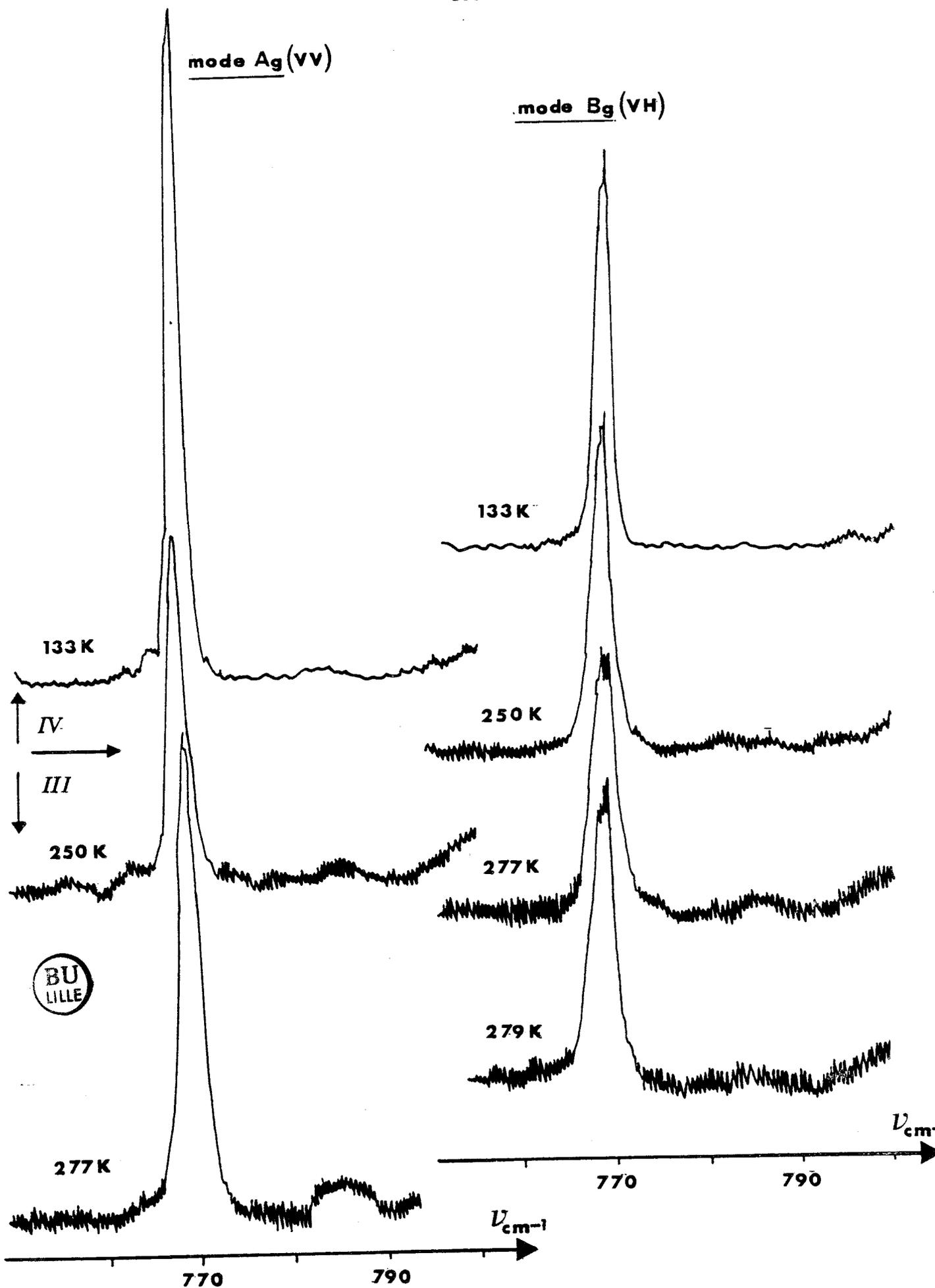


Figure V-3. Mode interne à $\nu \# 768 \text{ cm}^{-1}$ phase IV - phase III

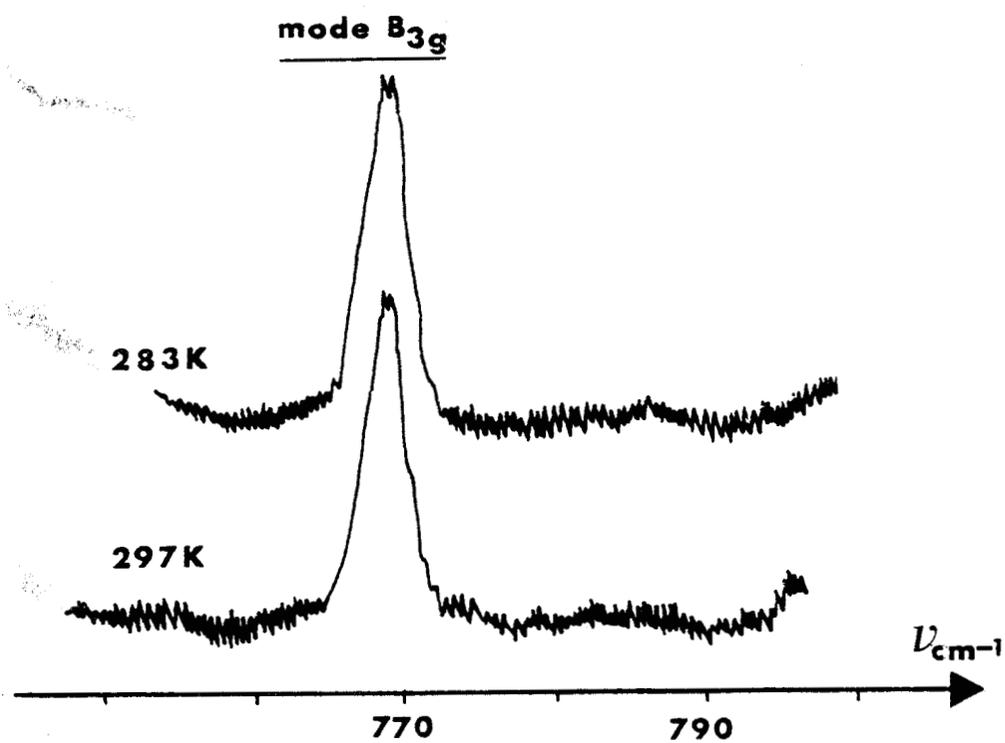
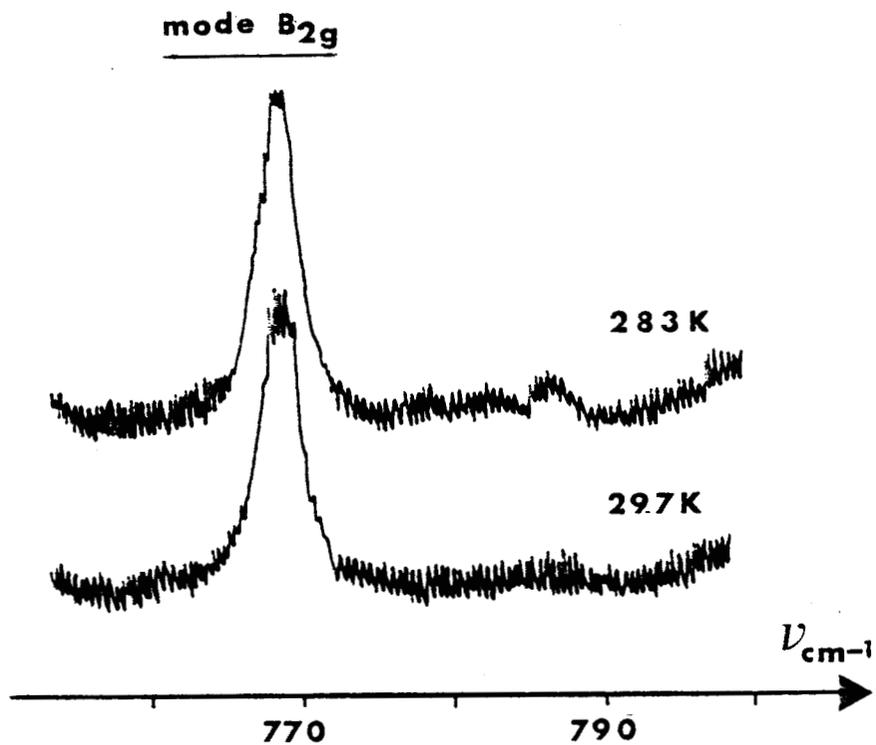


Figure V-4. Mode interne à $\nu \# 767 \text{ cm}^{-1}$ phase II

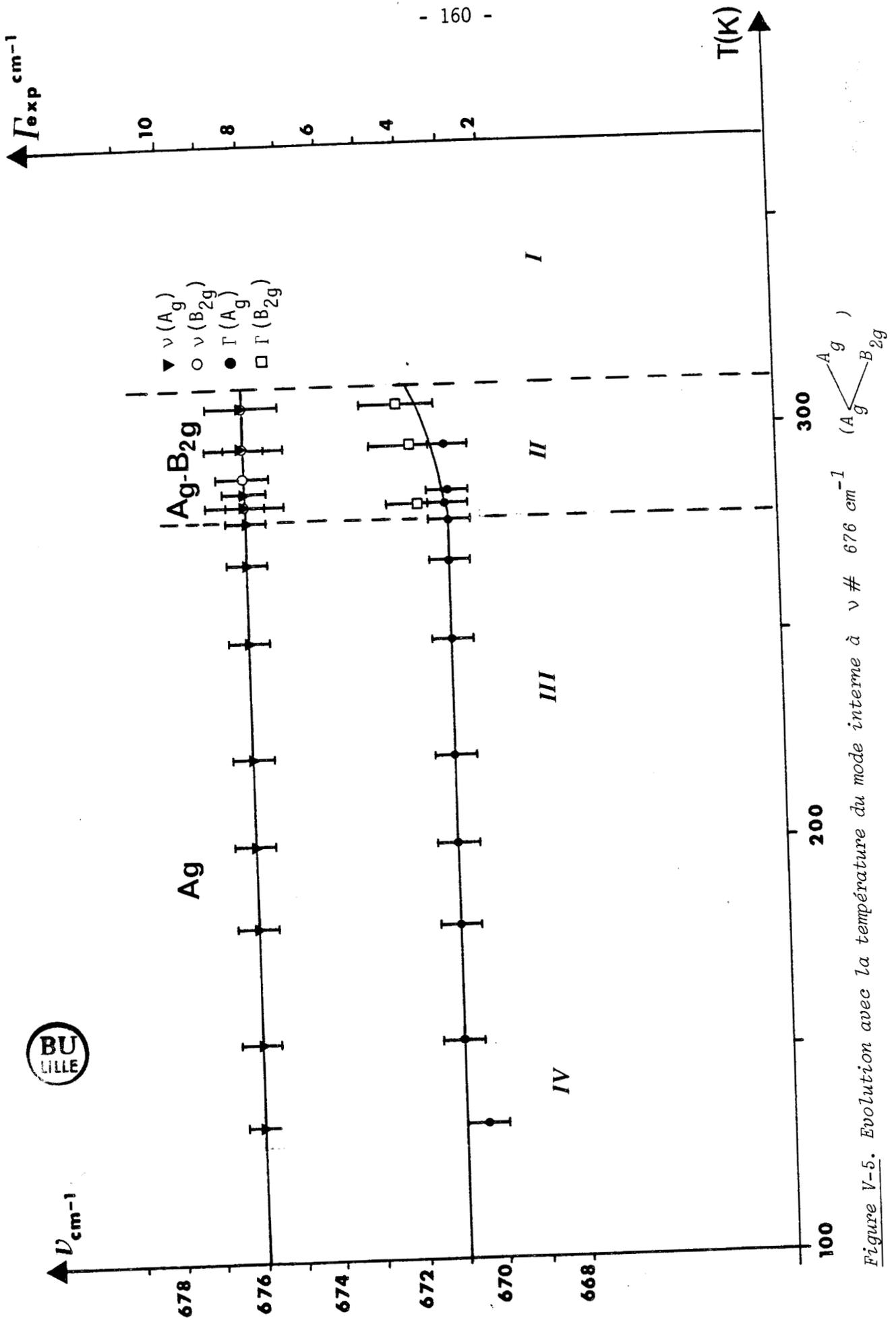


Figure V-5. Evolution avec la température du mode interne à $\nu \# 676 \text{ cm}^{-1}$



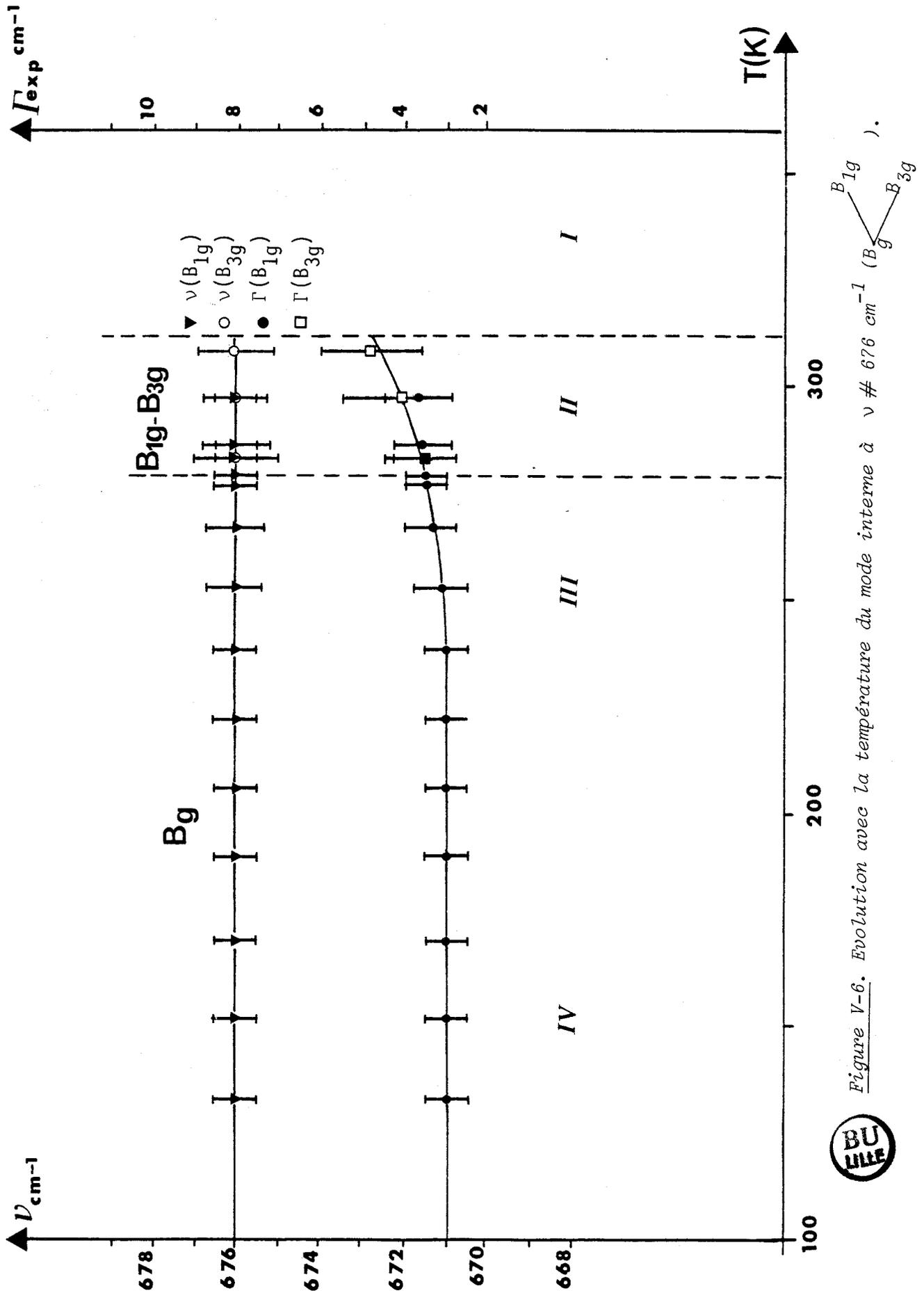


Figure V-6. Evolution avec la température du mode interne à $\nu \# 676 \text{ cm}^{-1}$ (B_g (B_{1g} , B_{3g})).



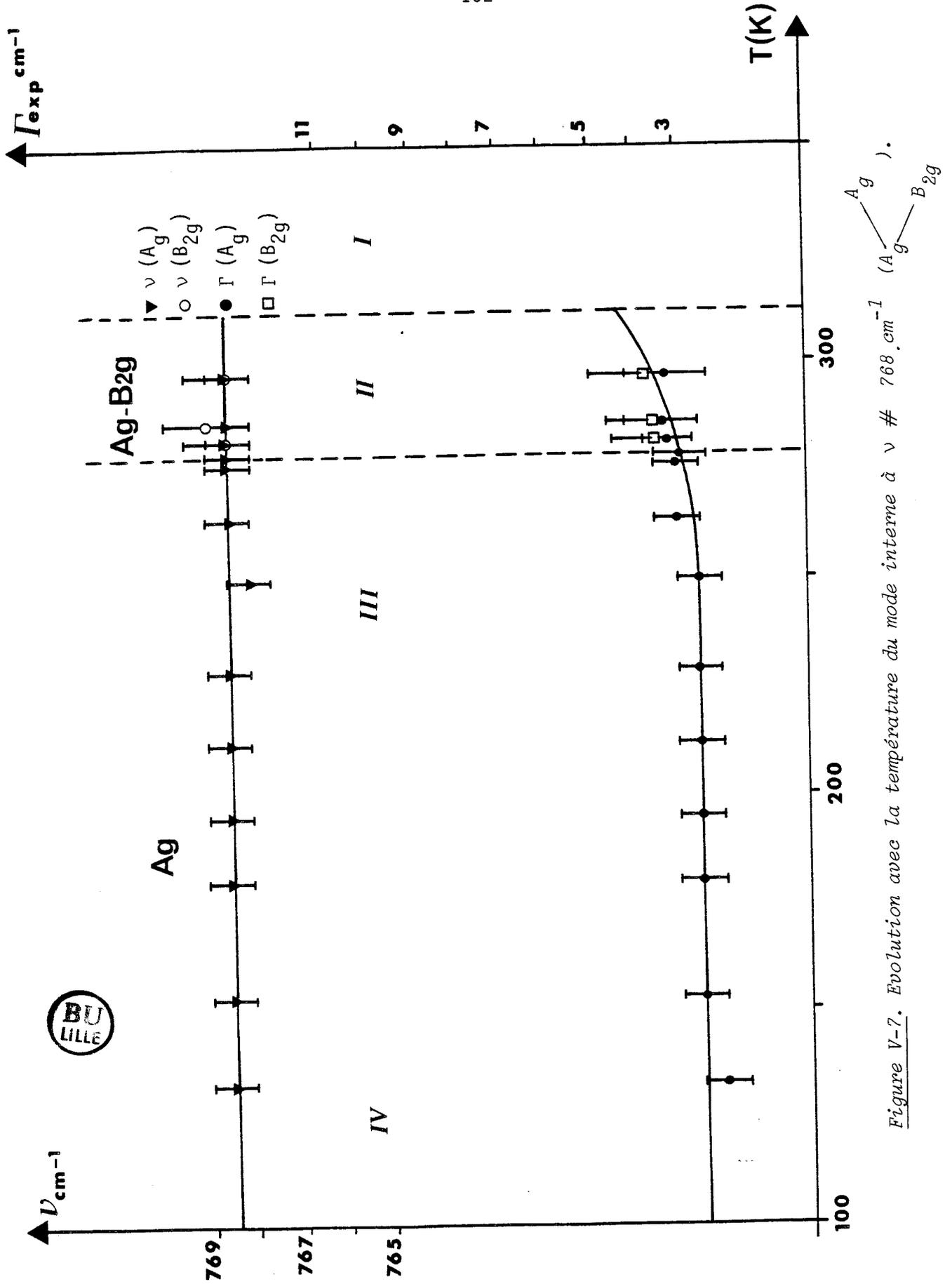


Figure V-7. Evolution avec la température du mode interne à $\nu \# 768, \text{cm}^{-1}$ (A_g / B_{2g}).

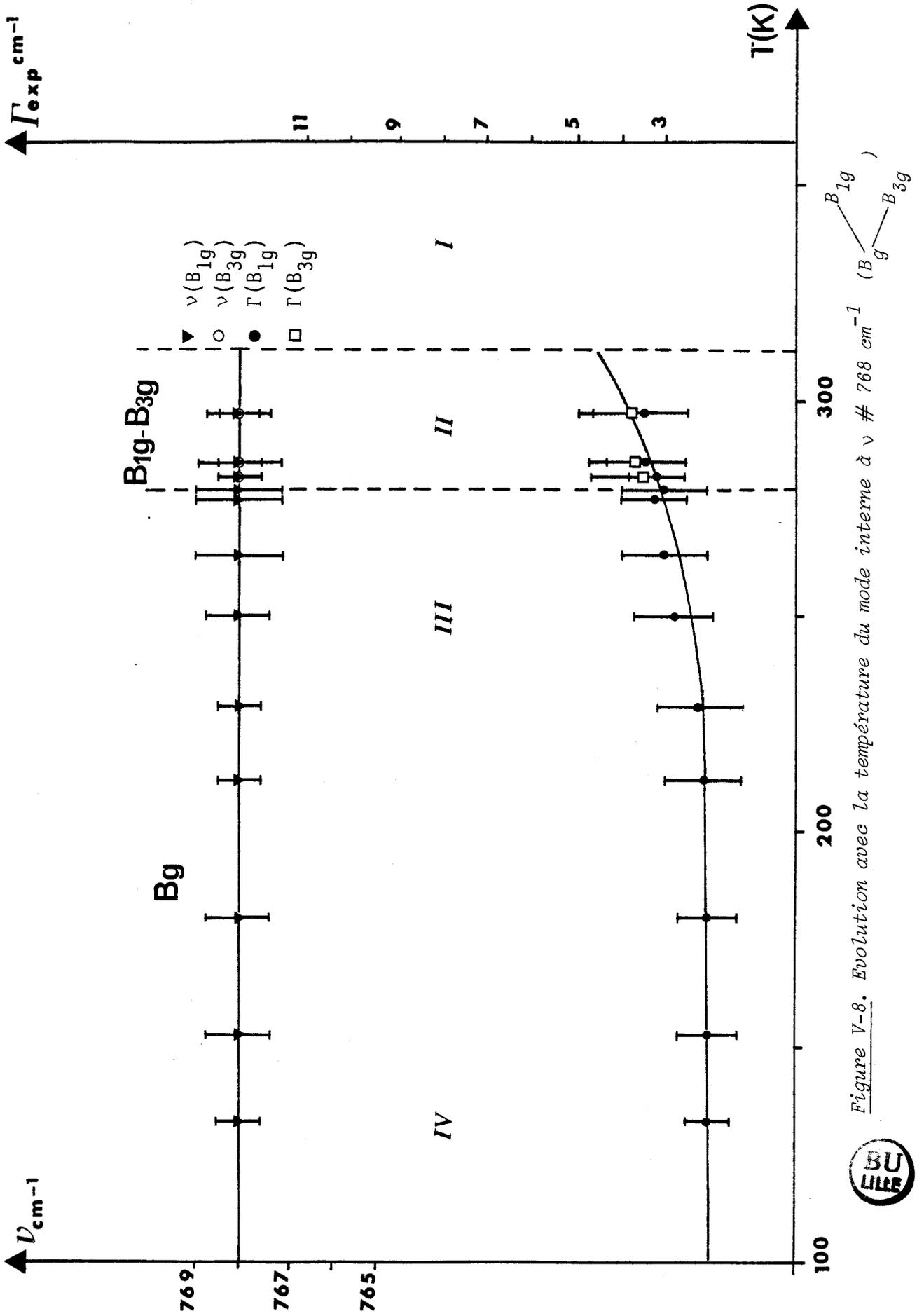


Figure V-8. Evolution avec la température du mode interne à $\nu \# 768 \text{ cm}^{-1}$



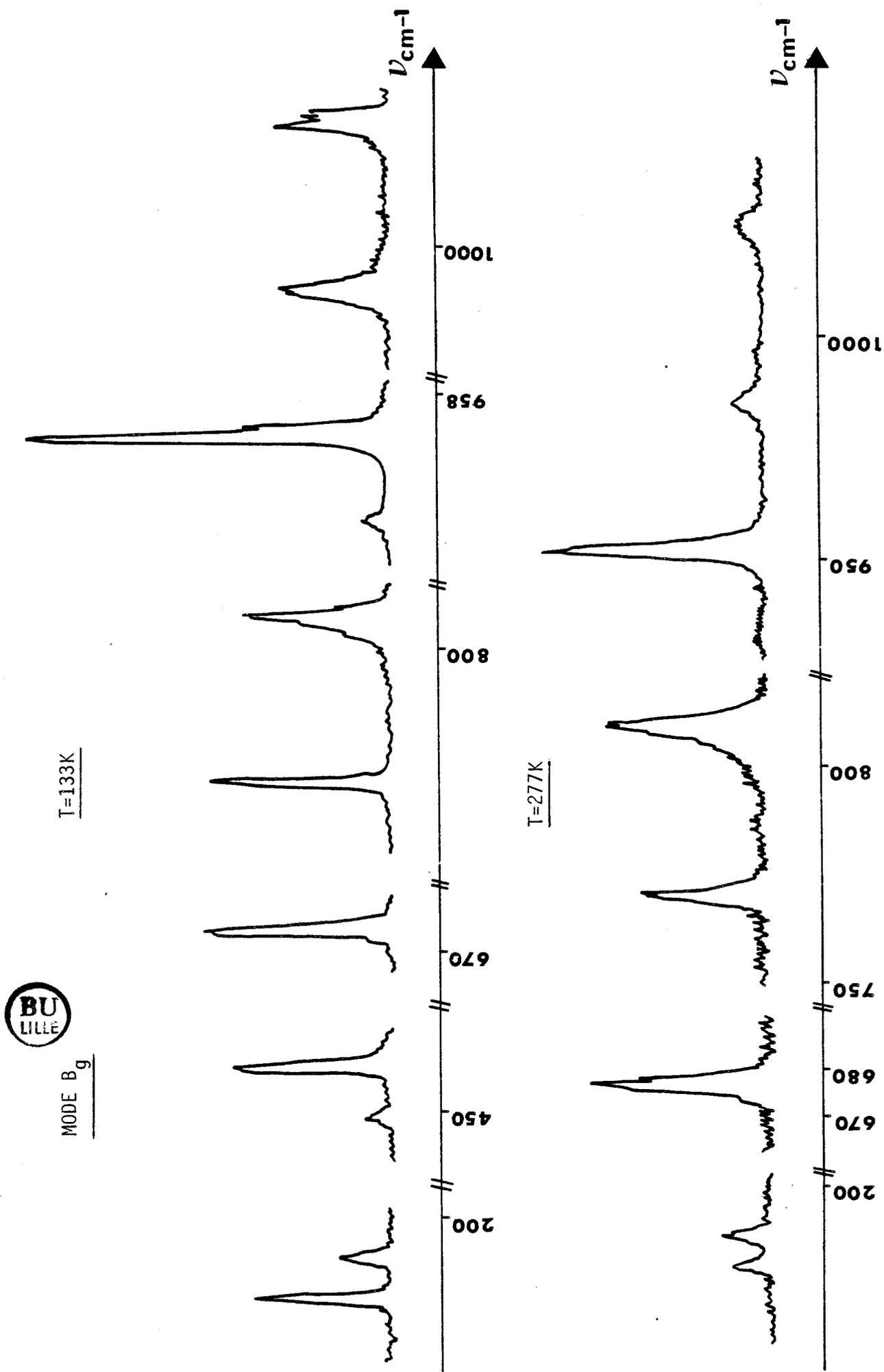


Figure V-9. Allure de quelques modes internes : phase IV - III.

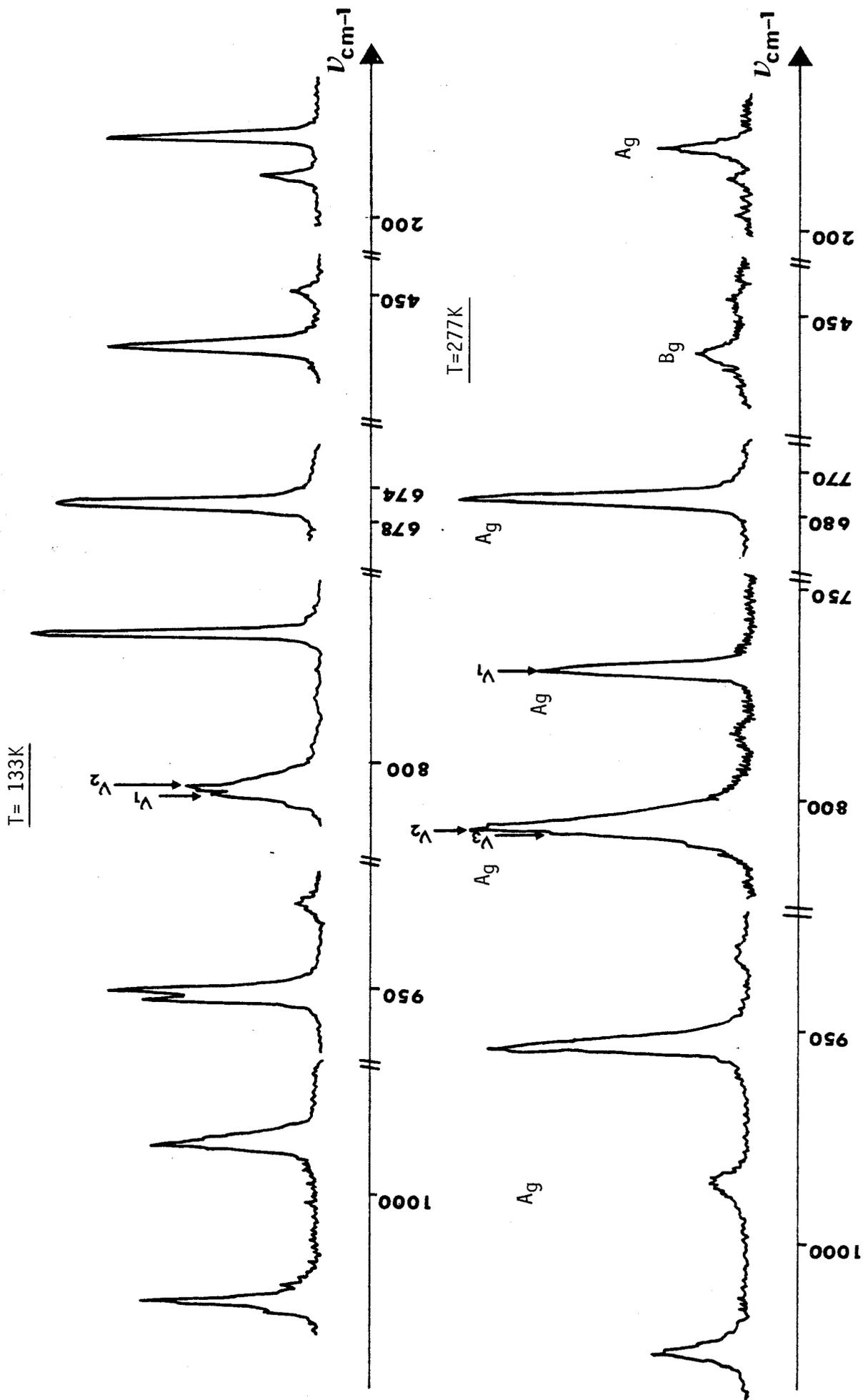


Figure V-10. Allure de quelques modes internes : phase IV - III (suite).



CHAPITRE VI

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES SPECTRES
BASSES FREQUENCES DU BROMOAMANTANE

VI-1. INTRODUCTION

L'étude de la dynamique des mouvements moléculaires est rendue complexe dès qu'un désordre affecte la symétrie du réseau cristallin (l'exemple le plus évident concerne les phases plastiques). Cette même difficulté se retrouve dans l'étude d'une transition ordonnée semi-ordonnée, cas particulier de la transition ordre-désordre. On se propose de l'analyser à partir de la variation des fréquences et des largeurs des vibrations. Les excitations caractéristiques d'une transition ordre-désordre sont de type relaxationnel et peuvent se manifester directement sur un spectre de diffusion (Brillouin, Raman, neutron... par l'apparition d'une composante centrale. Compte tenu de la résolution expérimentale, le temps de relaxation τ associé au désordre doit être suffisamment court pour être observable en diffusion Raman. Plusieurs auteurs ont pu observer un pic quasi-élastique en diffusion Raman dans le cas d'une transition ordre-désordre où les temps de relaxation sont faibles. C'est ainsi le cas du nitrite de Sodium [14] où τ est de l'ordre de 10^{-12} s ; ce qui correspond à une demi-largeur du pic quasi-élastique d'environ 33 cm^{-1} . Ce pic sera pratiquement inobservable en diffusion Raman pour des temps de relaxation supérieurs à 10^{-11} s (environ 3.3 cm^{-1}).

Les phases de haute symétrie d'une transition ordre-désordre correspondent à des phases désordonnées. La structure des spectres de vibrations est complexe compte tenu que chaque molécule possède, à tout instant, un environnement variable. Du fait du désordre, la règle de sélection $\vec{k} = \vec{0}$ pour la diffusion Raman n'est plus respectée car il n'y a plus invariance par translation dans le cristal.

Les bandes s'apparentent alors à des densités d'états de phonons. En ce qui concerne la transition phase ordonnée - phase semi-ordonnée proprement dite, on peut rappeler que l'influence du désordre lié au mécanisme de transition se manifeste essentiellement, en diffusion Raman, dans l'évolution des fréquences, l'élargissement des modes et le comportement de l'intensité des modes de vibration à l'approche de la transition à partir de la phase basse température.

Ainsi WANG et FLEURY [15] interprètent l'élargissement d'un mode dans NH_4Br comme étant dû à l'établissement progressif du désordre dans la phase ordonnée, à l'approche de la transition. L'ensemble des phonons de la zone de Brillouin peut alors contribuer à la diffusion Raman, et provoquer l'élargissement des modes. Dans NH_4Cl [16], FRITZ fait remarquer la grande similitude des spectres de diffusion Raman de la phase désordonnée avec les courbes de densité d'état des phonons.

D'autres auteurs considèrent l'élargissement des modes associés au mécanisme du désordre comme étant relié au temps de relaxation de la molécule d'un puits à l'autre par l'expression suivante :

$$\Gamma = a + bT + c \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

La partie linéaire de l'équation ci-dessus correspond à un élargissement anharmonique classique, alors que le 2ème terme correspond au saut de la particule d'un site à l'autre en accord avec un temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp(E/R T)$ où E est la hauteur de barrière de potentiel. Cette interprétation a été utilisée dans certains cristaux tels que NaNO_2 [17], l'acide squarique [18] (PDA) MnCl_4 [19].

Le bromoadamantane possède deux transitions de type ordre - désordre que nous rappelons :

-a- phase semi-ordonnée (P_{mcn}) - phase plastique à $T_1 = 310.5\text{K}$.

-b- phase ordonnée ($P2_{1/c}$) - phase semi-ordonnée à $T_2 = 279\text{K}$.

et une transition ordre - ordre : phase III - phase IV.

Un des buts de cette étude est d'analyser l'effet du désordre sur les spectres Raman de chaque phase et d'étudier à partir de la modification des spectres les effets prétransitionnels éventuels au passage des différentes températures de transition.

Dans un premier temps, nous allons détailler les profils des spectres Raman dans ces différentes phases. Par la suite, par une procédure de lissage approprié, nous essayerons de définir les fréquences et les largeurs pour les différentes symétries des modes actifs en diffusion Raman. Enfin nous donnerons

notre interprétation des variations avec la température des fréquences et des largeurs de ces modes. Nous n'avons pas étudié la phase I (phase plastique) du Bromoadamantane.

VI-2. MODES DE RESEAU ACTIFS EN DIFFUSION RAMAN DANS LES DIFFERENTES PHASES DU BROMOADAMANTANE.

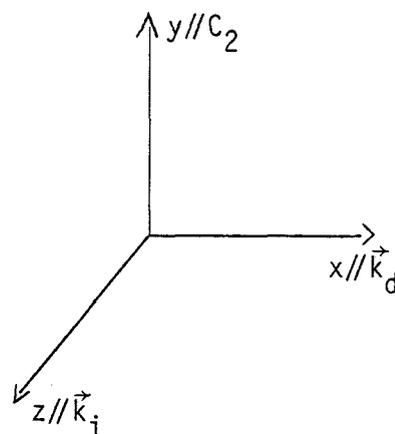
A - Analyse de l'évolution des profils des spectres Raman comme méthode de mise en évidence des différentes phases du bromoadamantane.

a) Transition III - IV.

Les figures VI-3.1. à VI-3.4. montrent un ensemble de spectres enregistrés dans l'intervalle de température 240K - 130K dans les quatre polarisations possibles donnant accès, compte tenu de l'orientation de l'échantillon, aux spectres suivants :

VV - $z_{III}(yy) x_{III}$	→	A_g
VH - $z_{III}(yz) x_{III}$	→	B_g
HV - $z_{III}(xy) x_{III}$	→	B_g
HH - $z_{III}(xz) x_{III}$	→	A_g

avec



Dans cette série de mesure, les spectres ont été enregistrés pour des températures monotonement décroissantes (cette remarque a son importance dans la définition de la transition III - VI qui, comme nous l'avons signalé dans un chapitre précédent, s'effectue sur un intervalle de température important). On observe sur les deux spectres enregistrés en polarisation (HH) et (VH) un changement de la structure des spectres entre 192K et 163K qui se manifeste par :

mode Ag (VV)

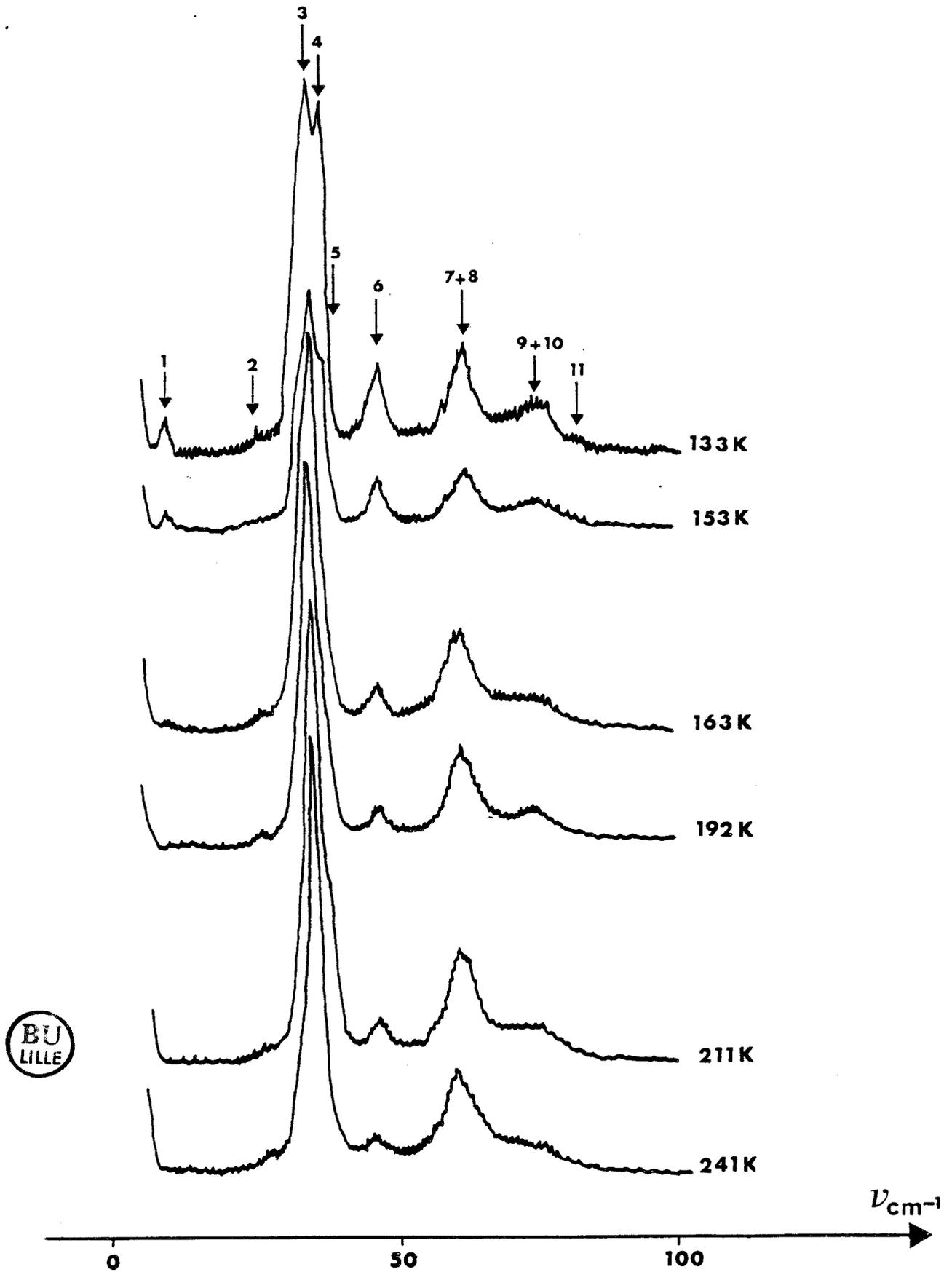


Figure VI-3.1. Spectre Raman de basse fréquence du bromoadamantane :
phase IV - phase III.

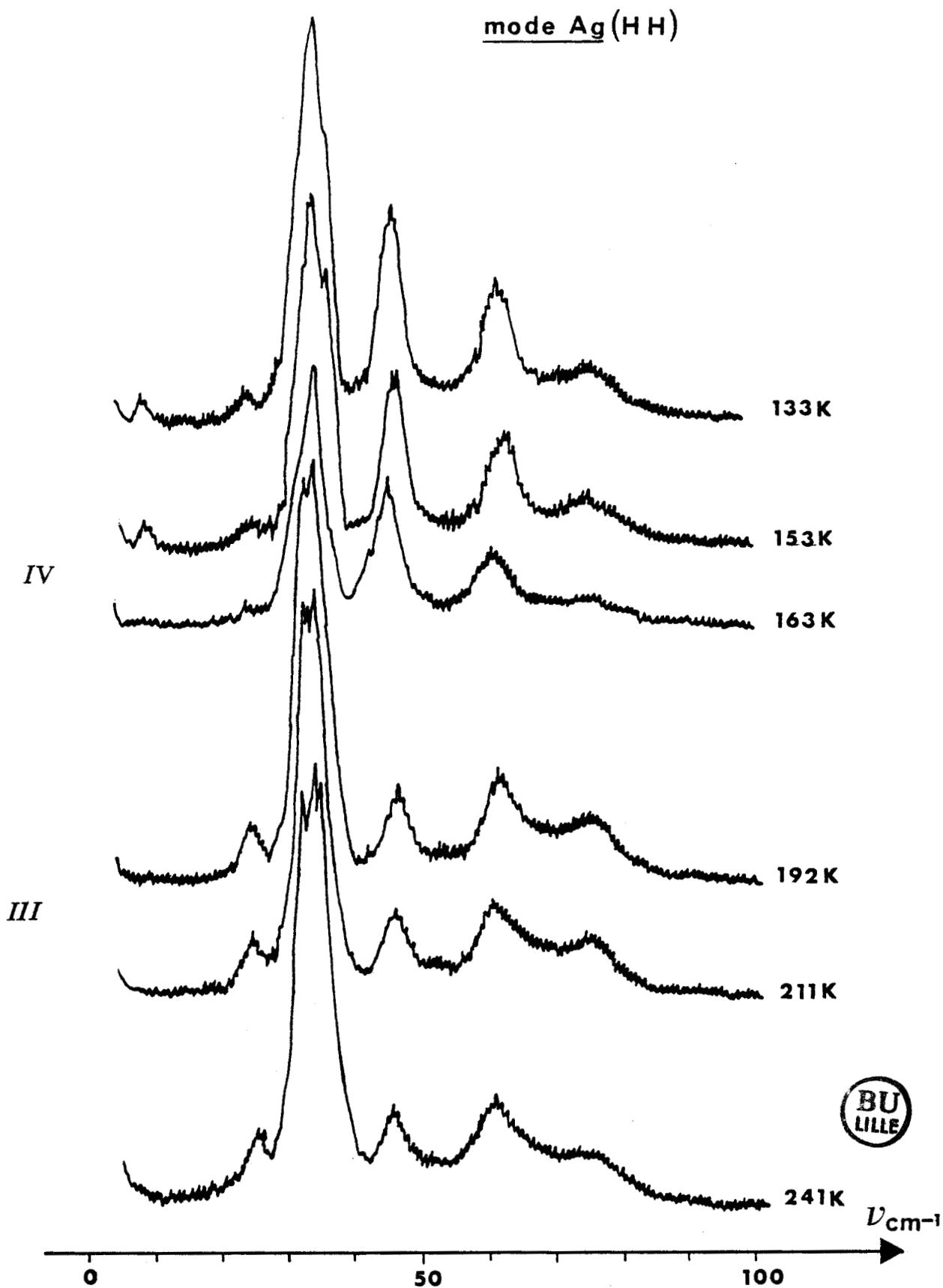
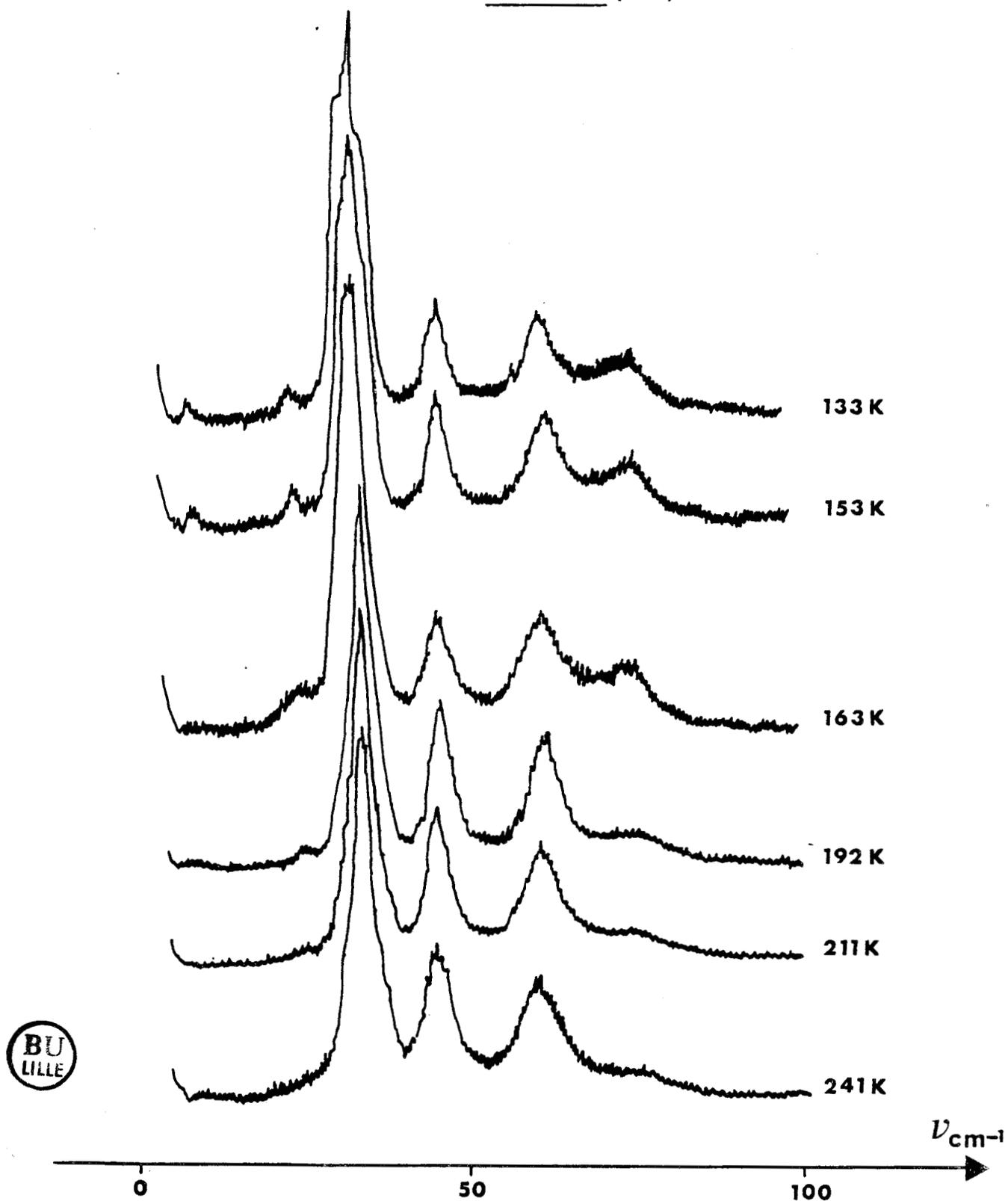


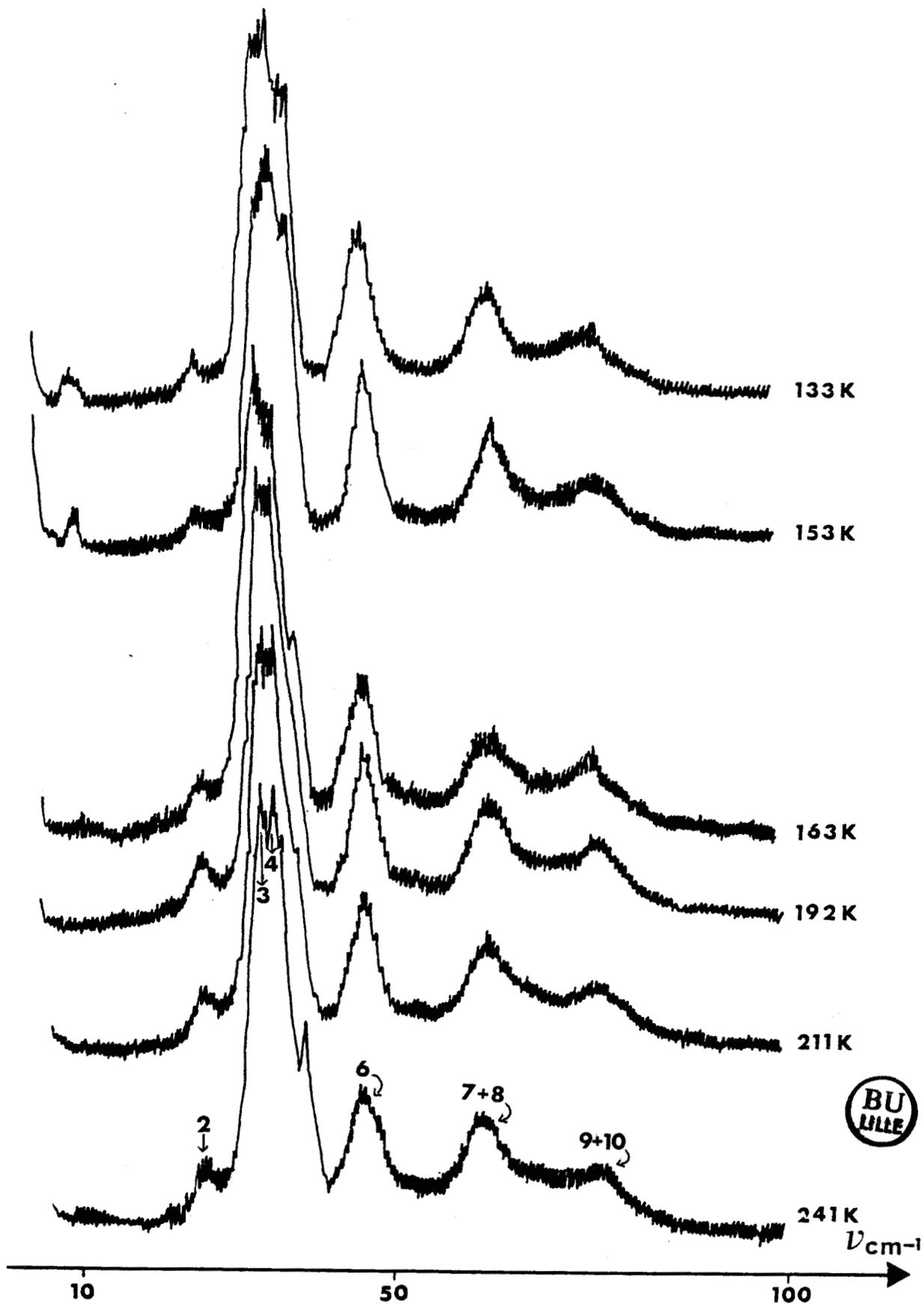
Figure VI-3.2. Spectres Raman de basse fréquence du Bromoadamantane :
phase IV - phase III.

mode B_g(VH)



*Figure VI-3.3. Spectres Raman de basse fréquence du Bromoadamantane :
phase IV - phase III.*

B_g(HV)



*Figure VI-3.4. Spectres Raman de basse fréquence du Bromoadamantane :
phase IV - phase III.*

Mode A_g.

Polarisation (xz) : l'inversion des rapports d'intensité des modes 6 et (7 + 8) ; changement de structure de l'enveloppe des modes 3, 4, 5 ; augmentation de l'intensité du mode 2 ; apparition du mode 1 (figure VI-3.5).

Mode B_g.

Polarisation (yz) : changement évident de la structure des spectres (3, 4, 5) (figure VI-3.6).

Ces changements dans les profils des spectres sont la signature de la transition phase III - phase IV.

b) Transition III - II.

Examinons maintenant les spectres représentés sur les figures VI-4.1. à VI-4.4 qui ont été obtenus (dans les mêmes conditions que les précédents) dans la gamme de température 279K - 261K. On observe sur ces spectres un changement entre 276K et 280K qu'on associe à la transition phase II - phase III.

Mode A_g.

(VV et HH) : disparition du mode voisin à 50 cm^{-1} , changement de profil des bandes au voisinage de 40 cm^{-1} (modes notés 3, 4, 5 précédemment).

Mode B_g.

(VH et HV) : on note dans les deux polarisations un changement de profil des spectres et en particulier des modes autour de 40 cm^{-1} , mais ce changement semble se produire sensiblement plus bas en température que pour les modes A_g, en fait à partir de 271K. En fait, cet effet apparait également sur les modes A_g quand on observe attentivement les variations de fréquences et de largeurs de ces modes, comme nous le ferons ultérieurement. Il traduit probablement un effet prétransitionnel, lié à la réorientation uniaxiale (amplitude de saut 120°) sur les profils des spectres à l'approche de la transition phase II - phase III. Nous verrons par la suite que c'est cette dernière interprétation que nous avons adoptée.

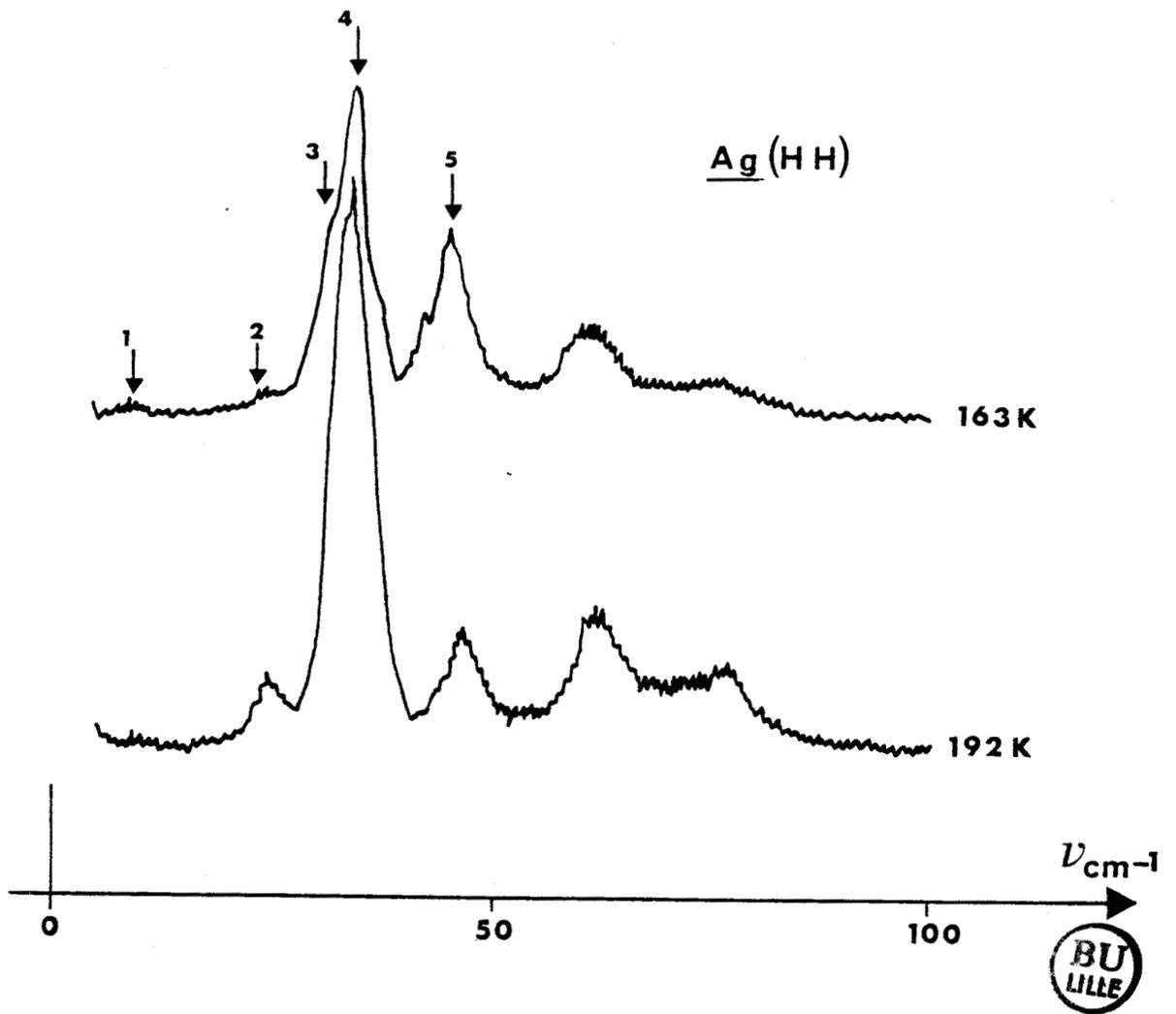
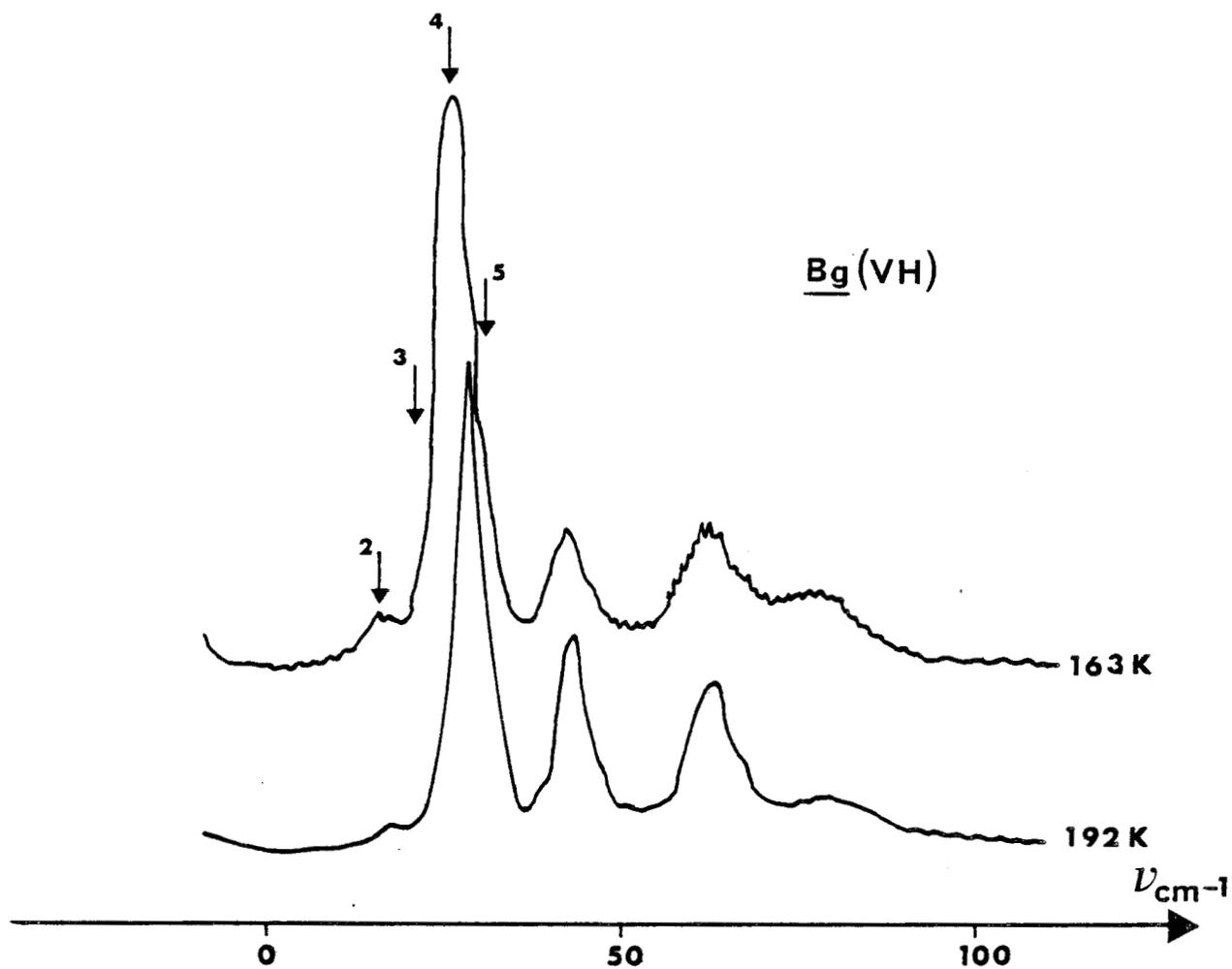


Figure VI-3.5. Changement de structure des spectres : phase IV - phase III



*Figure VI-3.6. Changement de la structure des spectres 3, 4 et 5
phase IV - phase III.*

mode Ag (VV)

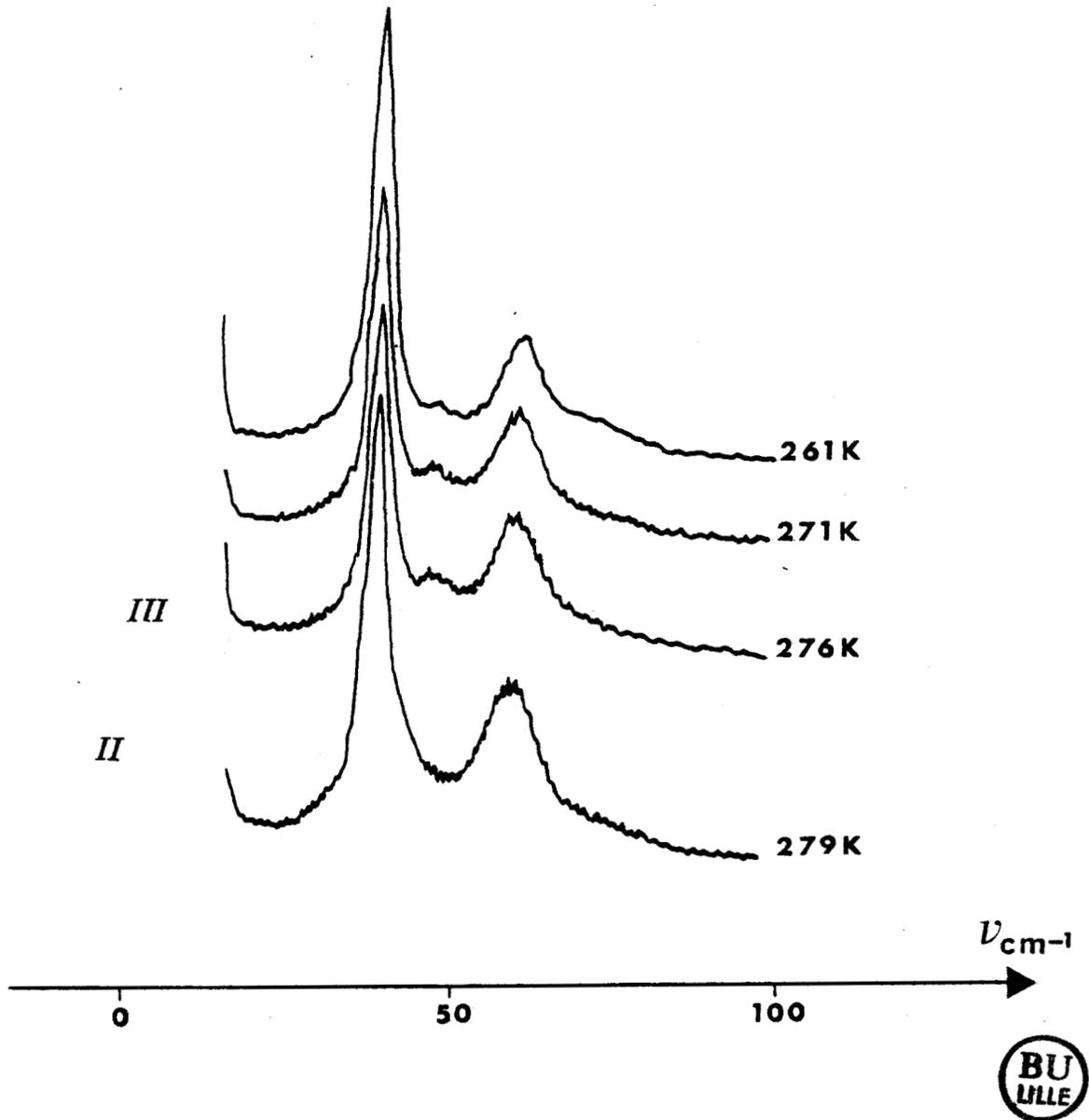
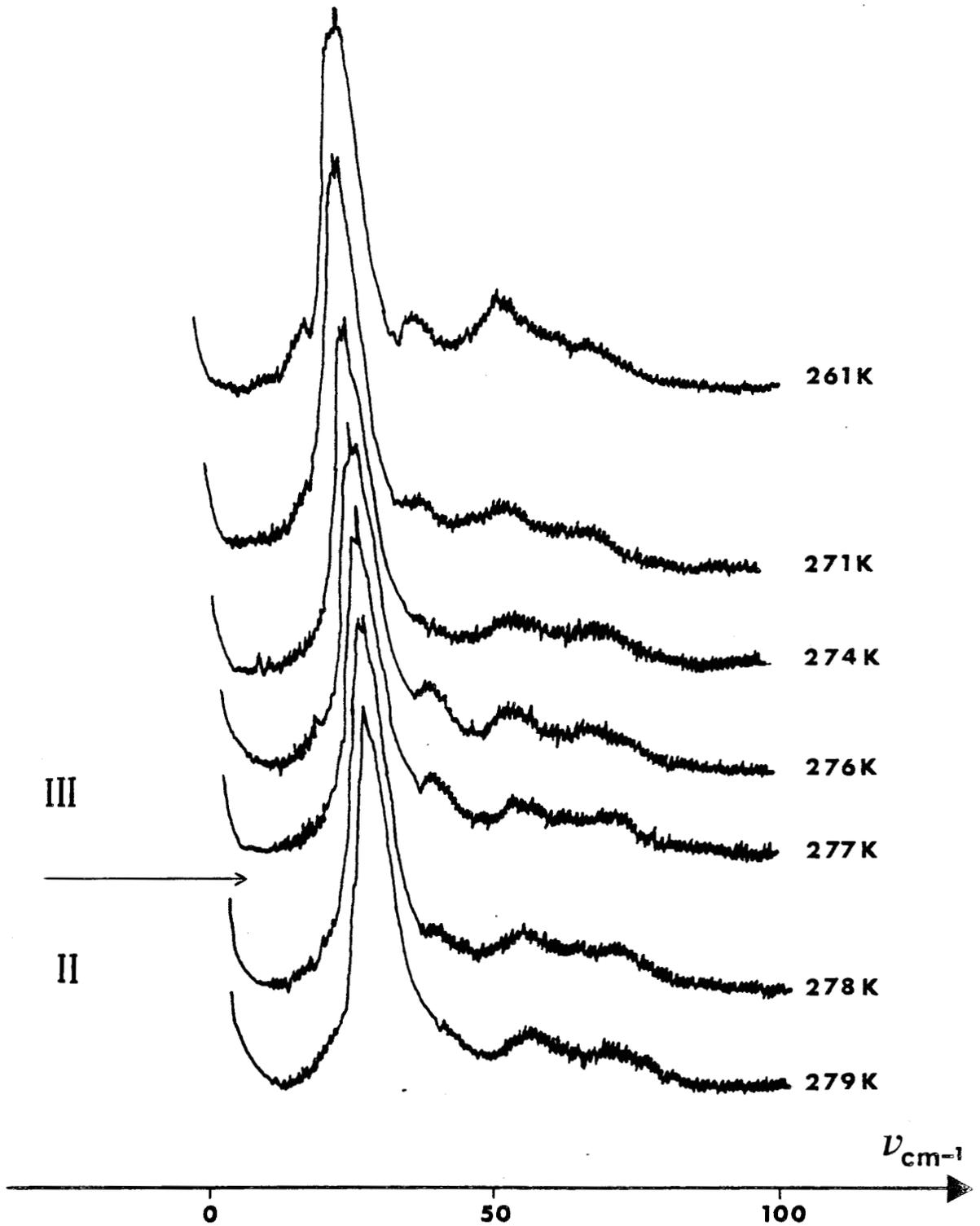


Figure VI 4.1. Spectres Raman de basse fréquence du bromoadamantane :
phase III - II.

mode Ag (HH)



*Figure VI-4.2. Spectres Raman de basse fréquence du bromoadamantane :
phase III - II.*

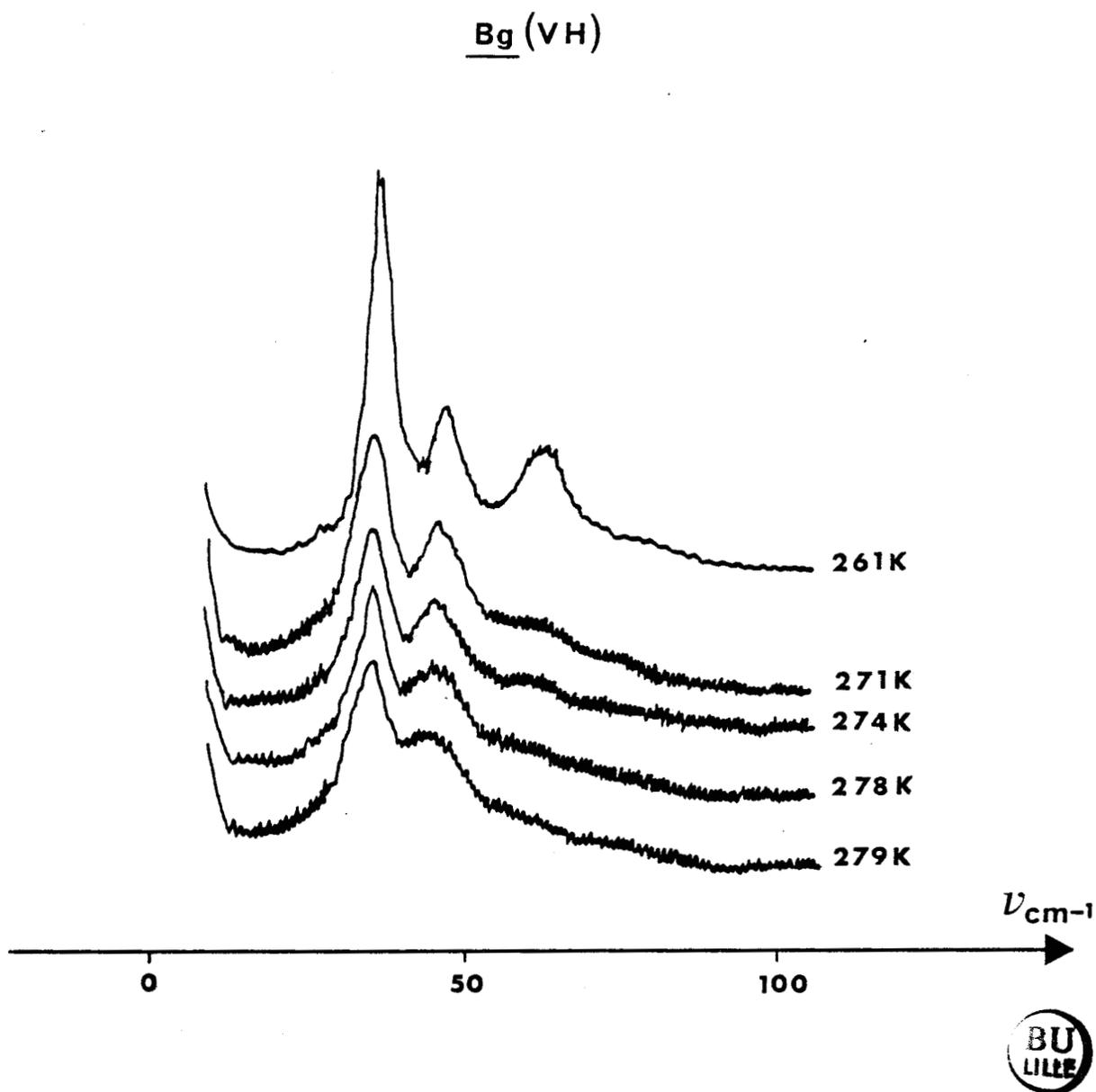
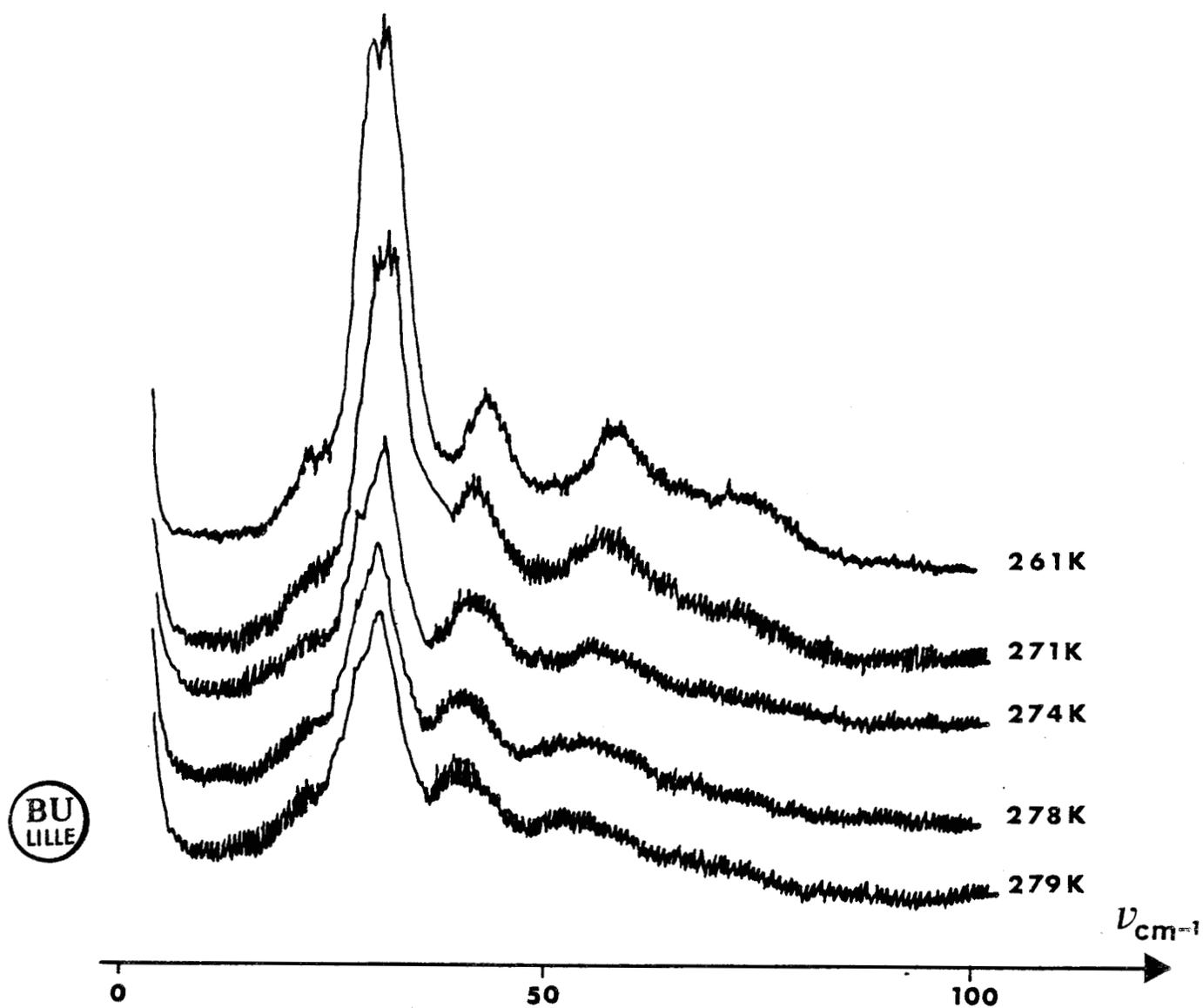


Figure VI-4.3. Spectres Raman de basse fréquence du bromoadamantane :
phase III - II.

B_g (HV)



*Figure VI-4.4. Spectres Raman de basse fréquence du bromoadamantane :
phase III - II.*

Les figures VI-5.1 à 5.4 représentent l'évolution de la structure des spectres Raman en Phase II. On observe un élargissement général des modes quand la température augmente qui donne un caractère de "structure male" à l'ensemble des spectres de cette phase.

c) Le bromoadamantane étant fortement sublimable à haute température, il ne nous a pas été possible d'étudier par continuité la transition phase II - phase I (avec les conditions que nous avons adaptées dans cette étude). Nous avons pu toutefois enregistrer avant la destruction complète du cristal un spectre de la phase plastique (figure VI-5.3). Le profil fait apparaître une composante quasi élastique (mode de relaxation) et une bande large inélastique que nous pouvons attribuer, par analogie avec la situation rencontrée dans les autres adamantanes substitués, à la densité d'état des librations de la molécule autour de ces directions d'équilibre : les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$.

B - Analyse de la structure des spectres Raman dans les différentes phases du bromoadamantane.

B - 1) Phase IV

La symétrie de cette phase ne nous est pas connue. Par continuité nous indexerons les modes de cette phase comme ceux de la phase III actifs dans les mêmes polarisations.

La phase IV du bromoadamantane apparaît, comme nous l'avons vu, à des températures inférieures à 192K. La figure VI-6.1 présente le spectre basse fréquence enregistré à une température $T = 123\text{K}$ suivant un élément du tenseur de polarisabilité. Ce spectre, tout en gardant les bandes caractéristiques de la phase III fait apparaître des bandes supplémentaires de faible intensité. Dans le tableau VI-6.1, nous présentons l'ensemble des fréquences relevées à $T = 123\text{K}$ entre la raie Rayleigh et 100 cm^{-1} . Il n'est pas évident de dénombrer avec exactitude le nombre exact de celles-ci. Pour un cristal parfaitement orienté suivant des géométries simples, ces bandes supplémentaires présentent une intensité faible et une largeur de même ordre de grandeur que la résolution expérimentale (2 cm^{-1}). Nous avons interprété l'apparition de ces nouvelles

Ag

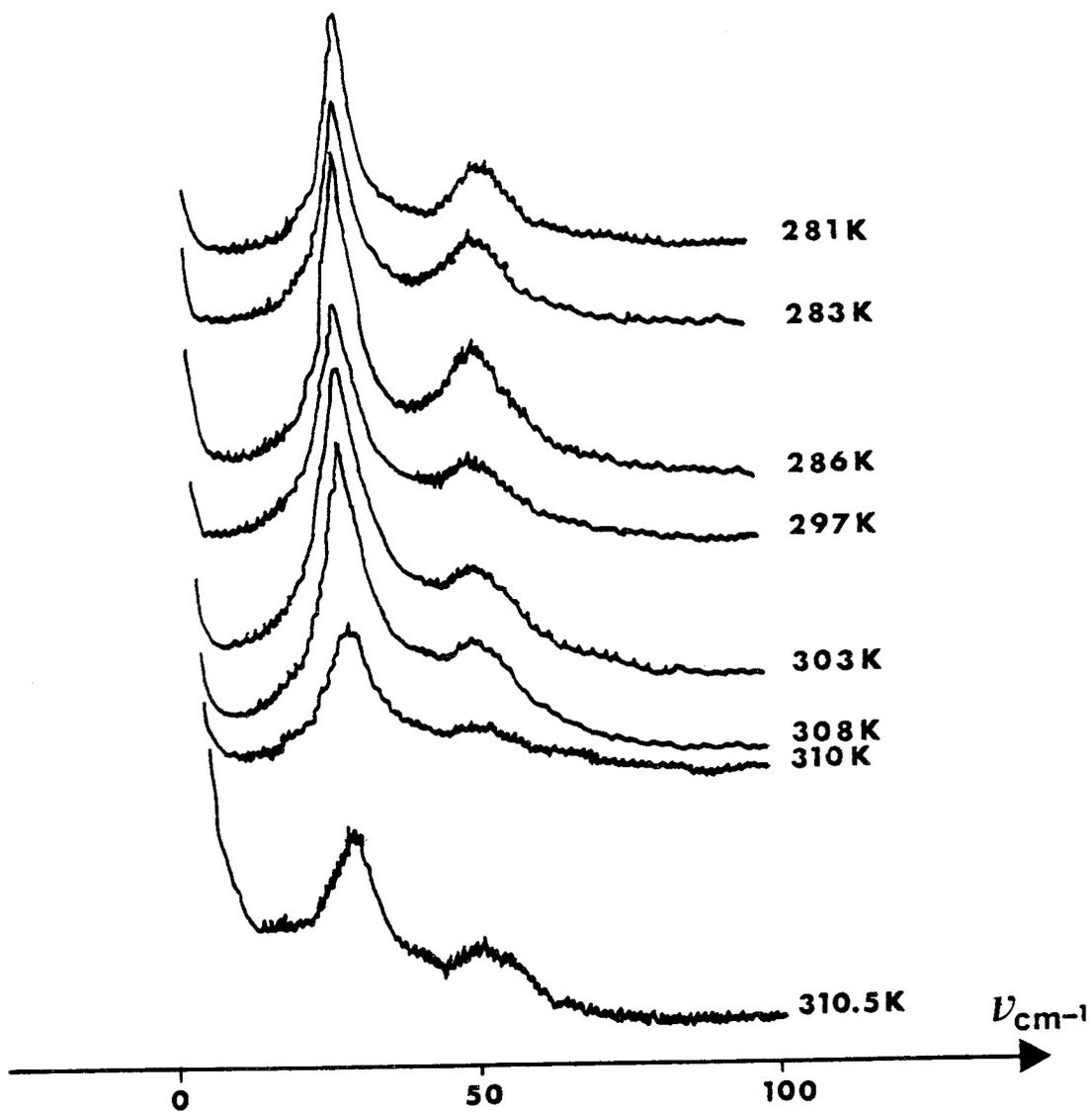


Figure VI-5.1. Phase II.



B_{2g}

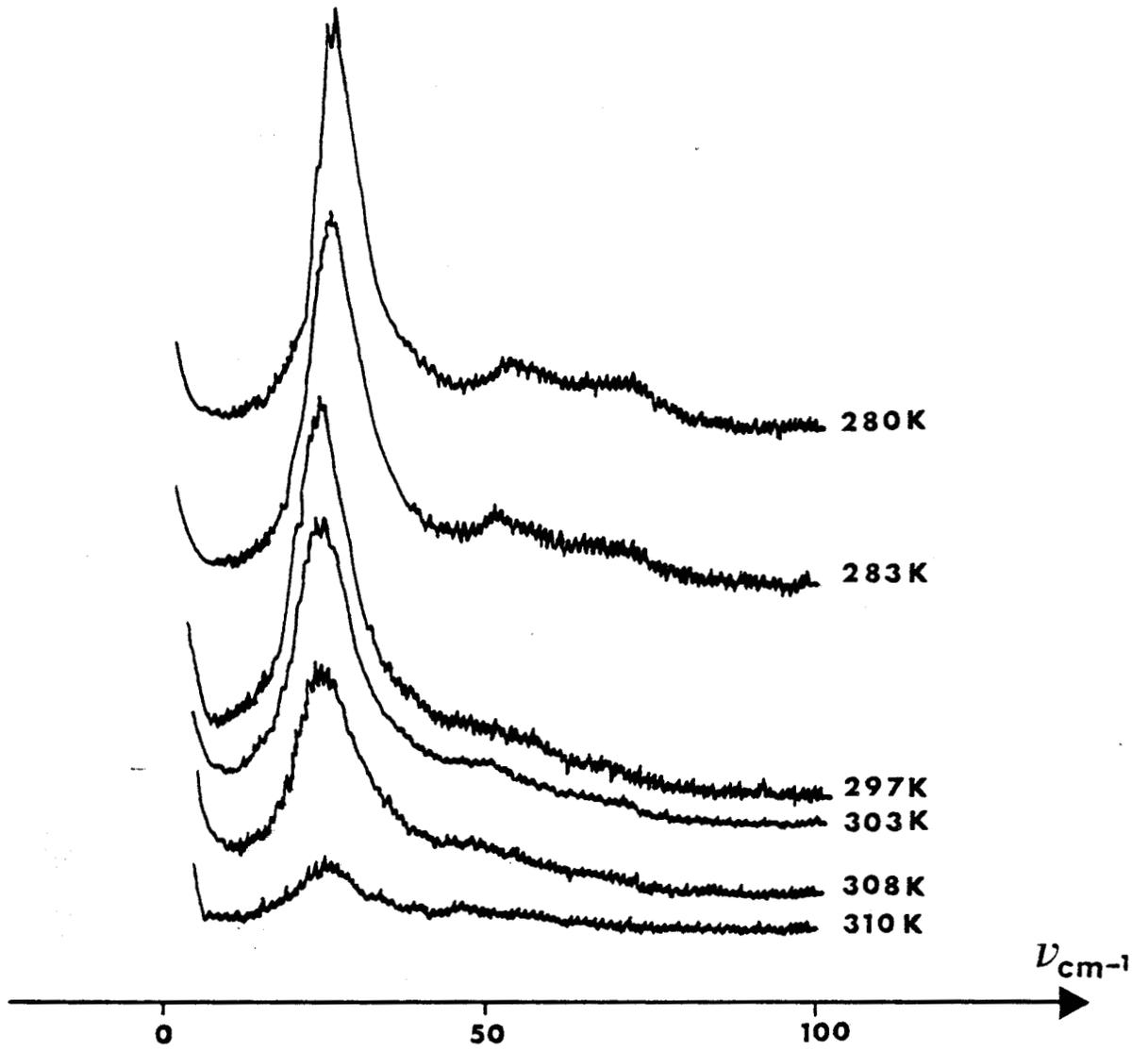


Figure VI-5.2. Phase II.



B_{1g}

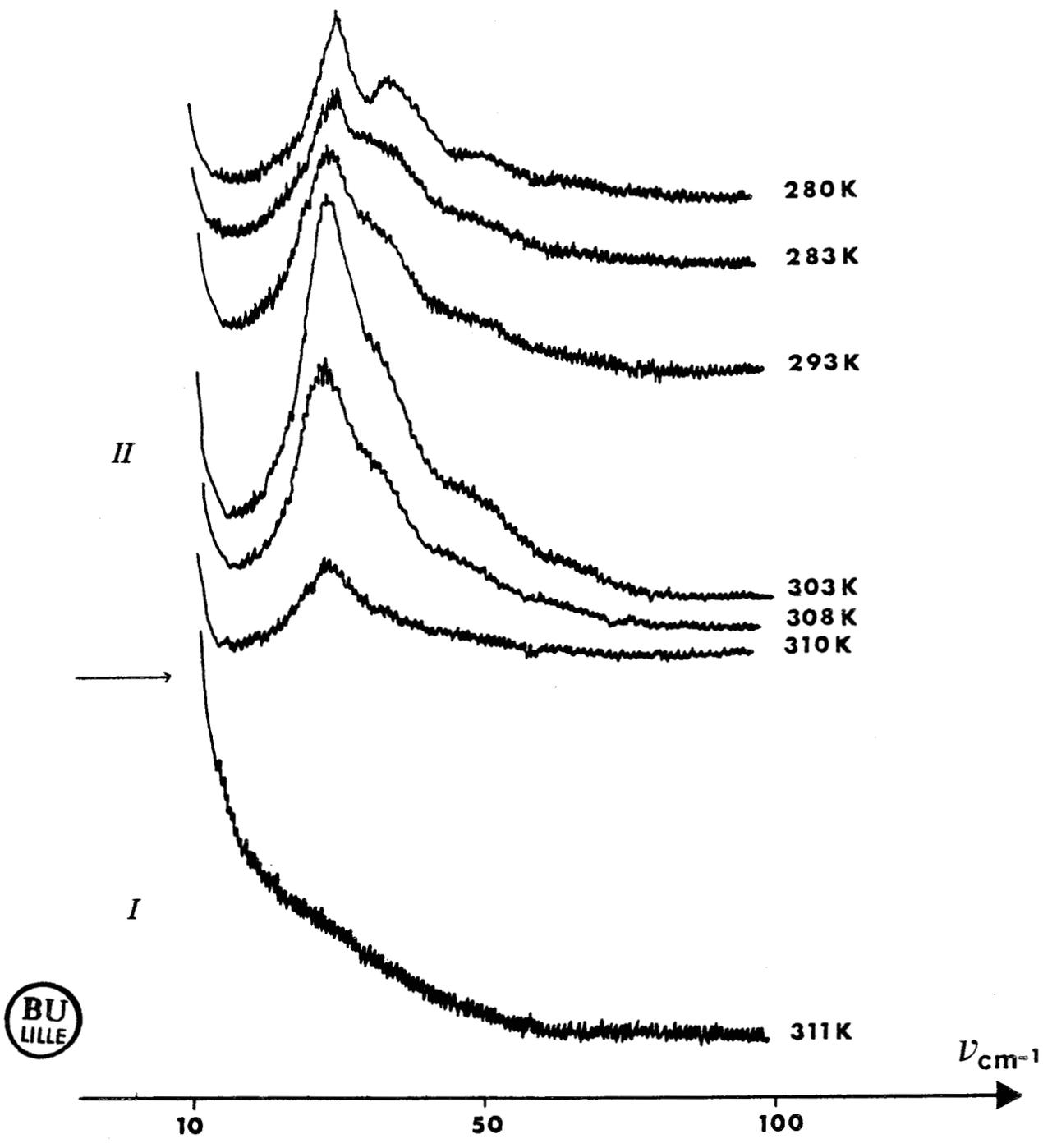


Figure VI-5.3. Phase II - phase I.

B_{3g}

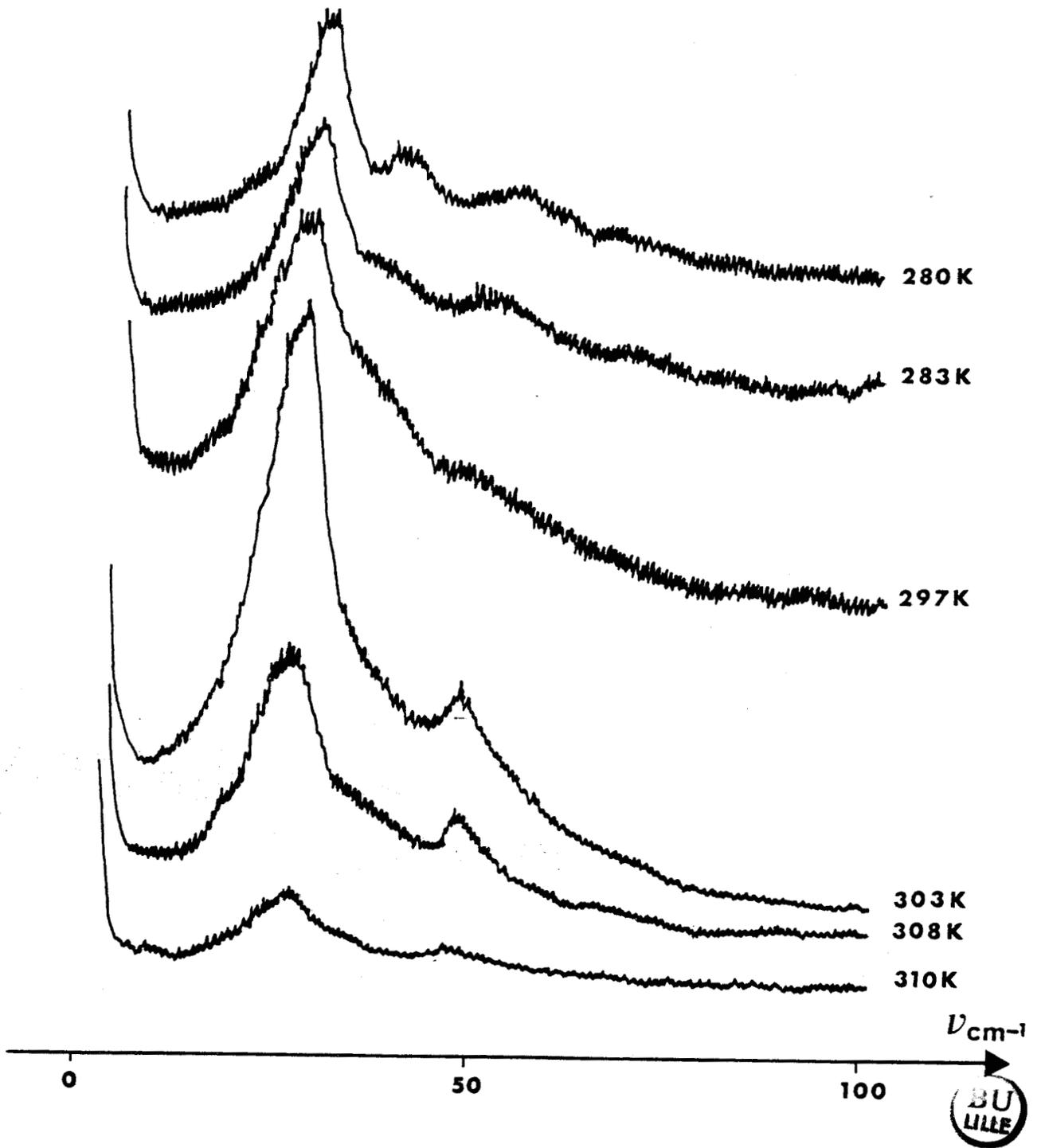


Figure VI-5.4. Phase II.

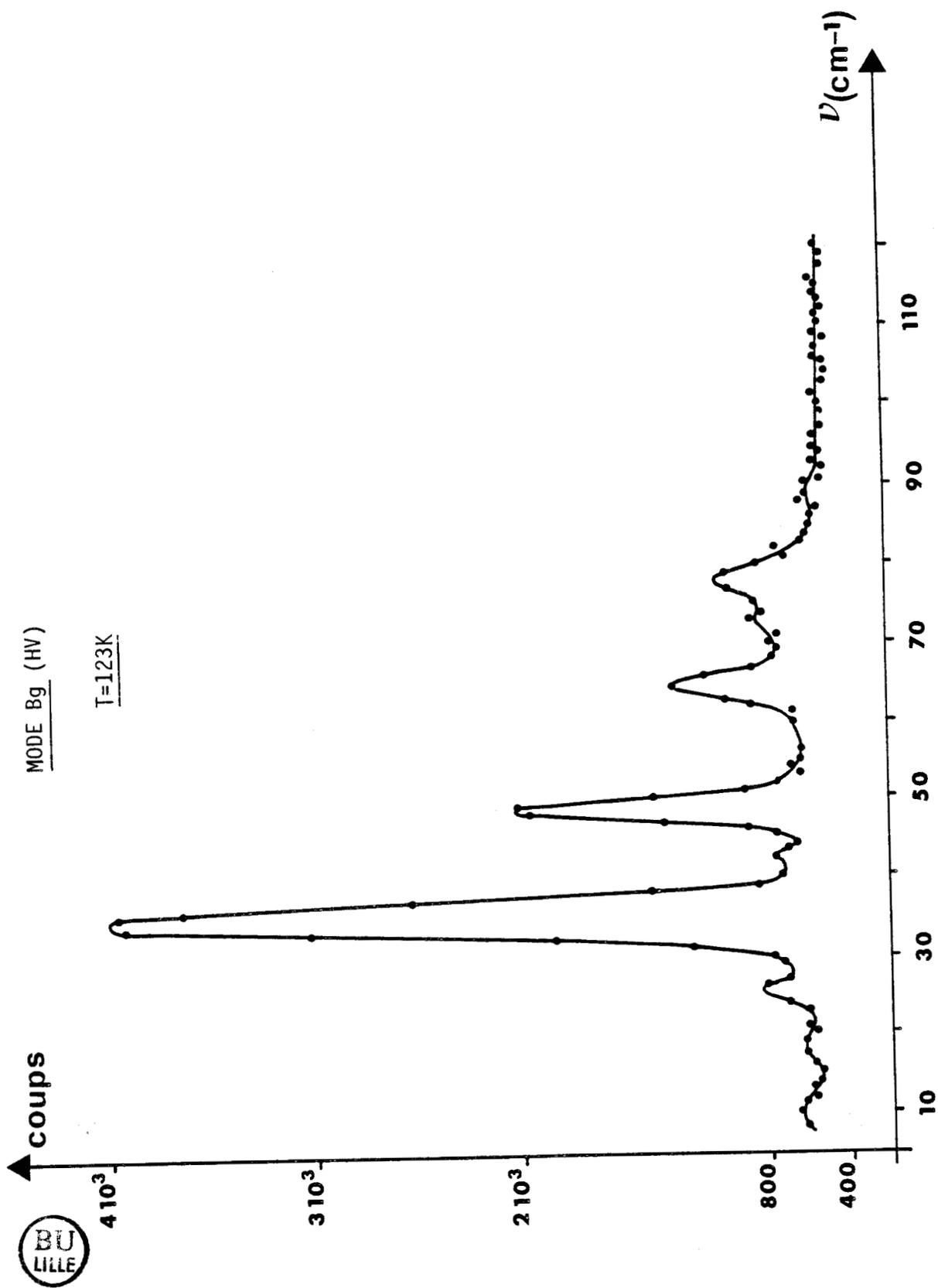


Figure VI-6.1. Phase IV : comptage photons.

Mode B_g (HV) T = 123K - phase IV	Mode B_g (VH) T = 277K - phase III
$\nu_1 \# (10 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$	
$\nu_2 \# (18 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$	
$\nu_3 \# (25,5 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$	
$\nu_4 \# (31 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$	$(23.6 \pm 1.4) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_5 \# (35 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$	$(29.51 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_6 \# (42 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$	$(32.55 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_7 \# (48.5 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$	$(42.4 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_8 \# (64.5 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$	$(57.74 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_9 \# (73 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$	$(72.4 \pm 0.3) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{10} \# (78 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$	
?	
$\nu_{11} \# (88 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$	

Tableau VI-6.1. Fréquences du mode B_g relatives aux phases IV et III.



bandes comme liées à une transition structurale (chapitre IV). Quand la température augmente certaines bandes viennent se fondre en une seule bande caractéristique de la phase III. Tout ce qu'on peut dire, c'est que ce spectre (fig. VI-6.1) n'est encore une fois que la signature formelle de la présence d'une transition de phase basse température. Pour renforcer le caractère "évanouissement" progressif des bandes supplémentaires, nous présentons sur les figures VI-6.2 à 5 les spectres Raman enregistrés à une température $T = 173\text{K}$. Ces spectres sont affinés à partir de 6 oscillateurs amortis, avec un facteur de mérite meilleur que 2 %. Il est bien évident que ces spectres correspondent à plus de 6 oscillateurs dans la phase IV. La présence de la raie Rayleigh nous empêche une accumulation pour une fréquence inférieure à 8 cm^{-1} . Il est toutefois facile de remarquer la persistance du mode proche de 10 cm^{-1} et la disparition de celui proche de 18 cm^{-1} .

Nous reportons sur le tableau VI-6.2 les résultats d'affinement des paramètres ν_j et Γ_j .

modes	A_g (VV)	A_g (HH)	
ν_1	24.24 cm^{-1}	24.2 cm^{-1}	ν_j $T = 173\text{K}$
ν_2	32.48 cm^{-1}	32.61 cm^{-1}	
ν_3	34.88 cm^{-1}	35 cm^{-1}	
ν_4	46.72 cm^{-1}	46.73 cm^{-1}	
ν_5	61.95 cm^{-1}	62 cm^{-1}	
ν_6	75.15 cm^{-1}	75 cm^{-1}	
ν_1	1.06 cm^{-1}	1.6 cm^{-1}	$\Gamma_{j/2}$ $T = 173\text{K}$
ν_2	1.43 cm^{-1}	1.37 cm^{-1}	
ν_3	1.24 cm^{-1}	1.32 cm^{-1}	
ν_4	1.8 cm^{-1}	1.76 cm^{-1}	
ν_5	3.51 cm^{-1}	3.52 cm^{-1}	
ν_6	6 cm^{-1}	5.6 cm^{-1}	



Tableau VI-6.2.

BR-ADM(VV=AG) T=173 K

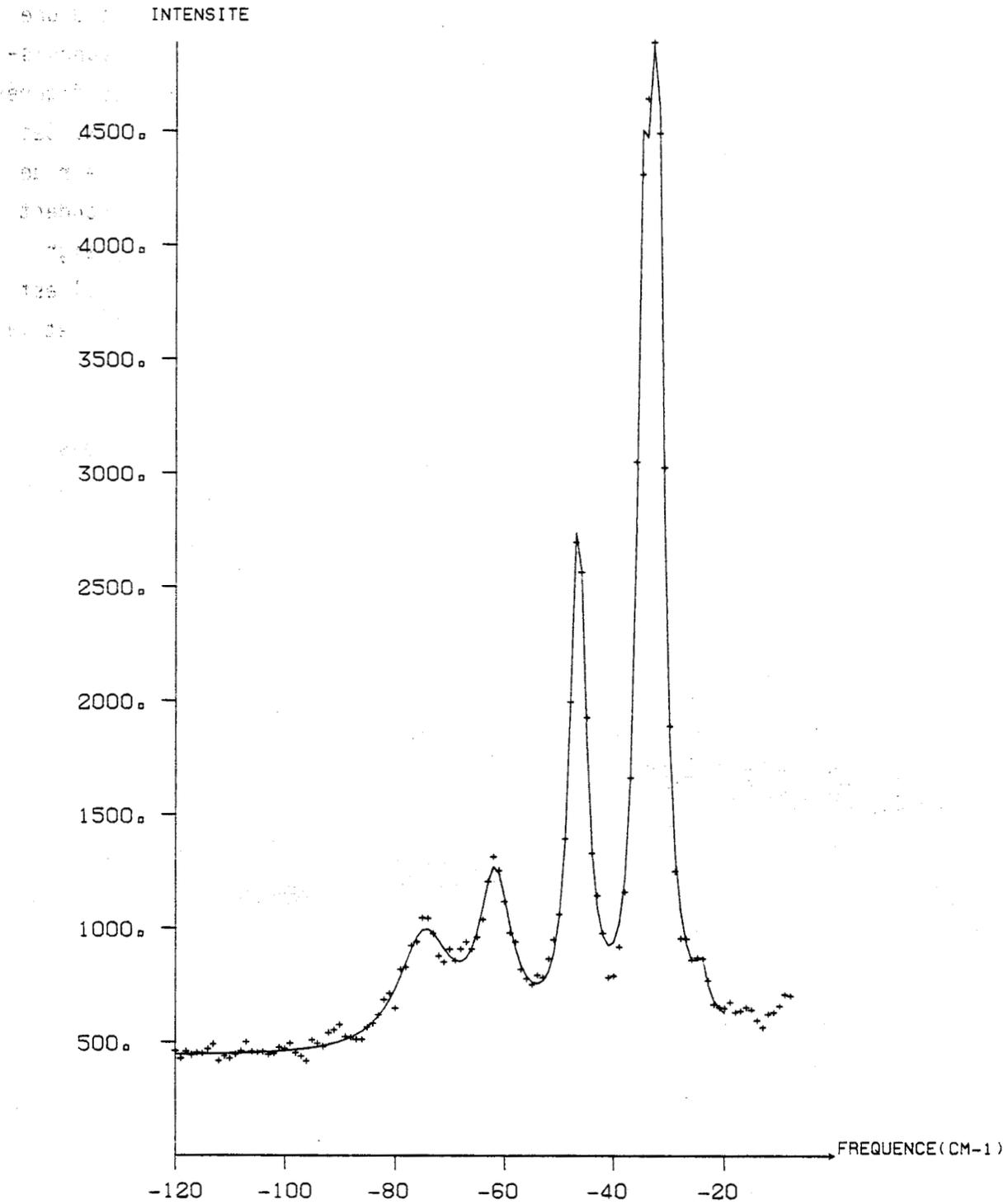


Figure VI-6.2. Lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation VV).

BR-ADM(VH=BG) T=173 K

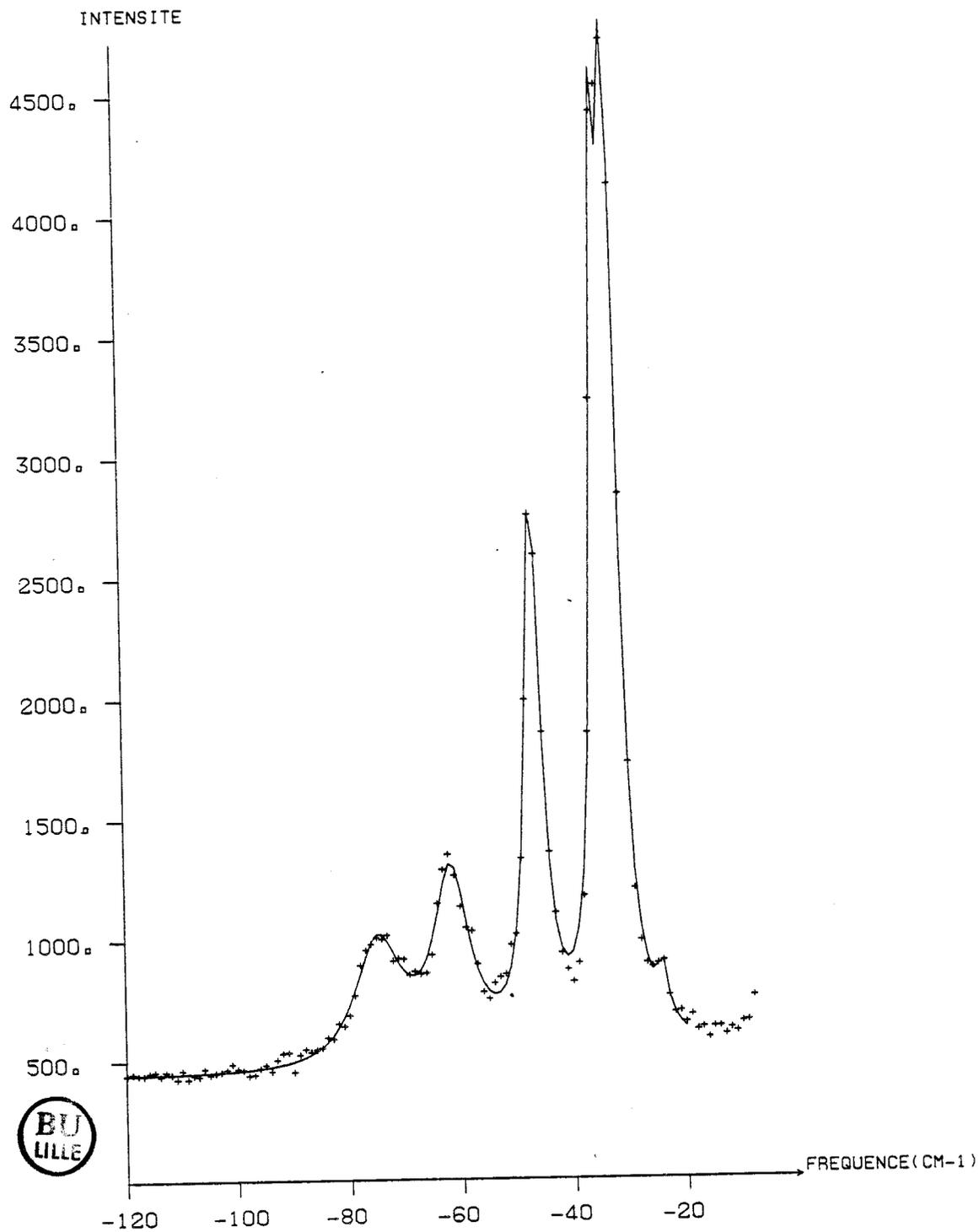


Figure VI-6.3. Lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation VH).

BR-ADM (HV=BG) T= 173 K

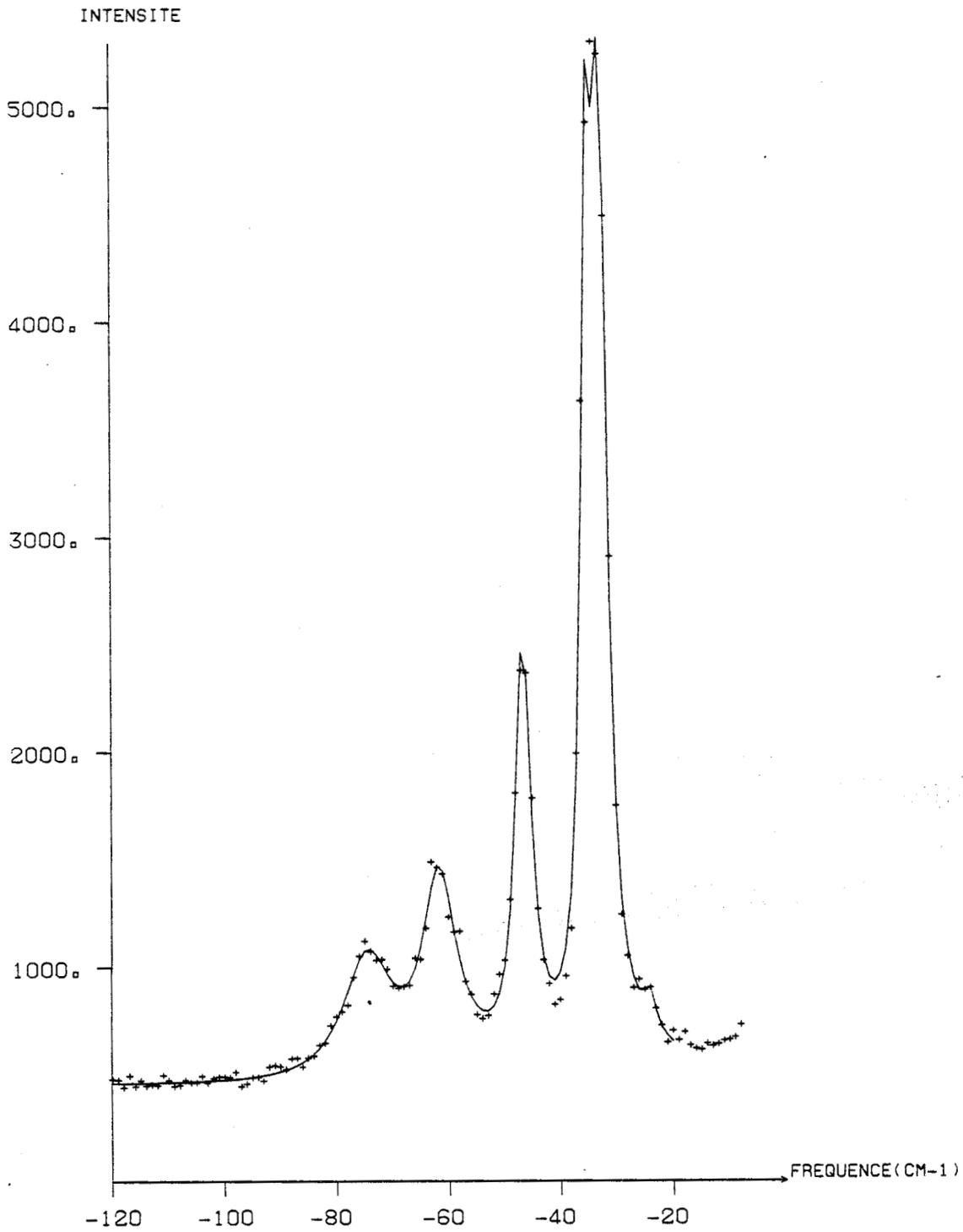


Figure VI-6.4. Lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation HV).

BR-ADM (HH=AG) T= 173 K

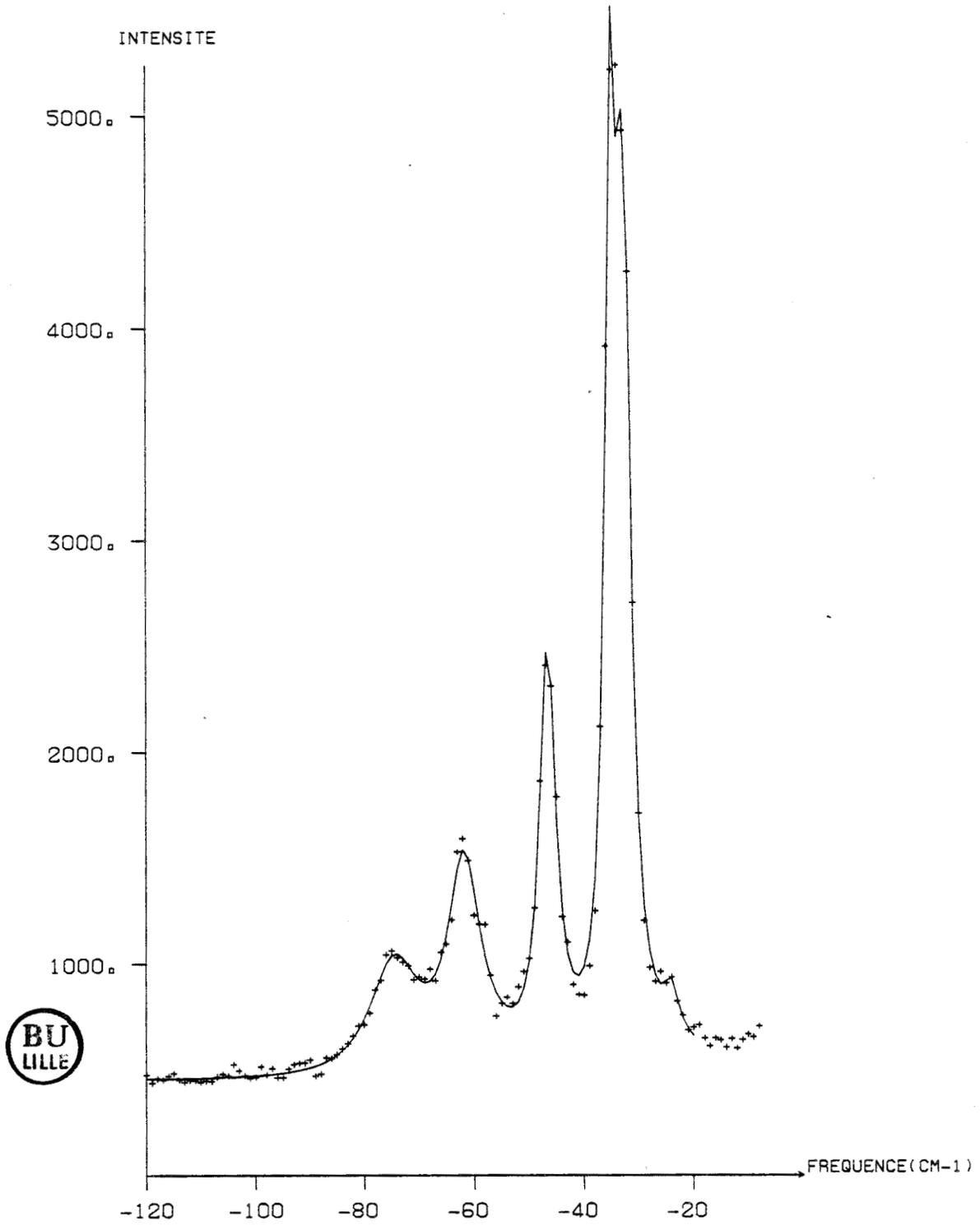


Figure VI-6.5. Lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation HH).

modes	B _g (VH)	B _g (HV)	
ν ₁	24.3 cm ⁻¹	24.2 cm ⁻¹	ν _j 173K
ν ₂	32.65 cm ⁻¹	32.62 cm ⁻¹	
ν ₃	35.1 cm ⁻¹	34.95 cm ⁻¹	
ν ₄	46.7 cm ⁻¹	46.69 cm ⁻¹	
ν ₅	61.84 cm ⁻¹	61.87 cm ⁻¹	
ν ₆	75.15 cm ⁻¹	74.5 cm ⁻¹	
ν ₁	1.29 cm ⁻¹	1.1 cm ⁻¹	Γ _{j/2} T = 173K
ν ₂	1.38 cm ⁻¹	1.5 cm ⁻¹	
ν ₃	1.33 cm ⁻¹	1.26 cm ⁻¹	
ν ₄	1.74 cm ⁻¹	1.72 cm ⁻¹	
ν ₅	3.57 cm ⁻¹	3.67 cm ⁻¹	
ν ₆	5.35 cm ⁻¹	5.42 cm ⁻¹	



Tableau VI-6.2. (suite)

Résultats d'affinement à base
d'oscillateurs amortis.

B - 2) Phase III.

La gamme de température utilisée pour cette phase est 200K - 279K. Nous discutons ici de spectres enregistrés sur différents cristaux placés dans des orientations identiques à celles définies précédemment et enregistrées soit d'une manière continue (figure VI-4), soit d'une manière séquentielle en utilisant un compteur de photons (figure VI-7). L'ensemble des spectres enregistrés d'une manière séquentielle, a été lissé en assimilant le profil de chaque mode à celui d'un oscillateur amorti, soit :

$$I_j(\nu) = H_j \left(1 - \exp - \frac{h\nu}{kT} \right) \cdot \frac{\nu (\nu_j \Gamma_j)^2}{(\nu^2 - \nu_j^2)^2 + \nu^2 \Gamma_j^2}$$

- ν_j : fréquence du mode j
- Γ_j : largeur totale du mode j
- H_j : intensité au pic du mode j .

Dans chaque spectre enregistré pour une condition de polarisation donnée, il est nécessaire d'introduire six oscillateurs pour rendre compte du spectre (coefficient de mérite du lissage $\leq 4 \%$).

Ainsi, l'ensemble des valeurs ν_j et Γ_j aux différentes températures étudiées a été obtenu et est reporté sur les figures VI-8.1 à 10. On notera à l'approche du point de transition à $T_2 = 279K$, une indétermination importante de certains de ces paramètres, correspondant à un recouvrement de plusieurs modes conduisant à un "évanouissement" de certaines structures, de raies à cause de la présence du désordre uniaxial.

On observera surtout que même si six modes apparaissent dans chaque spectre de symétrie A_g ou B_g , ces modes ont des fréquences et des largeurs identiques (au regard des barres d'erreur).

On constate de plus sur les spectres des figures VI-7.1. à VI-7.4. une identité des structures des spectres en VV (A_g) et VH (B_g) ainsi que HV (B_g) et HH (A_g).

Les spectres représentés sur les figures VI-7.1. à VI-7.4. ont été obtenus par comptage de photons. Ils montrent de façon plus nette les bandes caractéristiques que les mêmes spectres effectués par enregistrement continu (figure VI-4.4).

Les spectres à 241K de la figure VI-3 et de symétrie B_g (typiques de la phase III pour ce cristal), font apparaître clairement un mode fortement dépendant de la température à 39 cm^{-1} à 241K. De toute façon pour cette série de spectres, on constate qu'en phase III, il existe des spectres pour lesquels le nombre de modes est supérieur à six (apparemment en contradiction avec l'analyse par théorie des groupes).

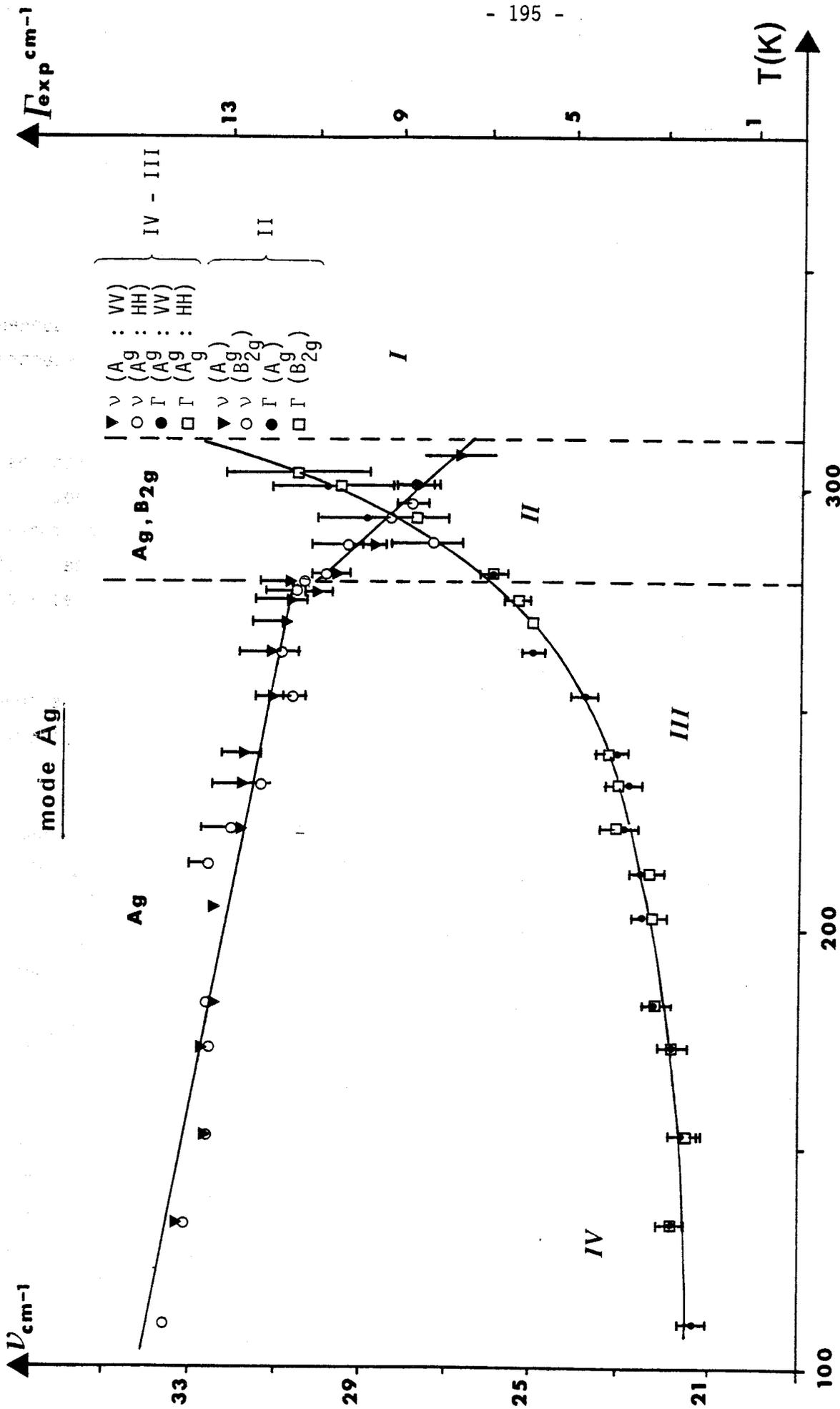


Figure VI-8.1. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 33 \text{ cm}^{-1}$ (à 153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.



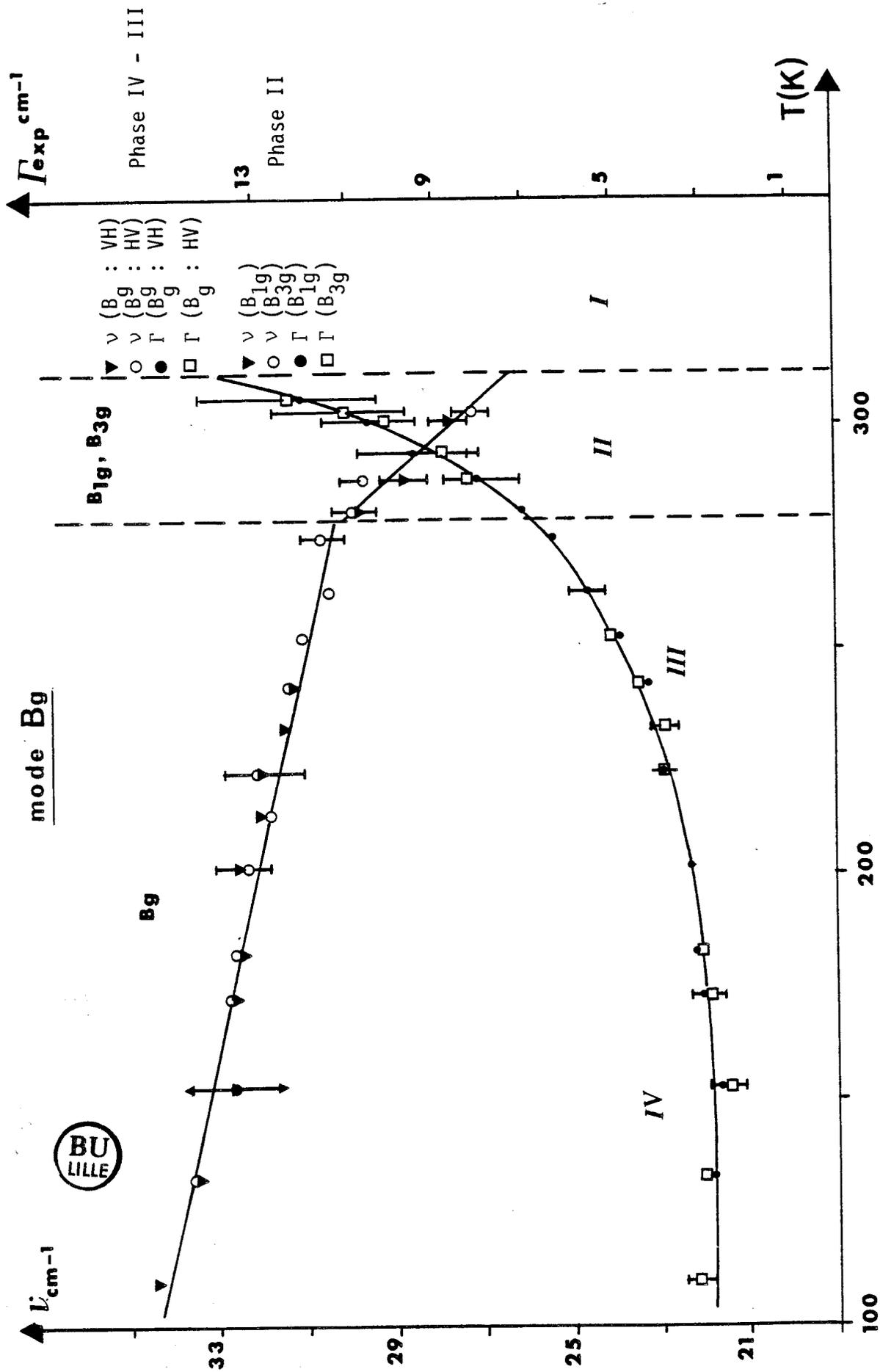


Figure VI-8.2. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 33 \text{ cm}^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.

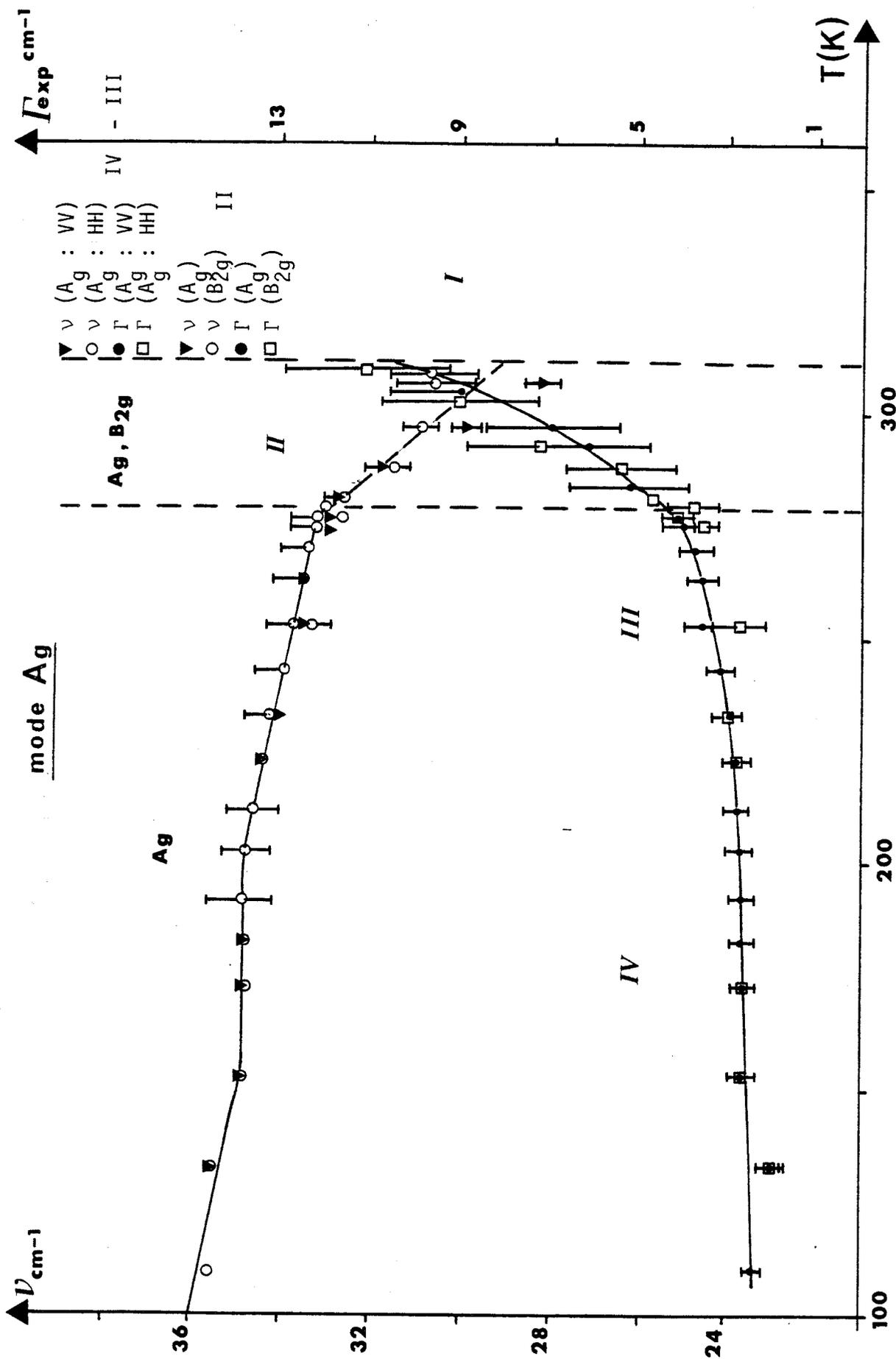


Figure VI-8.3. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 35 \text{ cm}^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoacétacétyle.



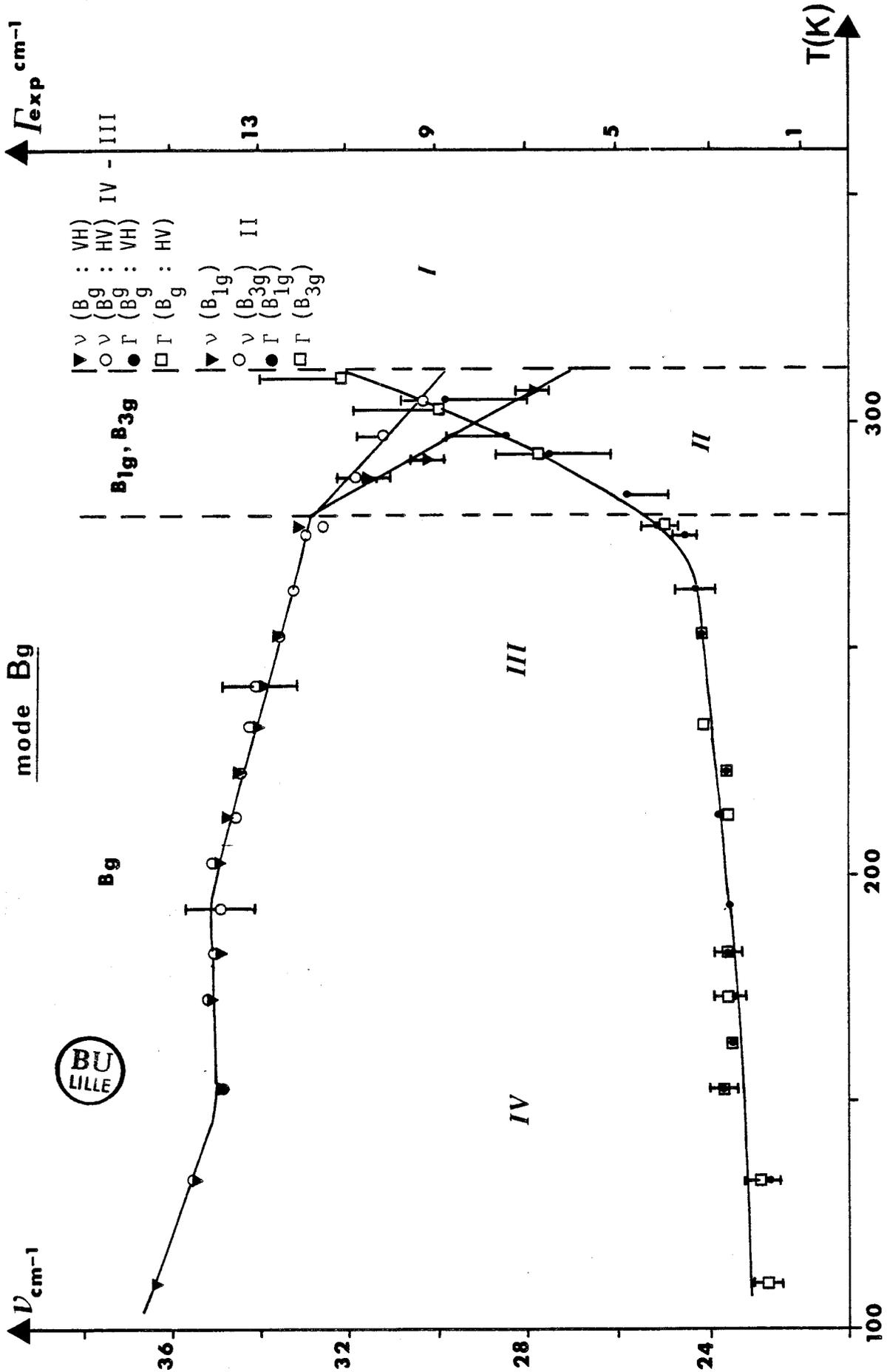


Figure VI-8.4. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 35 cm^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.

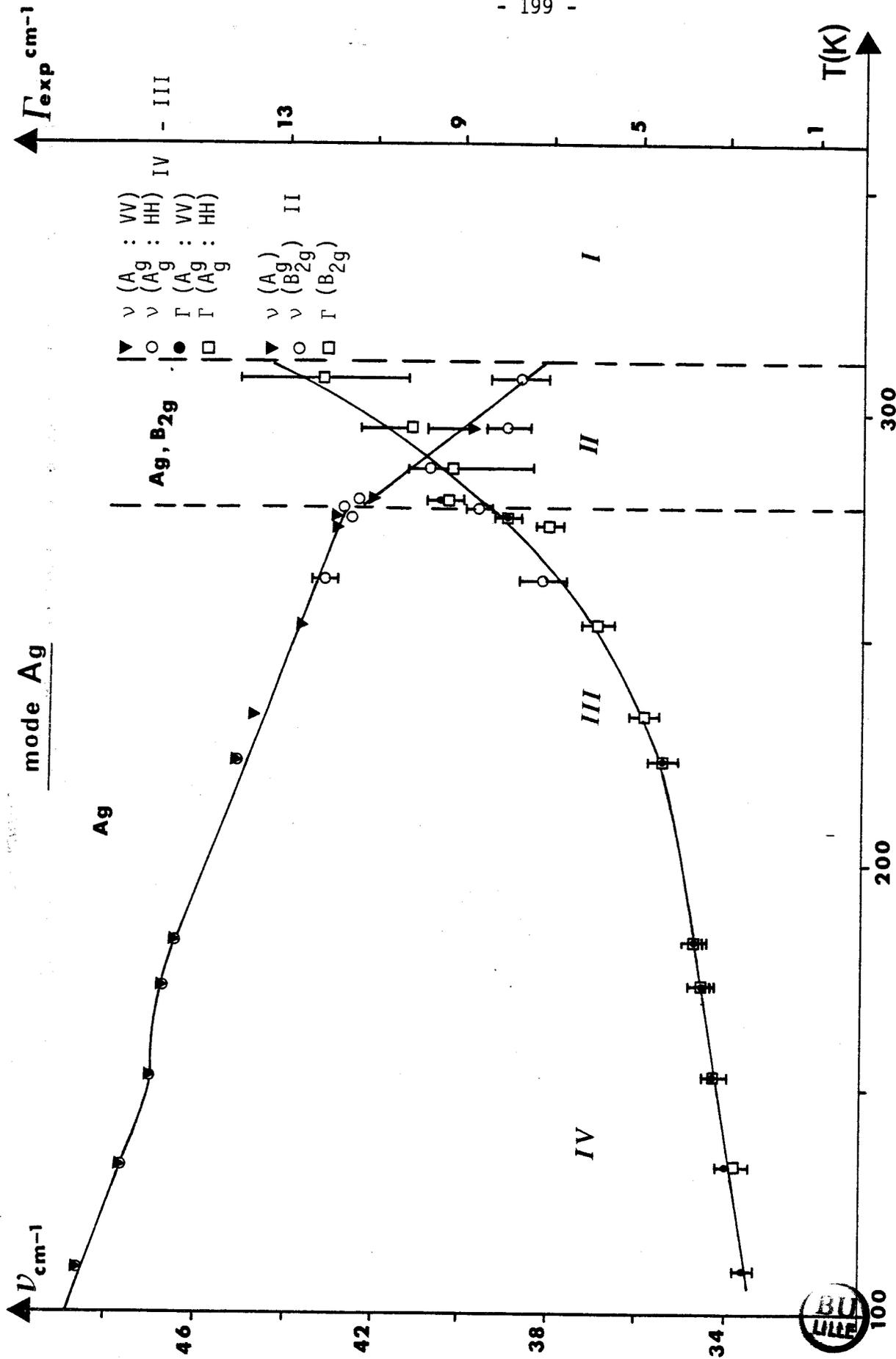


Figure VI-8.5. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 47 \text{ cm}^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.



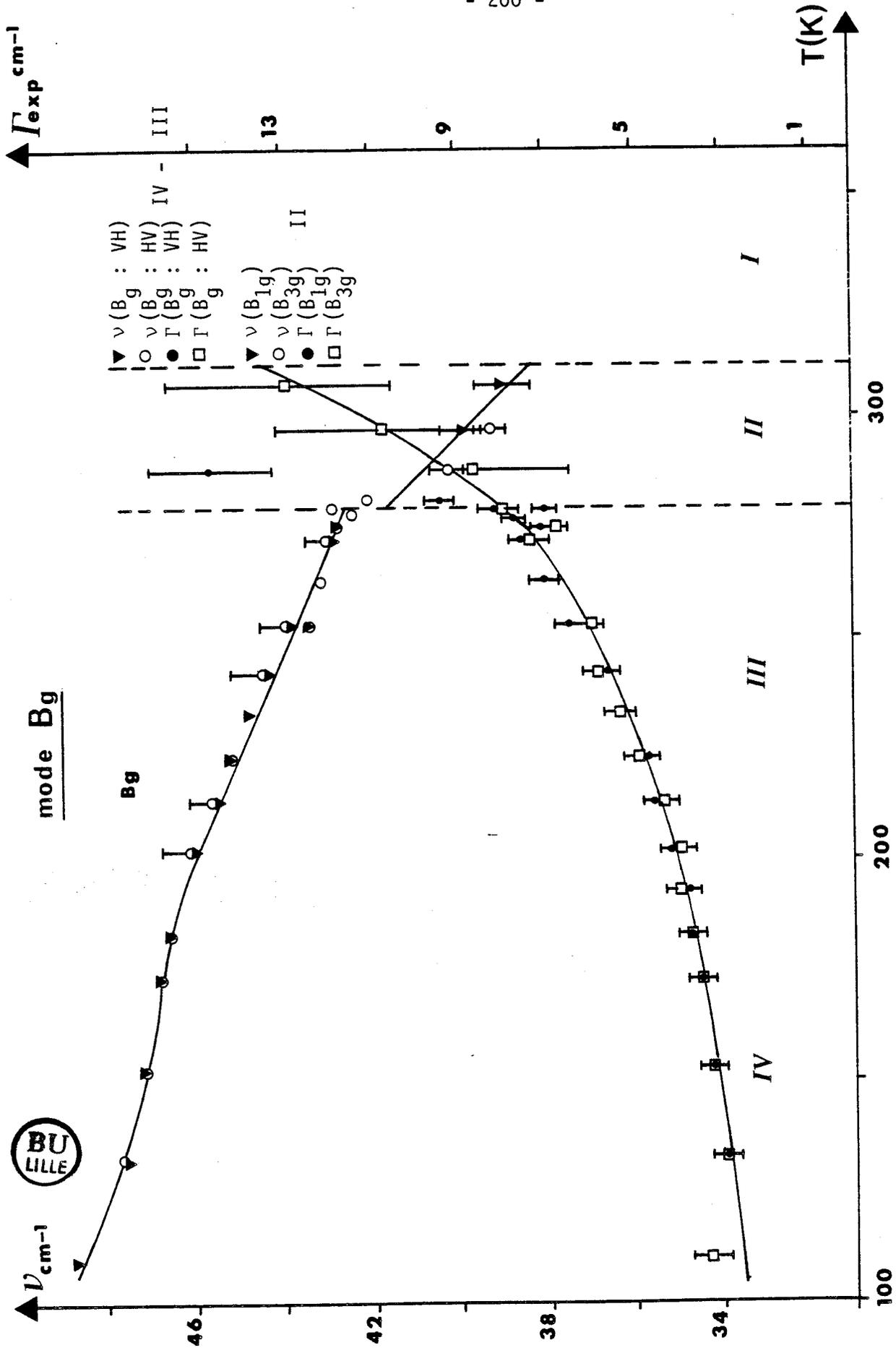


Figure VI-8.6. Evolution de la fréquence et de la largeur de la raie à $\nu \# 47 \text{ cm}^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.

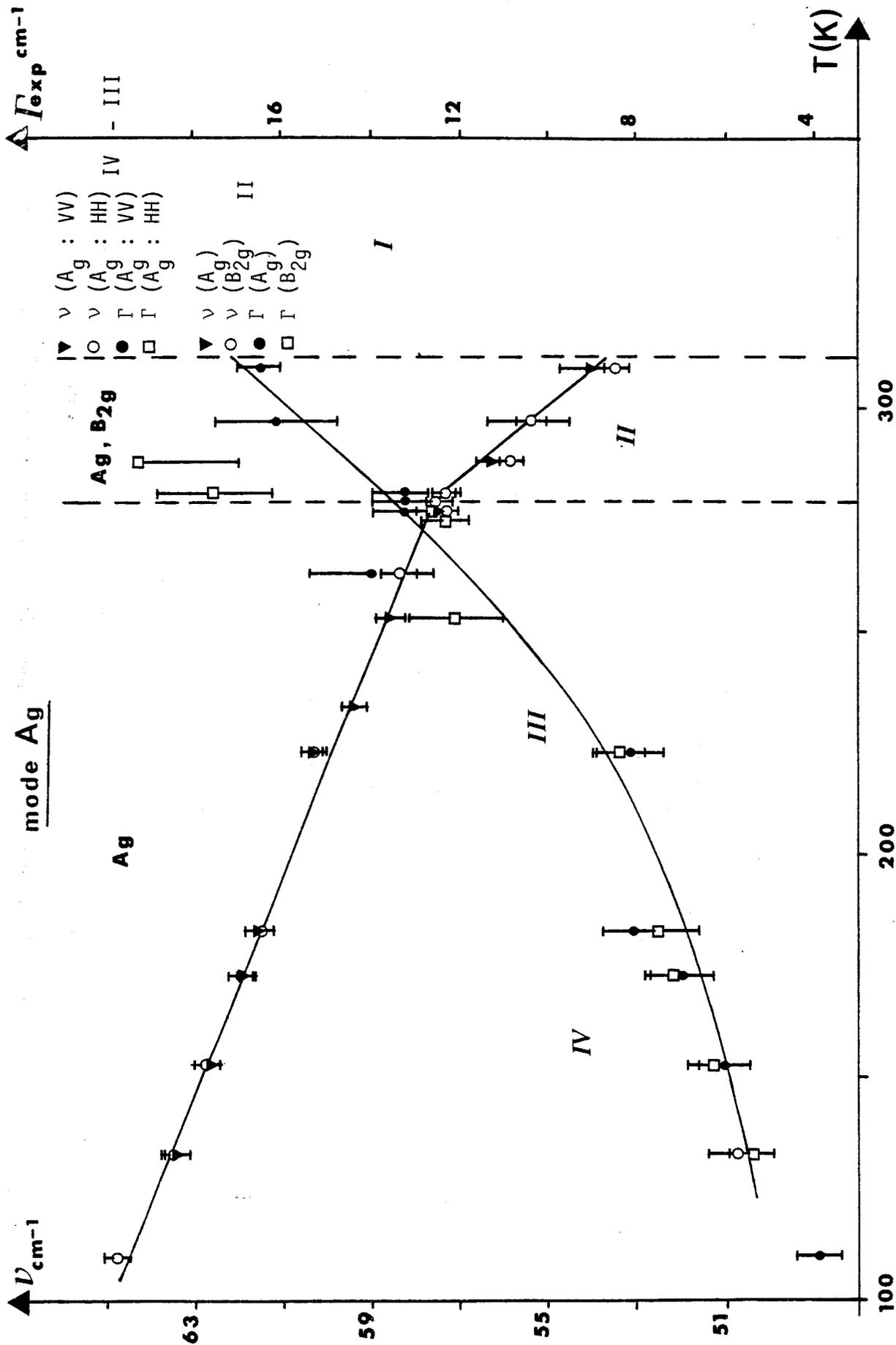


Figure VI-8.7. Variation avec la température de ν et Γ de la raie à ν # 62.8 cm⁻¹ (153 K) dans les différentes phases du bromoadamantane.



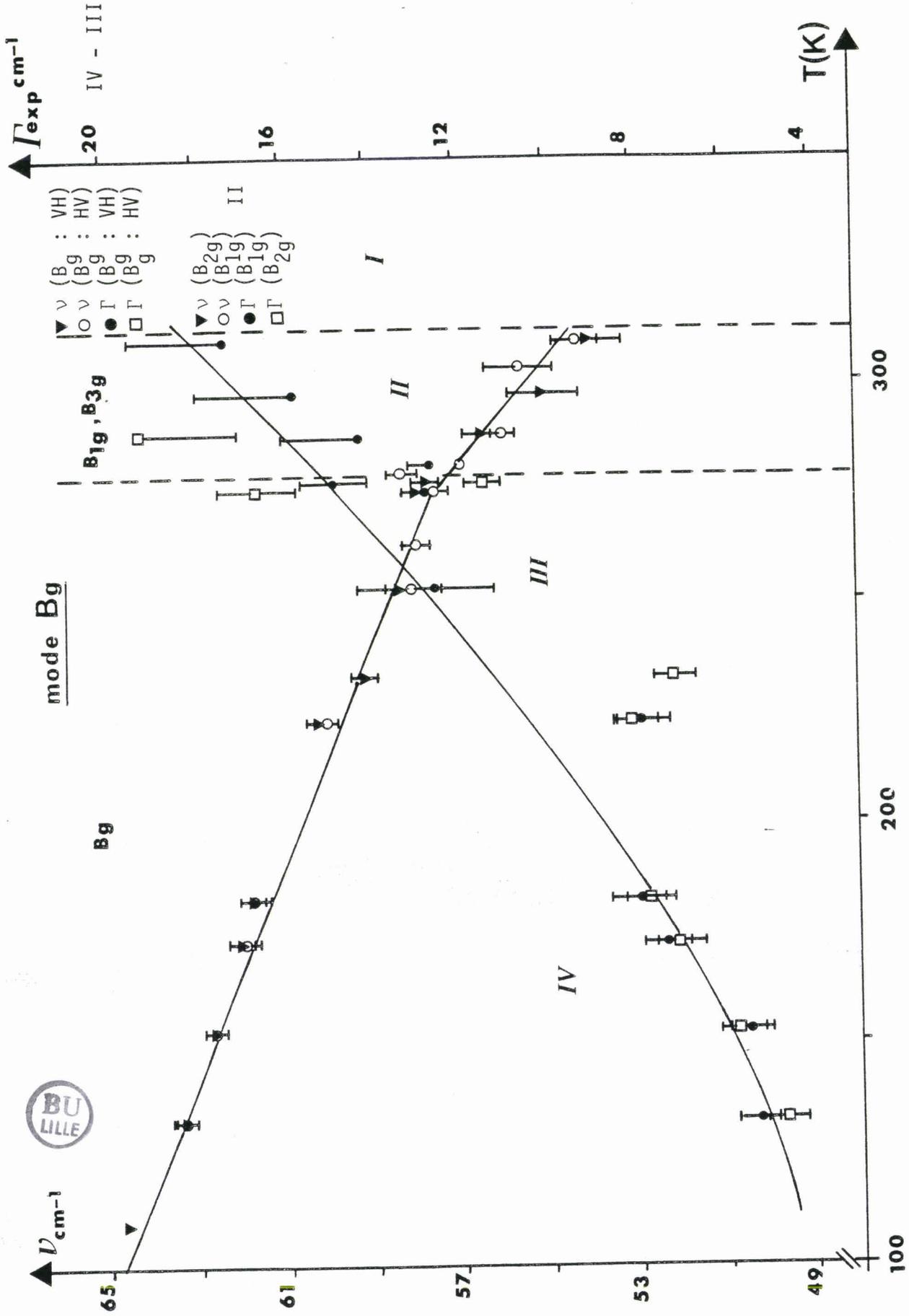


Figure VI-8.8. Variation avec la température de la raie à $\nu \neq 62.8 \text{ cm}^{-1}$ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.

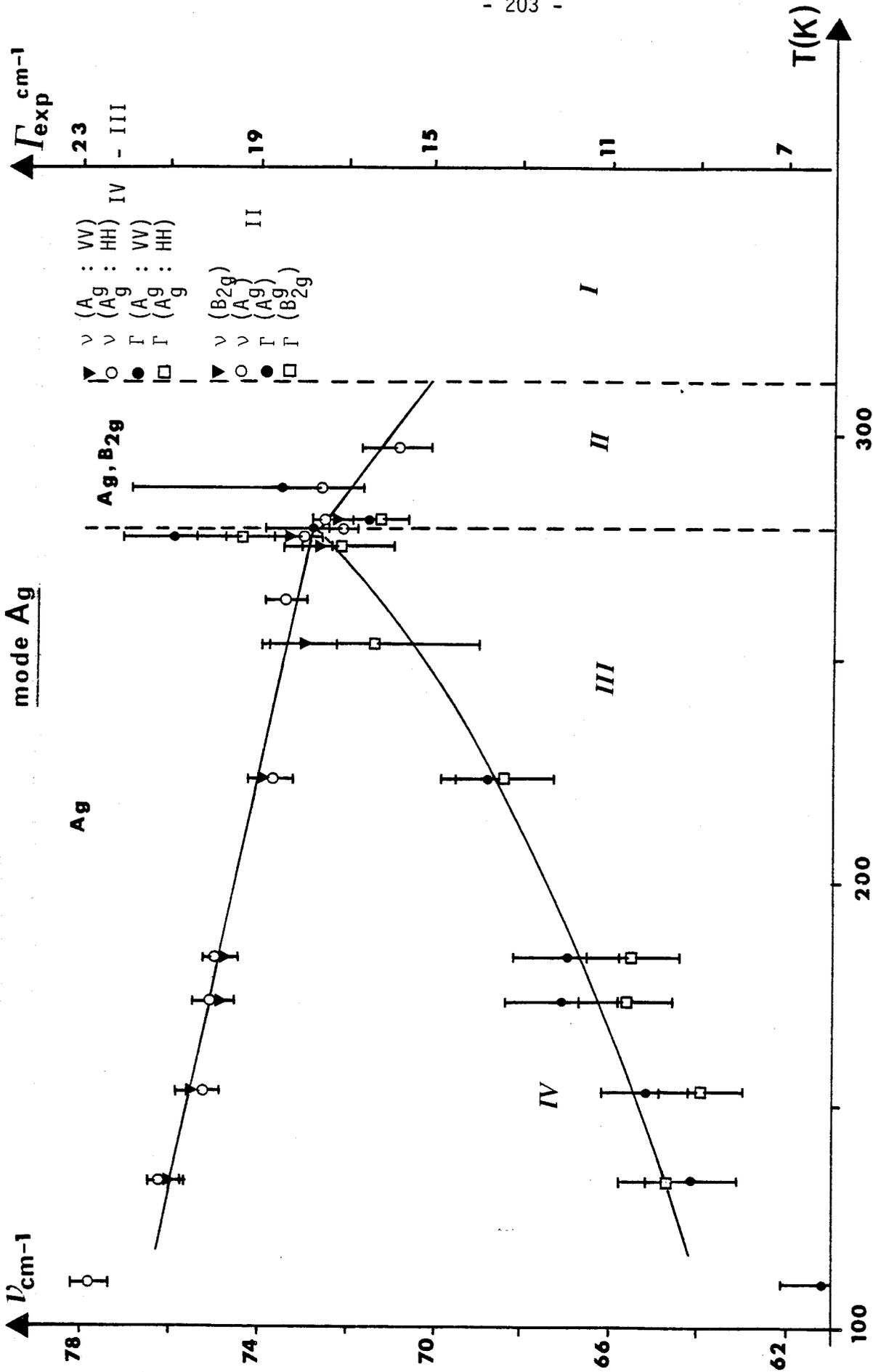


Figure VI-8.9. Variation avec la température de ν et Γ de la raie à 75.5 cm⁻¹ (153 K) dans les différentes phases solides du bromoadamantane.



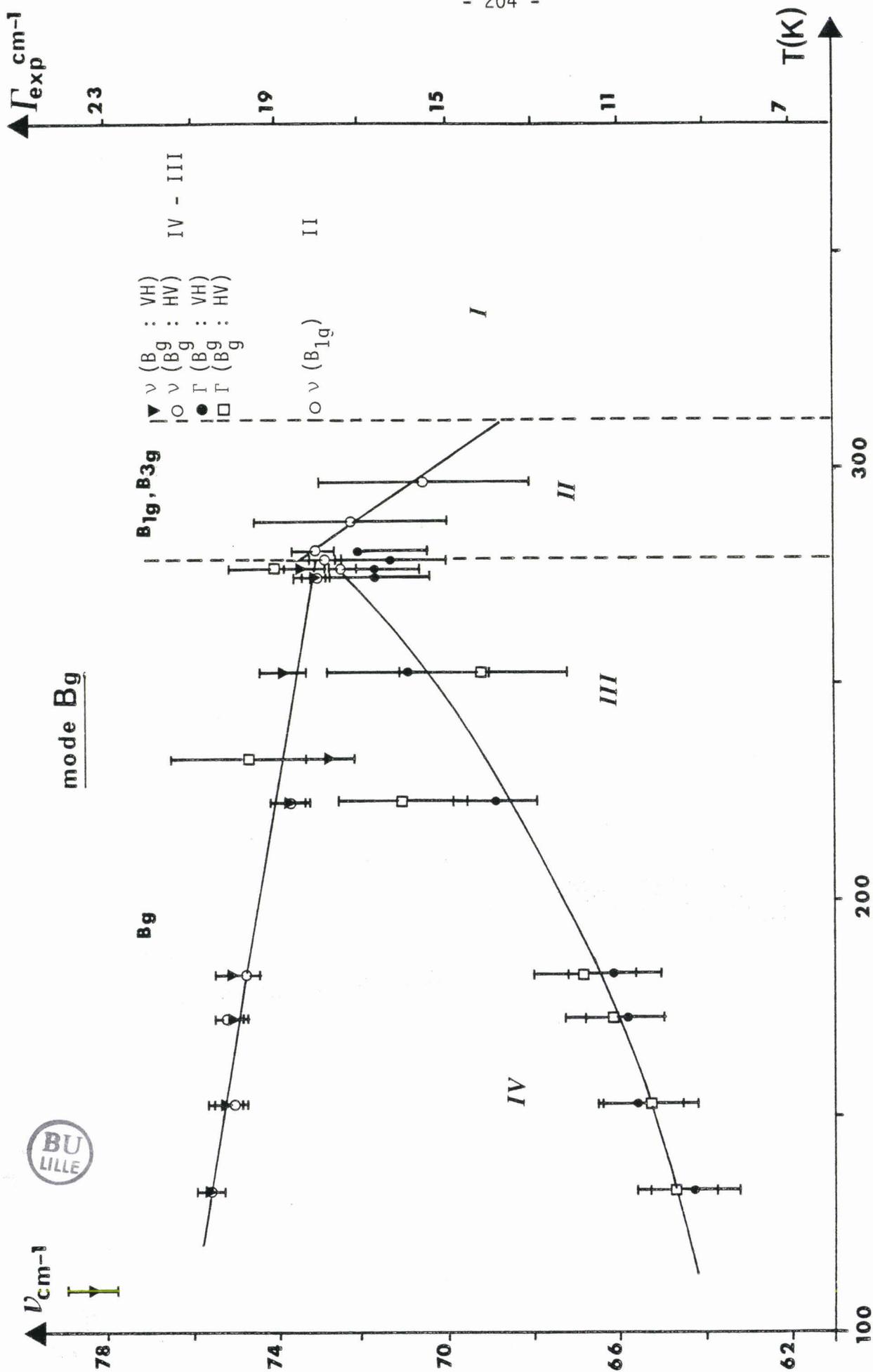


Figure VI-8.10. Variation avec la température de ν et Γ de la raie à 75.5 cm^{-1} (153 K) dans les différentes phases solides du bromoacetylantane.

BR-ADM(VV=AG) T=277 K

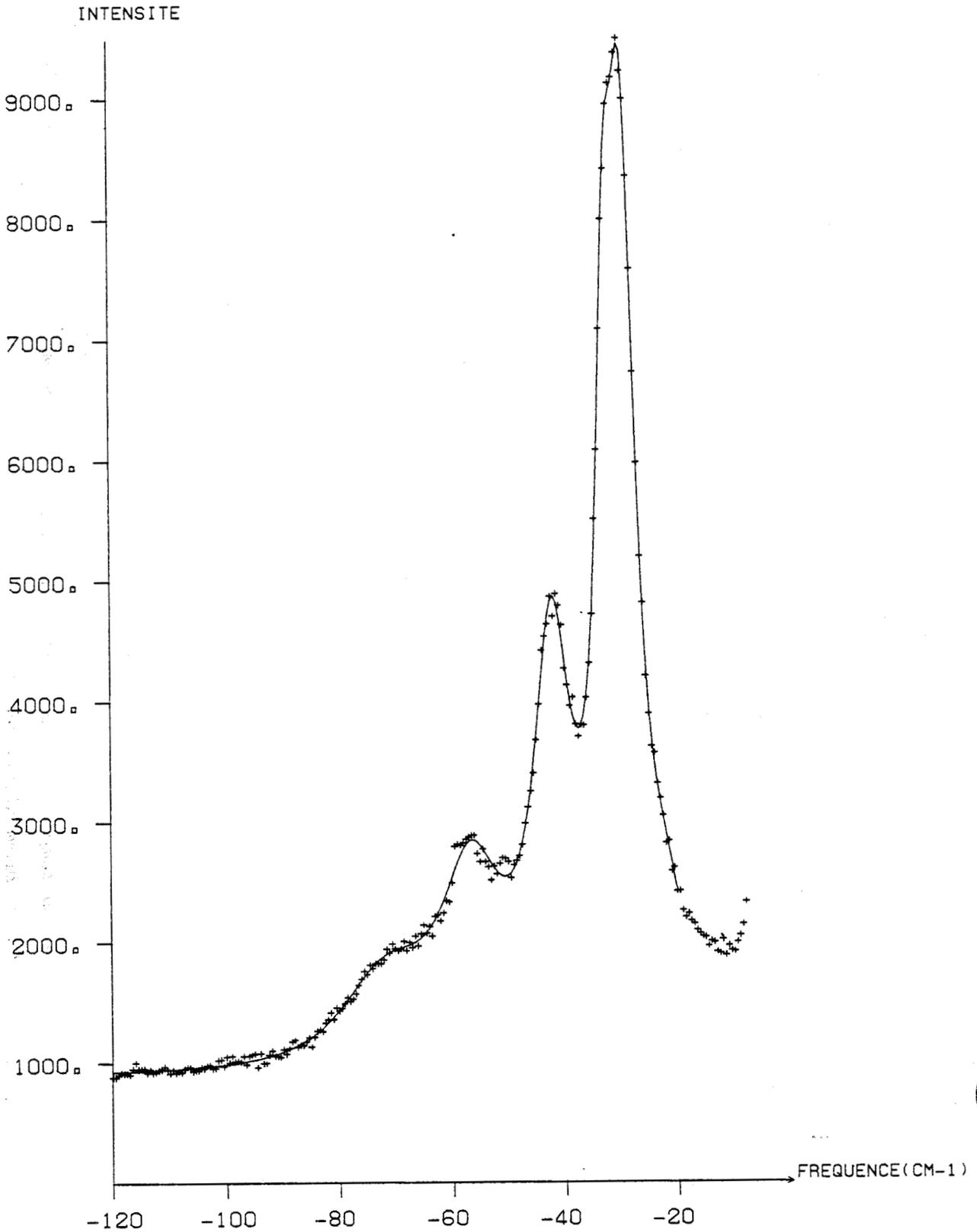


Figure VI-7.1. Phase III : lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation VV).

BR-ADM(HH=AG) T=277 K

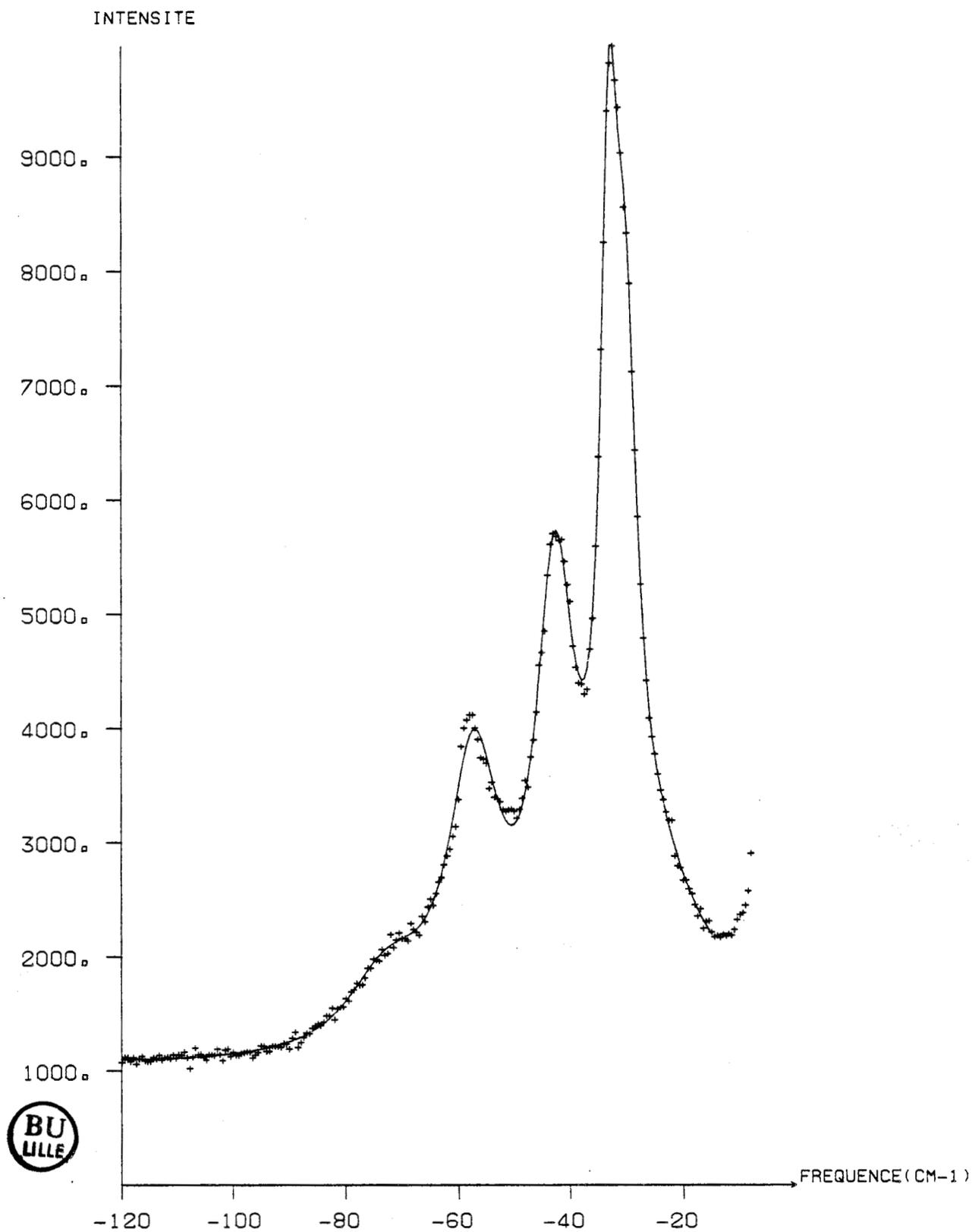


Figure VI-7.2. Phase III : lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation HH).

BR-ADM (VH=BG) T=277 K

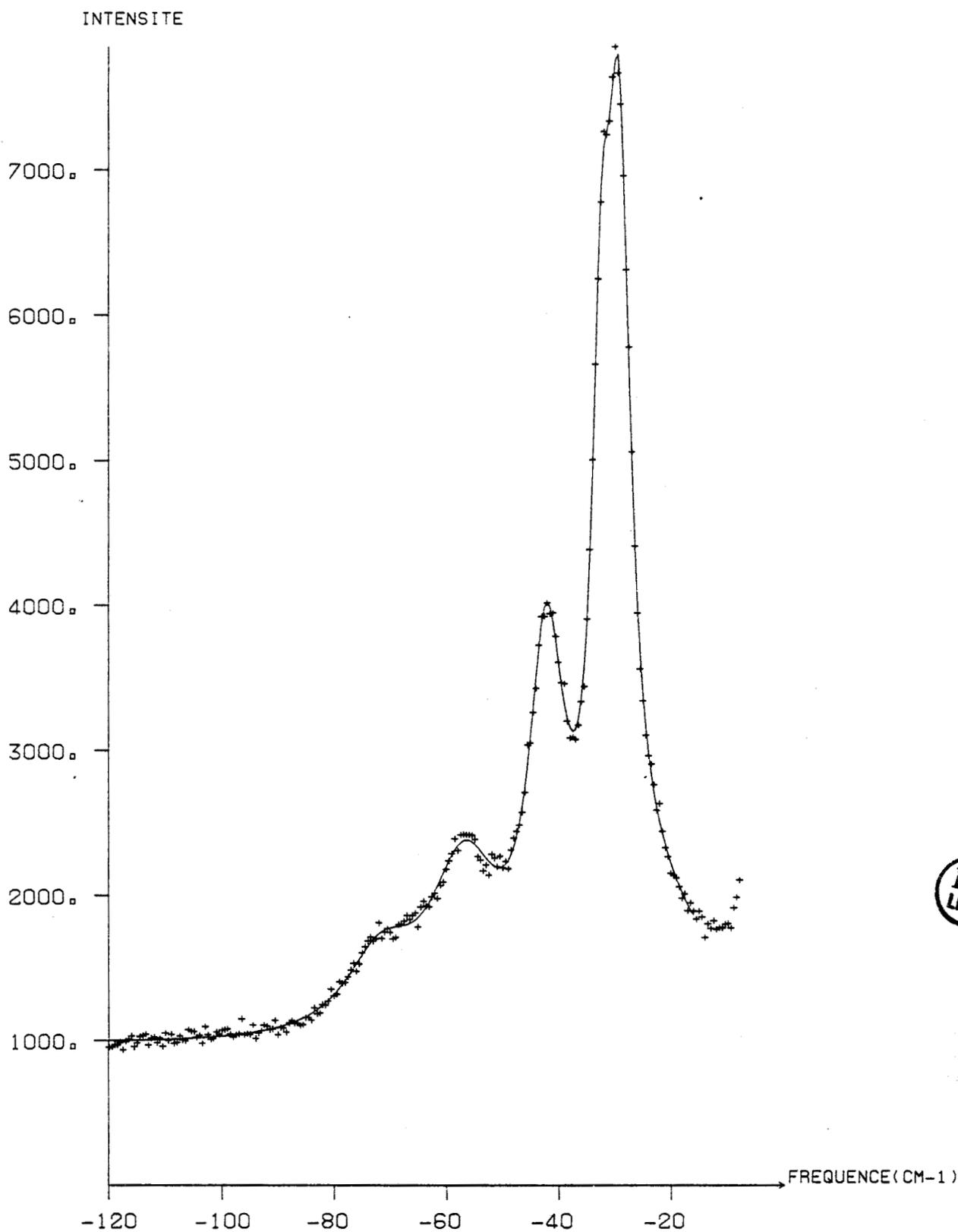


Figure VI-7.3. Phase III : lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation VH).

BR-ADM(HV=BG) T=277 K

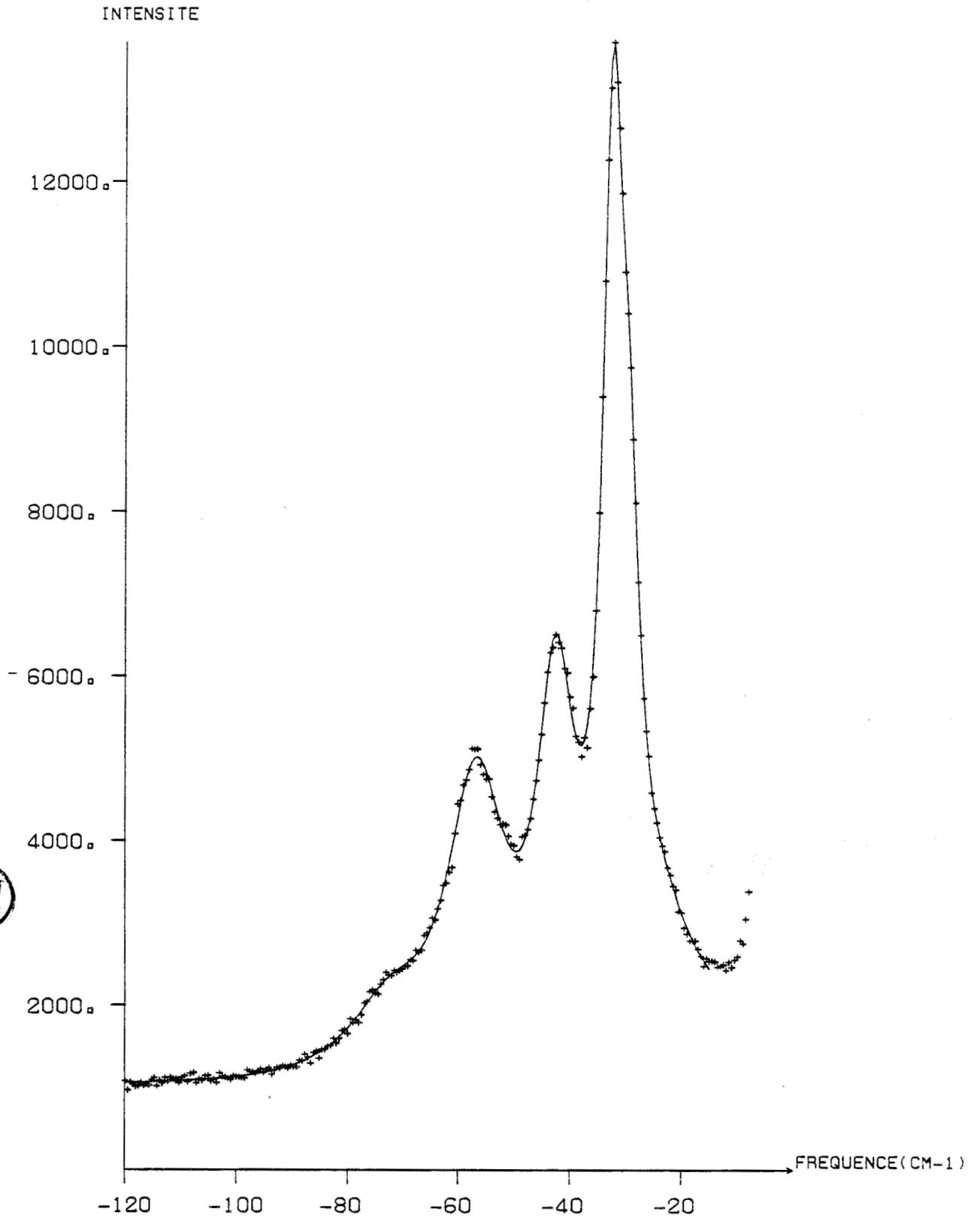


Figure VI-7.4. Phase III : lissage à l'aide de six oscillateurs amortis (polarisation HV).

En fait, on a observé en diffraction X l'apparition de domaines au passage de la transition à $T_2 = 279\text{K}$. L'axe b de la phase orthorhombique qui a été mis vertical dans l'expérience Raman et qui est l'axe c_2 qui subsiste à la transition, est "tilté" par rapport à la verticale lors de la transition, de plus la taille des domaines et leurs orientations respectives par rapport aux conditions de polarisations de l'expérience Raman peuvent être différentes. Ces effets peuvent rendre compte des modifications de structure des spectres enregistrés sur différents échantillons. Ils indiquent aussi qu'aucun spectre n'est purement de symétrie A_g ou B_g . De plus certaines bandes larges peuvent représenter l'enveloppe de différents modes (ceci est clair à basse température figure VI-3.5). Ces remarques jointes à celle correspondant à la présence d'un mode à 39 cm^{-1} suggèrent que le nombre de modes est supérieur à six au moins à $T \leq 241\text{K}$. Au-dessus de cette température, on ne peut plus distinguer que six modes au plus sans pouvoir discerner si cela est dû à un effet de recouvrement des bandes lié à leurs élargissements ou à une "transition" qui aurait lieu dans le domaine $241\text{K} - 261\text{K}$ (aucune anomalie n'a été observée en A.T.D). Toutefois, on doit se rappeler que les analyses en diffraction X indiquent des anomalies dans cette gamme de température. Pour l'instant, nous n'avons pas de réponses précises pour expliquer ces modifications. Si on se base sur le groupe moyen de cette structure $[6] P2_{1/c}$, il est toutefois relativement clair que celui-ci n'est pas apte à expliquer entièrement la structure des spectres Raman. Par la suite, nous nous sommes contenté d'analyser pour les modes les mieux définis, la dépendance en température de leurs fréquences et de leurs largeurs. Nous reviendrons sur ces résultats dans le paragraphe suivant.

B - 3) Phase II.

C'est en principe dans cette phase que la situation expérimentale devrait être la plus simple, même si cette phase est une phase désordonnée. En effet, les échantillons sont fabriqués dans cette phase, leurs monocristallinités et leurs orientations peuvent être testées par diffraction X. On peut ainsi parfaitement définir l'orientation de l'échantillon sur le spectromètre (en particulier le problème de domaine n'existe pas à l'inverse de la phase III). C'est ce qui a été fait nous conduisant ainsi à mesurer dans chaque polarisation les spectres suivants :

$$VV \quad c \quad (bb) \quad a \rightarrow A_{1g}$$

$$VH \quad c \quad (bc) \quad a \rightarrow B_{2g}$$

$$HV \quad c \quad (ab) \quad a \rightarrow B_{3g}$$

$$HH \quad c \quad (ac) \quad a \rightarrow B_{1g}$$

Deux séries de spectres sont représentés sur les figures VI-5.1 à 4 et figures VI-9.1 à 4.

On constate, qu'en opposition à l'analyse par théorie des groupes, plus de trois modes sont nécessaires pour rendre compte de la structure des spectres. Ce résultat ne doit pas nous étonner. En effet, l'analyse par théorie des groupes est réalisée à partir du groupe moyen de la structure (P_{mcn} , $Z = 4$). De ce fait, cette décomposition considère une symétrie moléculaire plus importante que celle de bromoadamantane. En fait, localement, la symétrie est identique à celle de la phase basse température puisque l'élément générateur de symétrie supplémentaire de la phase II, à savoir le miroir m , n'est qu'un élément statistique. Ceci explique en particulier la continuité de structure des spectres entre les phases II et III. Le saut de fréquence de certains modes à la transition est un effet de champ cristallin tandis que le comportement des largeurs des modes est lié à l'activation du désordre. Sur les figures VI-8.1 à 10, nous avons reporté par continuité les fréquences et les largeurs des modes A_g (A_{1g} , B_{2g}) et B_g (B_{2g} , B_{3g}).

Une différence importante entre les spectres de la phase II et III est la disparition du mode voisin de 25 cm^{-1} dans la phase II. On observe également une quasi dégénérescence (par rapport aux barres d'erreurs) des fréquences de différents modes actifs en symétrie A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} . Tout comme nous l'avons déjà vu dans la phase III entre les fréquences des modes actifs en symétrie A_g et B_g . Un tel comportement est généralement le résultat d'une symétrie approchée, plus élevée que la symétrie réelle. On remarque toutefois, à la vue du tableau VI-9.1 sur lequel nous avons reporté les fréquences et les largeurs des modes qu'il y a égalité des fréquences entre les modes de symétrie A_{1g} et B_{2g} d'une part, et les fréquences des modes de symétrie B_{1g} et B_{3g} d'autre part. Chaque couple conduit conformément au diagramme de corrélation au mode A_g pour A_{1g} , B_{2g} et B_g pour B_{1g} , B_{3g} de la phase III. Les différences de largeurs que nous

BR-ADM:VV

T= 297K

INTENSITE

A_{1g}

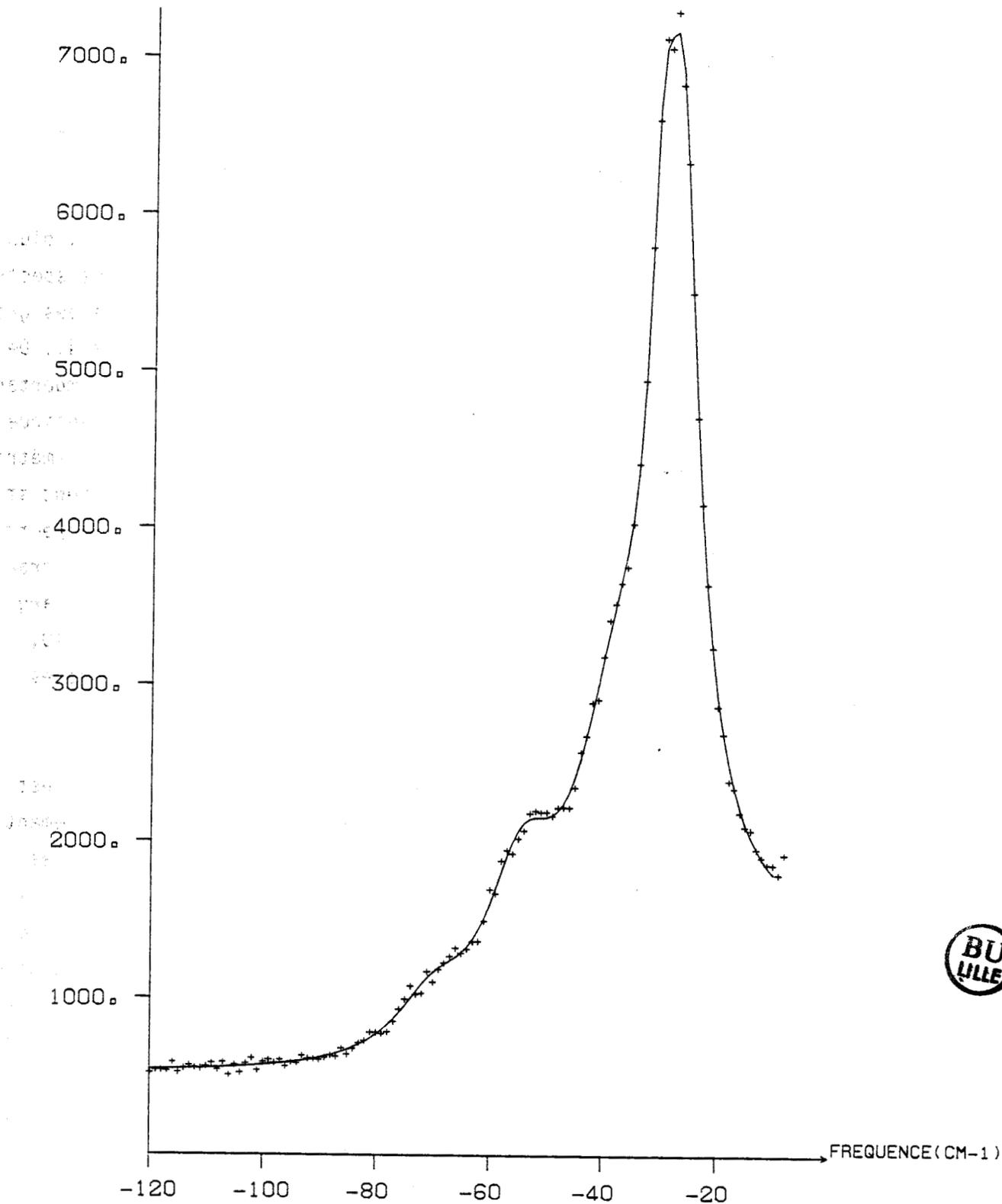


Figure VI-9.1. Phase II : lissage à l'aide de cinq oscillateurs amortis (mode A_{1g}).

BR-ADM:(VH):B2G T= 297 K

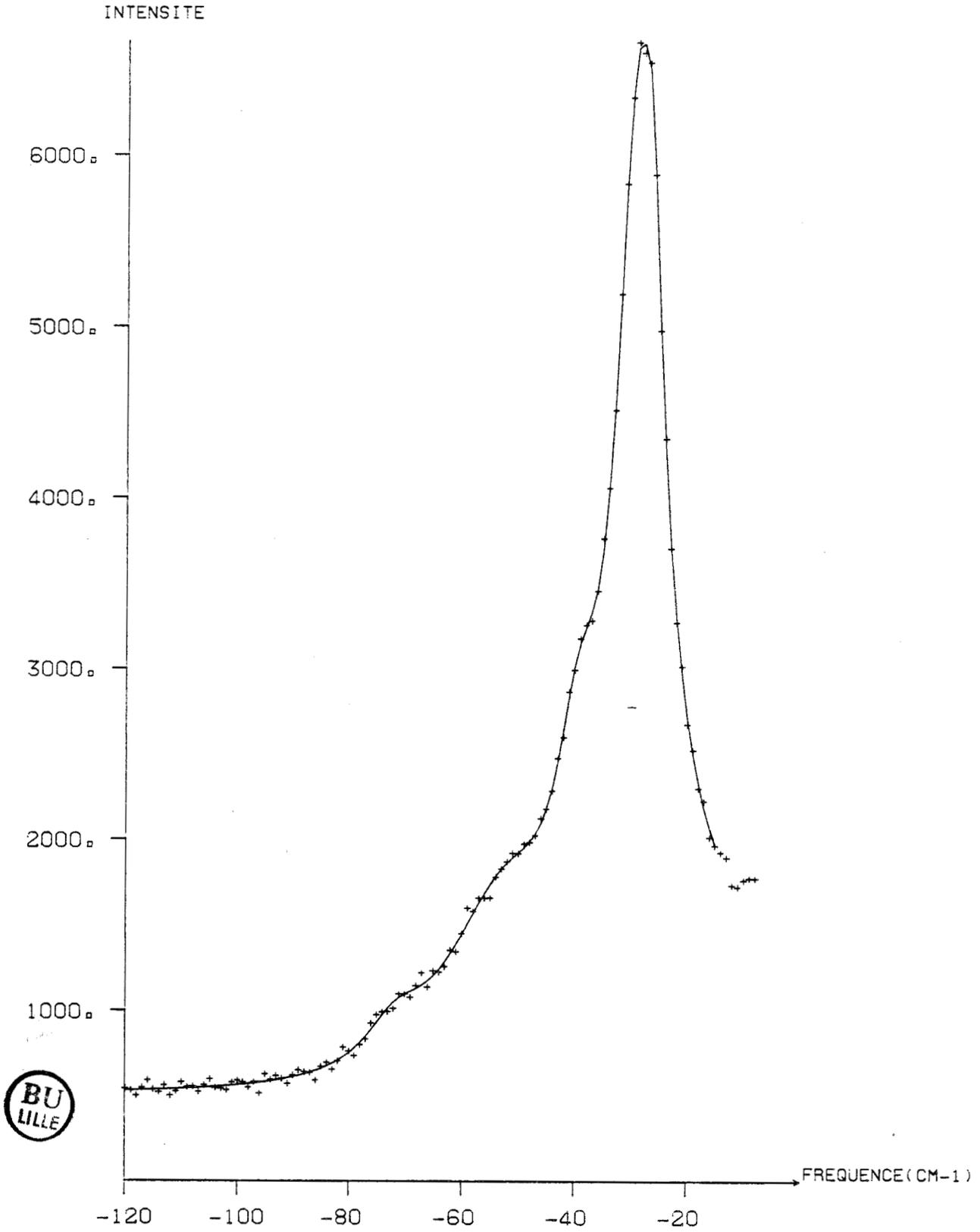


Figure VI-9.2. Phase II : lissage à l'aide de cinq oscillateurs amortis (mode B_{2g}).

BR-ADM:(HV):B3G T= 297 K

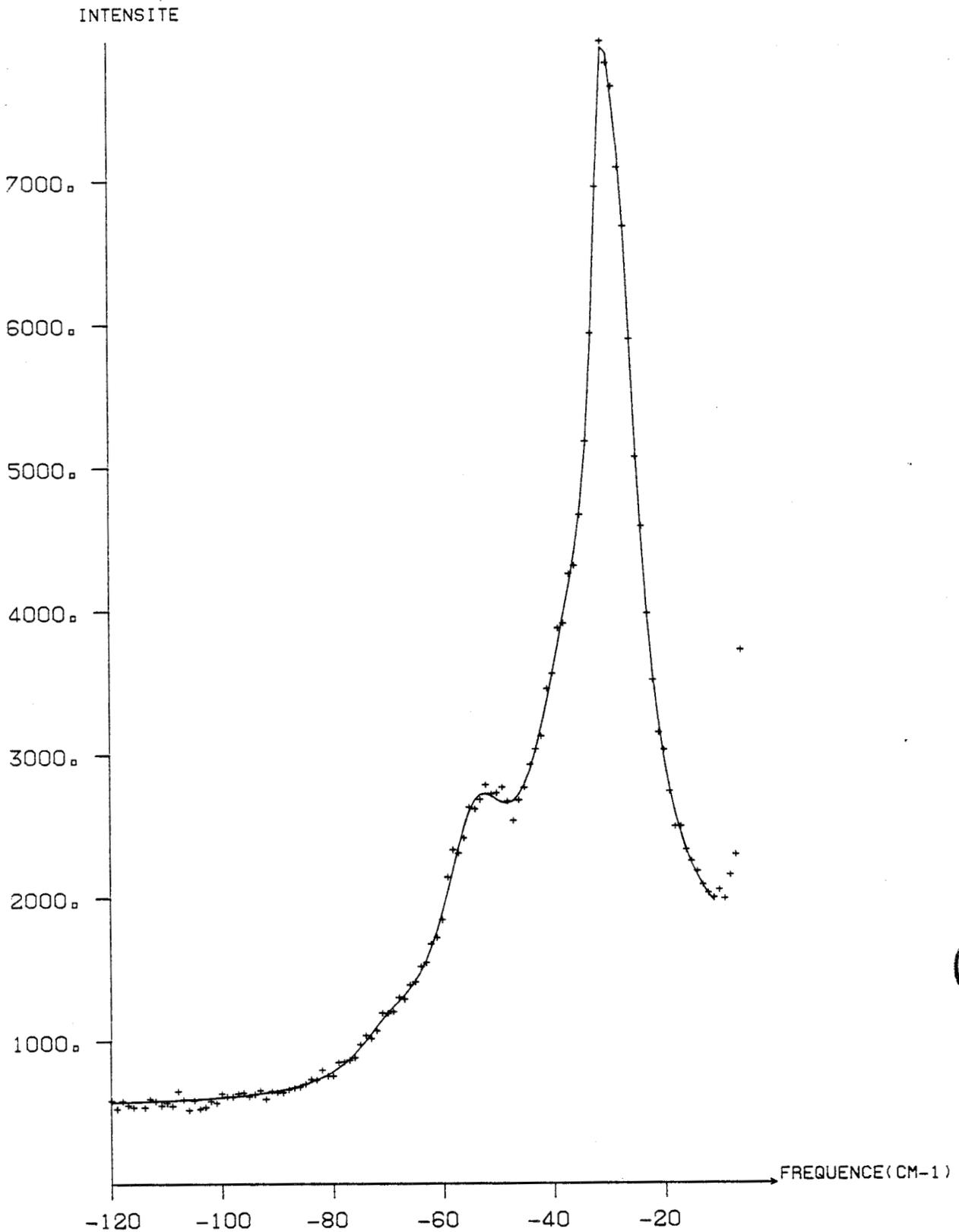


Figure VI-9.3. Phase II : lissage à l'aide de cinq oscillateurs amortis (mode B_{3g}).

BR-ADM:(HH):B1G T= 297 K

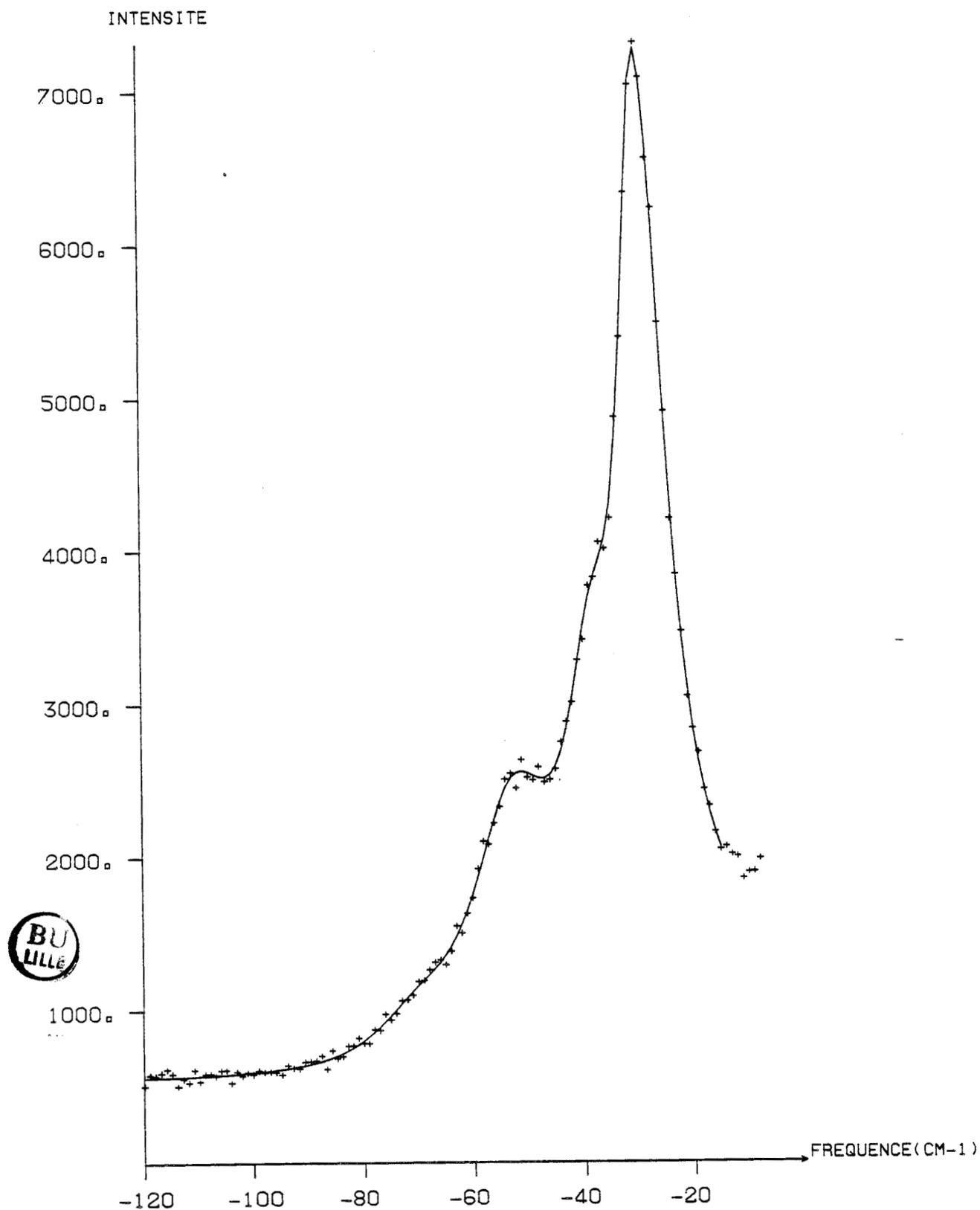


Figure VI-9.4. Phase II : lissage à l'aide de cinq oscillateurs amortis (mode B_{1g}).

modes ν	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	T	
2	27.8 cm^{-1}	29.3 cm^{-1}	26.6 cm^{-1}	28.4 cm^{-1*}	297 K	ν_j
3	30.1 cm^{-1}	31.1 cm^{-1}	29.8 cm^{-1}	31.1 cm^{-1}		
4	39.0 cm^{-1}	39.3 cm^{-1}	39.8 cm^{-1}	38.3 cm^{-1*}		
5	55.4 cm^{-1}	54.2 cm^{-1}	55.5 cm^{-1}	55.1 cm^{-1}		
6	70.8 cm^{-1}	71.1 cm^{-1*}	70.2 cm^{-1}	72.2 cm^{-1*}		
2	3.8 cm^{-1}	5.3 cm^{-1}	1.7 cm^{-1}	4.00 cm^{-1}		
3	2.3 cm^{-1}	2.6 cm^{-1}	5.1 cm^{-1}	2.05 cm^{-1}		
4	10. cm^{-1}	5.4 cm^{-1}	5.1 cm^{-1}	9.8 cm^{-1*}		
5	8.1 cm^{-1}	9.4 cm^{-1}	13.7 cm^{-1*}	8.2 cm^{-1*}		
6	8.5 cm^{-1}	10. cm^{-1*}	6.7 cm^{-1*}	7.8 ⁺ cm^{-1}		

$$\Delta\nu \leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$$

sauf si

$$* \Delta\nu \geq 1 \text{ cm}^{-1}, < 2 \text{ cm}^{-1}$$

$$+ \Delta\nu \geq 2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta(\Gamma_j/2) \leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$* \Delta(\Gamma_j/2) \in [1,2 [$$

$$+ \Delta(\Gamma_j/2) \in [2,3 [$$

Tableau VI-9.1.



observons entre deux modes identiques dans deux symétries différentes sont essentiellement liées à l'anisotropie du désordre. Dans un modèle de saut, on peut montrer que pour un mode enregistré dans un spectre de symétrie λ la largeur peut s'écrire (voir la partie correspondante au cas du chloro-adamantane) :

$$\Gamma_{\lambda} = \Gamma_{\lambda}^{\text{anh}} + \Gamma_{\lambda}^0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$$

où T_a est l'énergie d'activation en Kelvin.

Γ_{λ}^0 le préfacteur qui dépend de la symétrie du spectre

Dans cette interprétation, on peut voir que la dépendance en température d'un mode enregistré dans différents spectres de symétrie doit conduire à la même énergie d'activation. Par contre, le préfacteur dépend à la fois du mode considéré et de la symétrie du spectre Raman.

Dans ce paragraphe, nous venons d'analyser la structure des spectres dans les phases II, III et IV. Nous avons observé la contribution du désordre uniaxial dans la phase II et la continuité des spectres de la phase II et III en rapport avec l'équivalence de leur structure locale. La phase IV est marquée par l'apparition de modes nouveaux et des modifications relatives des intensités des modes. Maintenant, nous allons procéder, pour les modes les mieux définis sur l'intervalle de température le plus large, à l'étude des variations avec la température de ν_j et Γ_j .

C - Variations avec la température des fréquences et des largeurs des modes actifs en diffusion Raman.

C - 1) Remarques générales.

La transition de phase du bromo-adamantane à $T_2 = 279$ K se caractérise par une augmentation relativement forte des largeurs des modes à l'approche de la transition III - II et qui s'accroît au passage de celle-ci. Ce caractère général confirme d'une manière directe la nature ordre-désordre de la transition. On n'observe pas toutefois de composante quasi élastique dans les

spectres. En fait, des mesures en R.M.N. [1], montrent que les temps de relaxation sont supérieurs à $3.36 \cdot 10^{-11}$ s (juste en-dessous de la transition à 310.5 K) donc inobservables en diffusion Raman, puisque correspondant à des élargissements inférieurs à 3.3 cm^{-1} . Il est donc normal que les spectres des figures précédentes, ne présentent pas une telle composante.

Nous allons examiner dans ce paragraphe l'influence de la température sur les largeurs et les fréquences Raman observées. Nous avons alors tracé les courbes $\nu = f(T)$ et $\Gamma = f(T)$ en tenant compte du diagramme de corrélation entre les phases II et III, diagramme qui est le suivant :



En ce qui concerne la phase IV, nous avons tenu compte d'une certaine continuité des modes correspondant à une même polarisation entre les phases III et IV.

Nous reportons sur les figures VI-8.1. à 10, les courbes $\nu = f(T)$ et $\Gamma = f(T)$ de 110 K jusqu'à 311 K (± 0.5 K). On constate trois régimes linéaires et différents pour les fréquences. Le premier dans la gamme de température 110 K - 160 K. Le deuxième commence à environ 190 K pour finir à la température de transition à 279 K, et le 3ème régime prend place entre 281 K et la transition à 310.5 K. Notons, d'après ces figures, que le changement de pente de glissement des fréquences à $T_2 = 279$ K confirme le point de transition déjà établi par diffraction des rayons X [6]. On observe, d'autre part, une cassure nette du cristal survenant à la transition à 311 K (± 0.5 K), transition déjà observée par d'autres techniques expérimentales. Le changement de comportement de certaines fréquences dans la gamme 153 K - 173 K confirme la présence d'une anomalie qui n'est que la preuve expérimentale supplémentaire de la présence de la phase IV, et suggère que le point de transition T_3 se

situé dans cette gamme de température. En ce qui concerne les largeurs, on observe à $T < T_2$ deux régimes : une faible variation de Γ dans le domaine de température 110 K - 153 K. A partir de 173 K, l'évolution de Γ s'accroît au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à la transition $T_2 = 279$ K. À $T > T_2$, on observe une variation encore plus importante de largeur. Il est évident, que ces changements de comportements aussi bien pour les fréquences que pour les largeurs qui ont lieu à $T_2 = 279$ K sont la signature de la transition monoclinique orthorhombique à cette température.

C - 2) Analyse des largeurs observées des modes précédents en rapport avec le mécanisme de la transition ordre - désordre.

Dans notre étude, nous avons envisagé deux causes possibles à l'élargissement des modes au voisinage de la transition à 279 K :

- l'une émise par ANDRADE et al. [14] [15] [16], associant l'élargissement au temps de relaxation τ entre les puits de potentiel. La largeur d'un phonon associé au mécanisme transitionnel étant donnée par la formule rappelée ci-dessous :

$$\Gamma = a + bT + c \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ou

$$\Gamma = a + bT + k e^{-E_a/kT}$$

où E_a est l'énergie d'activation de la transition.

Le premier terme représente l'influence de l'anharmonicité, le second terme caractérise un processus thermiquement activé de nature diffusive.

- l'autre associant l'élargissement à l'établissement progressif du désordre dans la phase basse température à l'approche de la transition.

Dans cette étude, nous avons d'ailleurs marqué notre préférence pour la première hypothèse sans toutefois pouvoir exclure catégoriquement la deuxième. Nous allons voir comment varie dans l'hypothèse d'ANDRADE et al.,

l'élargissement de certains modes, et comment peut on déduire l'énergie d'activation. La procédure choisie est la suivante, la variation des largeurs dans la partie basse température est lissée suivant la loi anharmonique usuelle $\Gamma_{\lambda}^{anh} = a_{\lambda} T + b_{\lambda}$ (λ : symétrie du mode). On extrapole cette loi à haute température. On mesure alors l'écart à cette loi, soit :

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_1(T) &= (\Gamma_{exp} - \Gamma^{anh}) && \text{phase III} && T < T_2 \\ \Delta\Gamma_2(T) &= (\Gamma_{exp} - \Gamma^{anh}) && \text{phase II} && T > T_2 \end{aligned}$$

Sur les figures VI-10.1, 2, 3 nous avons tracé les courbes $\lg(\Delta\Gamma)$ en fonction de $10^3/T$ pour certains modes. Les pentes de ces courbes nous donnent les énergies d'activation. Les valeurs ainsi trouvées sont conformes à celles données par la technique de R.M.N., à savoir 31 Kj mole⁻¹ dans la phase III et 21.4 Kj mole⁻¹ dans la phase II.

Rappelons cependant (chapitre I) que les temps de corrélations calculés à partir de la technique de R.M.N. dans la phase III sont donnés par : $\tau_{c_3} = \tau_{c_3}^{\infty} e^{E_a/RT}$. Ce temps correspond à l'intervalle entre le saut rotationnel uniaxial de la molécule entre les positions d'équilibre, et $\tau_{c_3}^{\infty}$ correspond à ce même temps pour une température infinie.

Dans la phase II, l'intervalle de saut rotationnel uniaxial de la molécule entre deux positions d'équilibre est donné par :

$$\tau_{c_6} = \tau_{c_6}^{\infty} e^{E_a/RT}$$

avec

$$\left. \begin{aligned} \tau_{c_3}^{\infty} &\sim 7.9 \cdot 10^{-16} \text{ s} \\ \tau_{c_6}^{\infty} &\sim 8.4 \cdot 10^{-15} \text{ s} \end{aligned} \right\} \text{ R.M.N.}$$

Nous avons calculé ces temps de corrélations dans les phases III et II. Les tableaux VI-10.1, 2 ci-dessous résument les temps moyens de résidence dans chaque puits de potentiel obtenus à partir des courbes expérimentales $\lg(\Delta\Gamma) = f(10^3/T)$. Une comparaison avec les temps de corrélations donnés par la R.M.N. est réalisée. On constate le bon accord entre ces résultats.

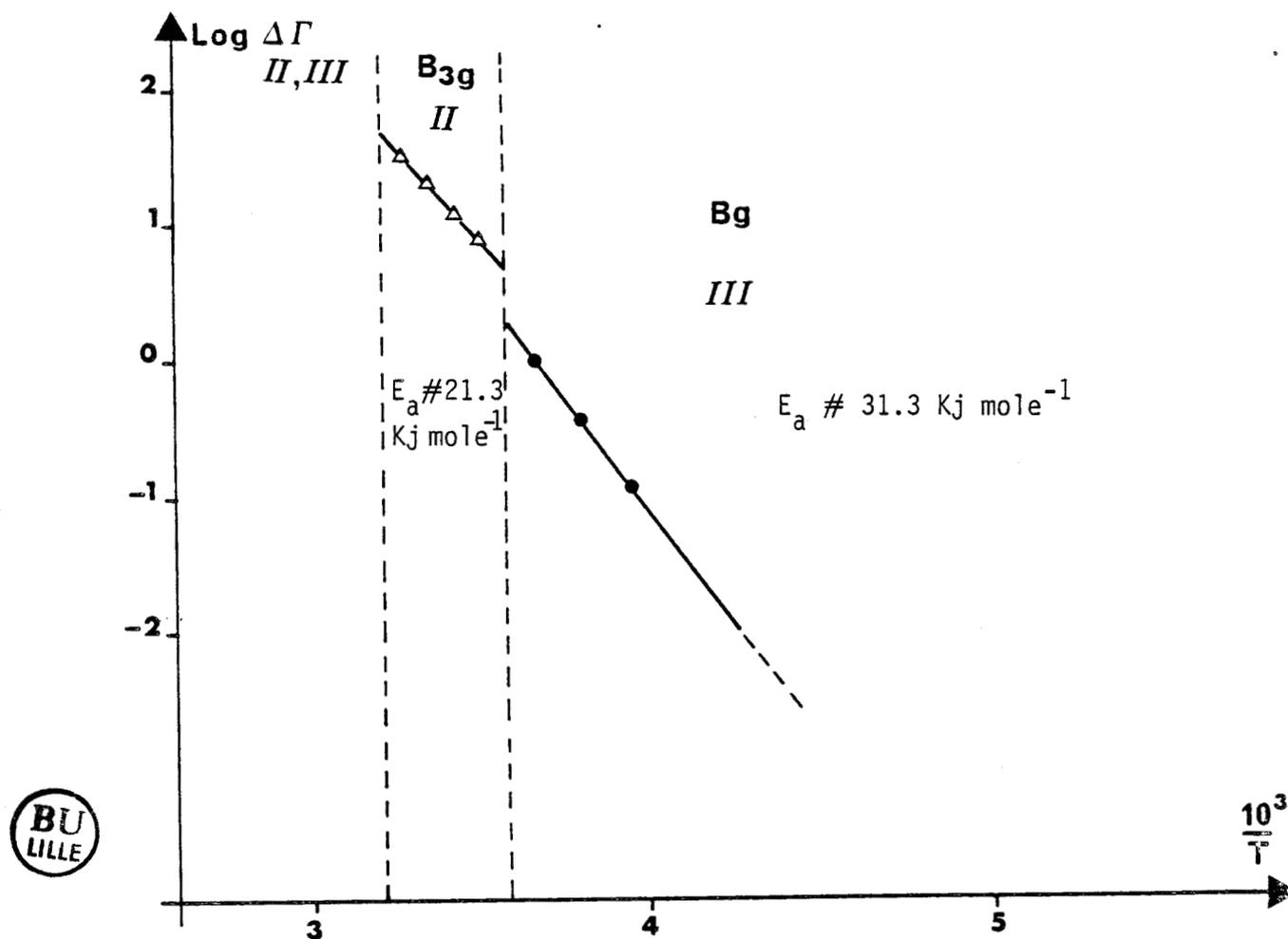


Figure VI-10.1. Energies d'activation (mode à $\nu \# 47 \text{ cm}^{-1}$ à 153 K).

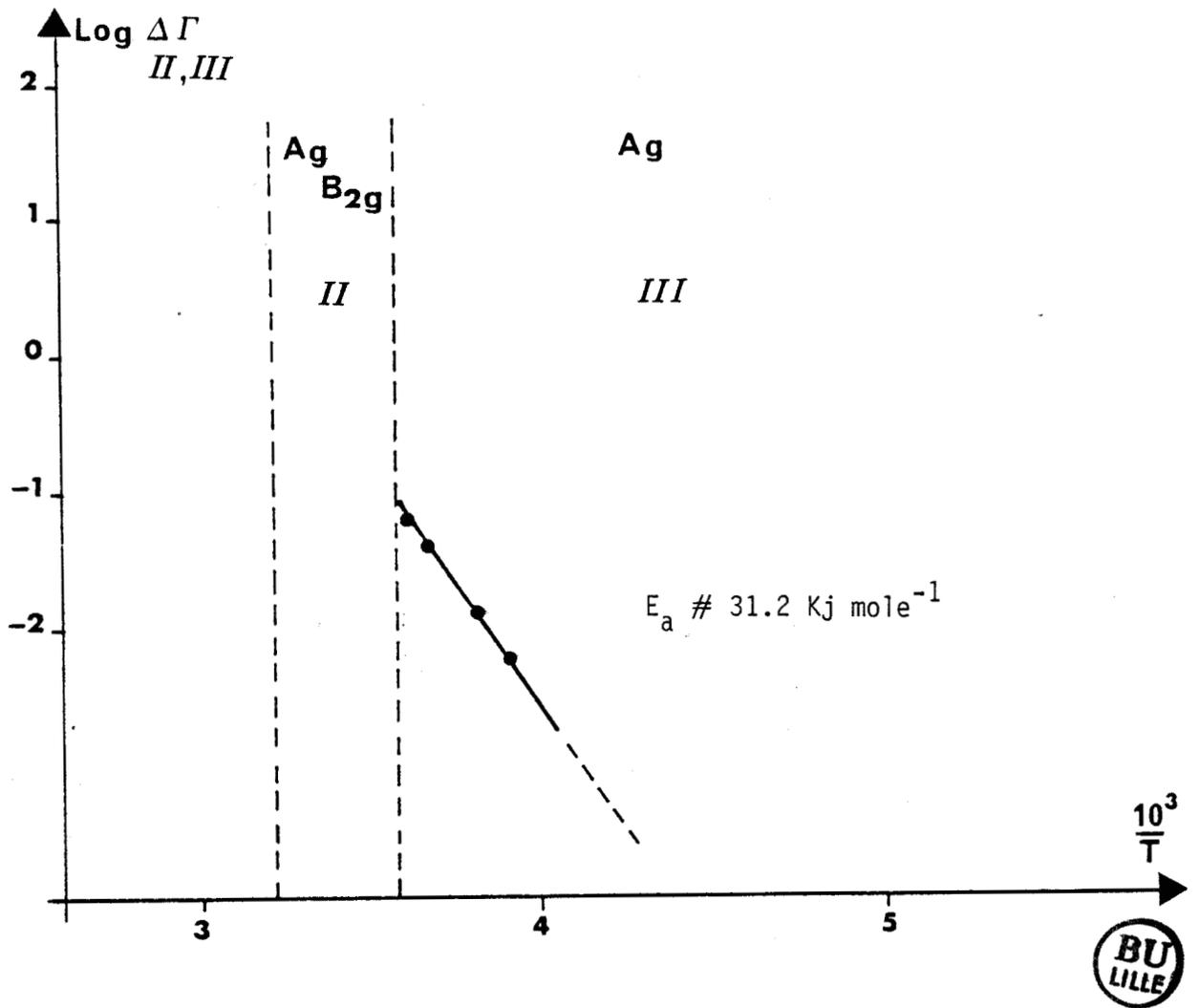


Figure VI-10.2. Energie d'activation déduite du mode à 32.5 cm^{-1} (153 K).

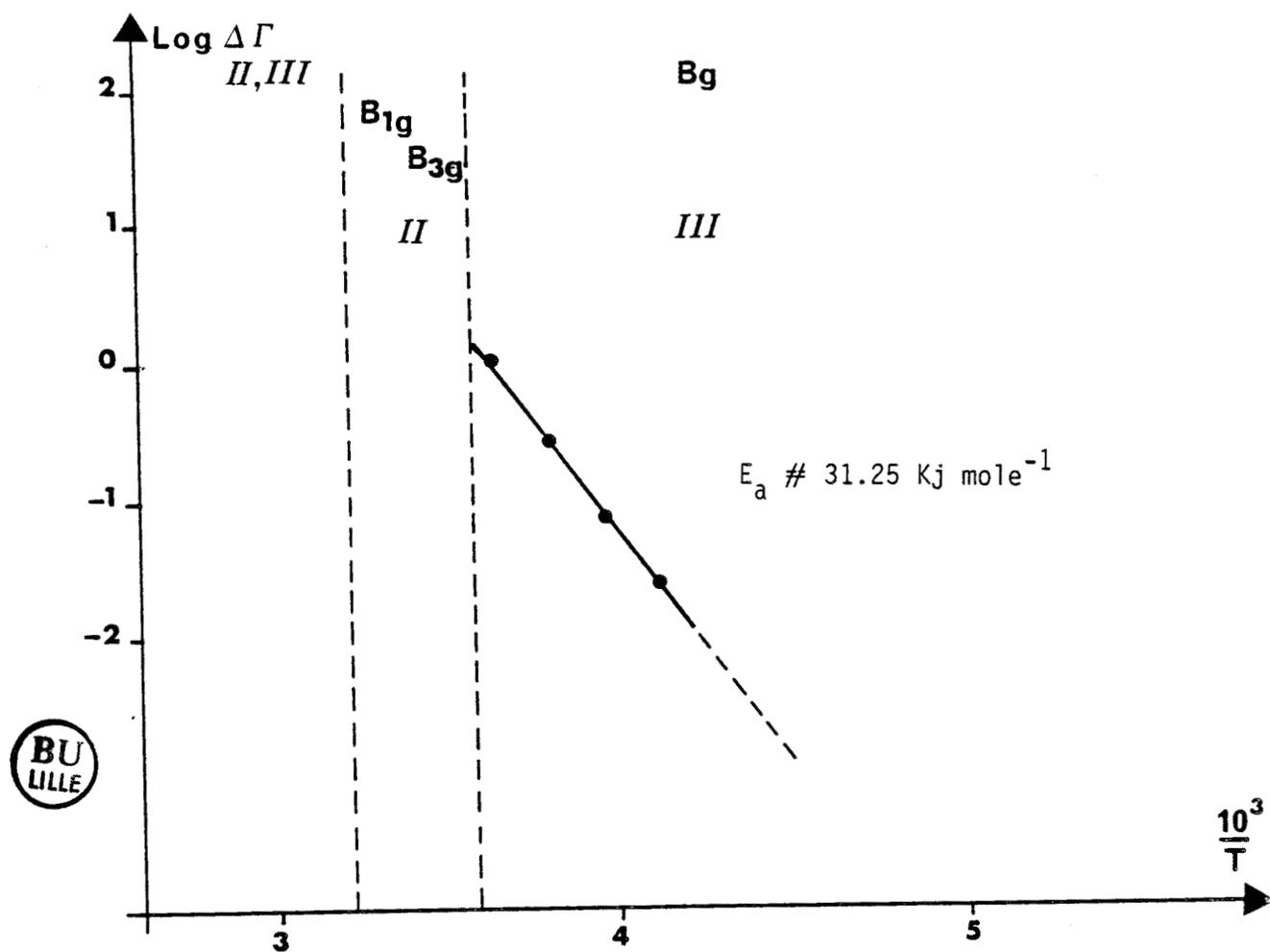


Figure VI-10.3. Energie d'activation deduite du mode à 34.8 cm^{-1} (153 K).

T(K)	τ_s Technique Raman $\frac{\tau_s}{\tau_{C3}^\infty} \approx 7.9 \cdot 10^{-16} s$	τ_s Technique R.M.N.
233	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$7.03 \cdot 10^{-9}$
275	$6.95 \cdot 10^{-10}$	$6.12 \cdot 10^{-10}$
279	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$5.02 \cdot 10^{-10}$

Tableau VI-10.1. Temps de résidence de la molécule dans le puits de potentiel : Phase III.

T(°K)	τ_s Technique Raman $\frac{\tau_s}{\tau_{C6}^\infty} \approx 7.88 \cdot 10^{-15} s$	τ_s Technique R.M.N.
279	$7.72 \cdot 10^{-11}$	$8.52 \cdot 10^{-11}$
288	$5.8 \cdot 10^{-11}$	$6.39 \cdot 10^{-11}$
300	$4.06 \cdot 10^{-11}$	$4.47 \cdot 10^{-11}$
310	$3.08 \cdot 10^{-11}$	$3.39 \cdot 10^{-11}$

Tableau VI-10.2. Temps de résidence de la molécule dans le puits de potentiel : Phase II.



Nous avons représenté sur les figures VI-11.1, et 2 un exemple de lissage des courbes à l'aide d'une expression du type :

$$\Gamma_\lambda = a_\lambda + b_\lambda T + k_\lambda^i \exp\left(-\frac{T^i}{a}\right)$$

où $i = 1, 2$ suivant la phase considérée.

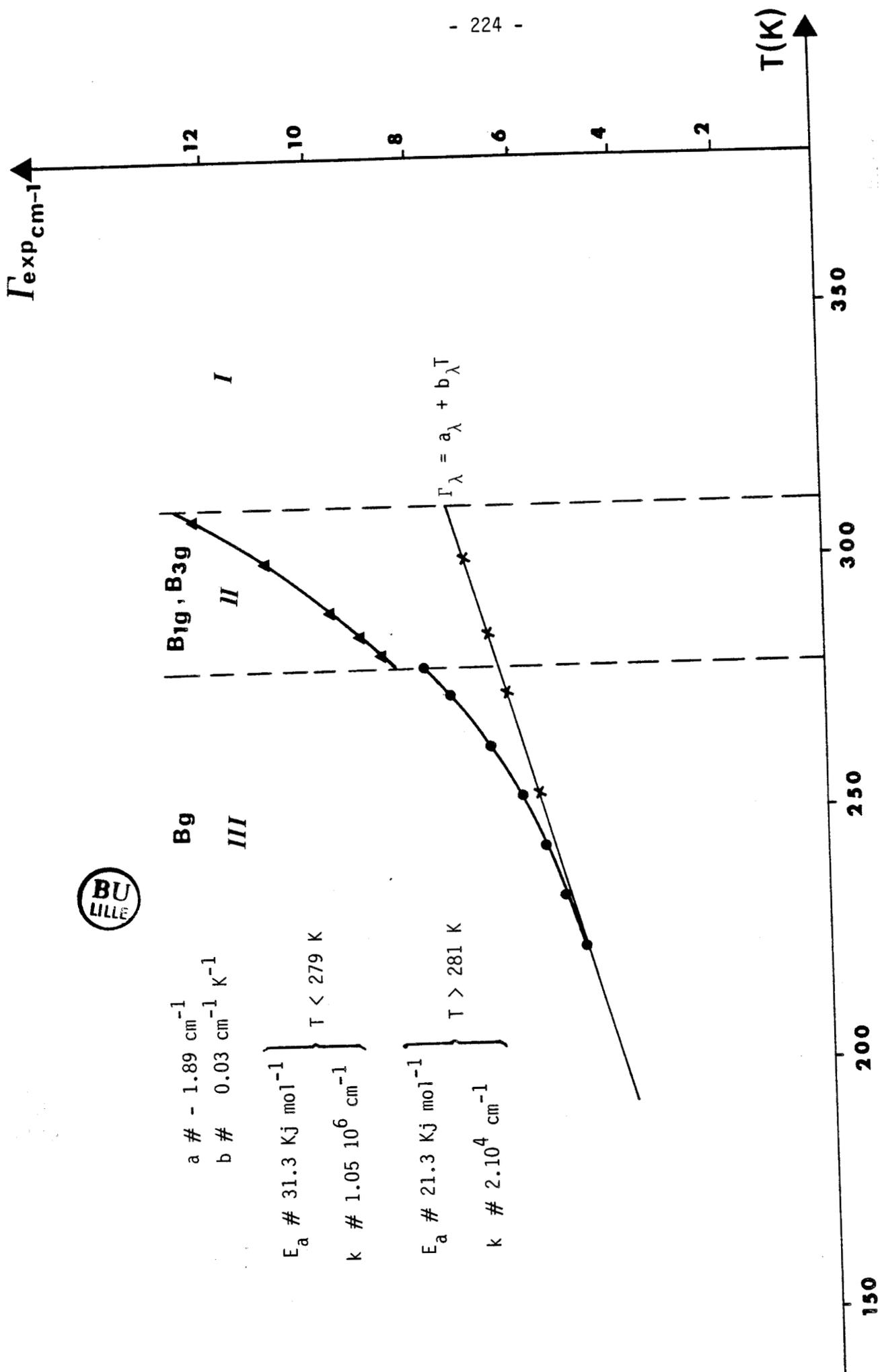
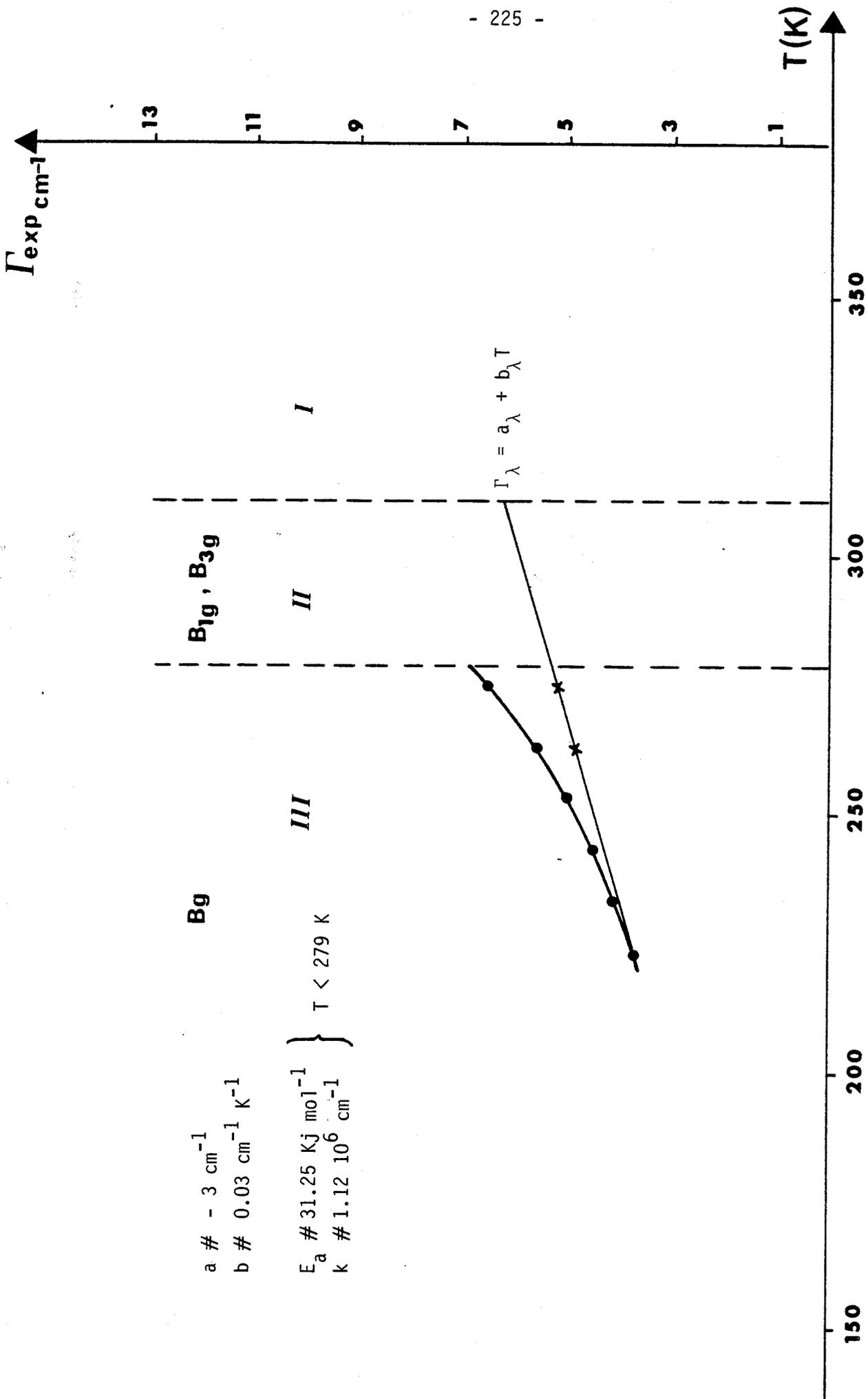


Figure VI-11.1. Affinement Γ_{λ} , mode à $\nu \# 47 \text{ cm}^{-1}$ (153 K).



$a \# - 3 \text{ cm}^{-1}$
 $b \# 0.03 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $E_a \# 31.25 \text{ KJ mol}^{-1}$
 $k \# 1.12 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$

Figure VI-11.2. Affinement Γ_{λ} , mode à $\nu \# 34.8 \text{ cm}^{-1}$ (à $T = 153 \text{ K}$)



La modification du préfacteur dans les phases II et III est liée au changement de nature du désordre dans les deux phases comme l'ont montré les résultats R.M.N.

CONCLUSION DE L'ÉTUDE RAMAN RELATIVE AU BROMOAMANTANE.

Dans le cas du bromoadamantane où il existe une phase semi-ordonnée (phase II) et des phases ordonnées (III et IV), nous avons pu mettre en évidence les températures de transition par étude des fréquences et des largeurs des modes. Nous avons observé des effets prétransitionnels en phase III et mesuré les énergies d'activation des phases III et II. Elles sont en accord avec les mesures de R.M.N. et confirment l'interprétation d'ANDRADE et al. sur la variation des largeurs avec la température.

Des difficultés techniques nous ont empêché d'effectuer une étude complète de la phase I. Seul un spectre a été enregistré.

CHAPITRE VII

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons présenté l'étude par diffusion Raman de deux cristaux moléculaires organiques : le chloroadamantane et le bromoadamantane. Les résultats expérimentaux correspondant à chacun d'entre eux sont variés. L'étude des spectres hautes fréquences du chloroadamantane dans sa phase plastique a confirmé la valeur du coefficient A_4^{11} déjà établie par diffraction X.

Le domaine basse fréquence du chloroadamantane a révélé que la libration apparaît dans les deux spectres de symétrie respectifs E_g et F_{2g} avec une même intensité. Ceci est en contradiction avec le modèle choisi où la libration doit apparaître clairement dans un spectre de symétrie F_{2g} . Nous pensons que ceci est dû à la qualité cristalline de l'échantillon soumis au faisceau laser et au fait que le modèle de Frenkel s'applique très mal à un cristal dans lequel les molécules sont fortement délocalisées.

En ce qui concerne le bromoadamantane, nous avons pu mettre en évidence une nouvelle transition de phase qui a été confirmée par d'autres techniques expérimentales (A.T.D, RX). Les spectres Raman basses fréquences correspondants font apparaître de nouvelles bandes moins résolues et peu intenses. Pour les modes internes, l'éclatement des raies internes n'est qu'une preuve expérimentale d'un changement structural.

L'étude de la transition ordre-désordre à $T = 279$ K montre un élargissement continu et important des bandes quand la température augmente. Nous interprétons l'élargissement des modes comme étant relié au mécanisme du désordre à partir de la relation $\Gamma = a + bT + k e^{-E_a/RT}$.

Le nombre de modes apparu dans la phase II du bromoadamantane qui est supérieur à celui énoncé par la théorie des groupes, nous a incité à revoir les structures des phases II et III.

Le passage phase II - phase III, sur une gamme de température de l'ordre de 3K environ montre un comportement "curieux" des paramètres a et b : ceux-ci suivent une loi en "puits". L'étude de la raie de surstructure (700) met en évidence l'existence d'un phénomène prétransitionnel : le coefficient critique

β est de l'ordre de $\frac{1}{3}$. Finalement, nous confirmons tous les points de transition déjà établis sur ces deux corps.

Pour arriver au terme de cette conclusion, il est impératif, pour mieux comprendre l'origine de la phase IV du Bromoadamantane, de la cristalliser à très basse température et de procéder à la résolution de cette phase, (ceci est à l'évidence très difficile à réaliser). Une étude calorimétrique est la mieux adaptée pour localiser le point de transition correspondant. Il nous semble important également de revoir l'origine des raies satellites apparues à température ambiante et de compléter ce travail par l'étude Raman de la phase I du Bromoadamantane et de la phase basse température du chloroadamantane. L'ensemble de ces études constituera un prolongement complet et attractif du présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VIRLET J, QUIROGA L. and BOUCHER, Molec. Physics, 1983, Vol. 48, N°6, 1289 - 1303.
- [1] AMOUREUX J.P. and CASTELAIN M. Molec. Physics, 1983, Vol. 48, N°6 1289 - 1303.
- [2] BEE M, AMOUREUX J.P, FOULON M. Communication privée
- [3] AMOUREUX J.P, CASTELAIN M. Communication privée.
- [4] FOULON M, LAAMYEN A.
- [5] LEFEBVRE J, ODOU G, and LAAMYEN A.
- [6] FOULON M, BENHAMIDA M. Communication privée.
- [7] SHELDRIK, 1976.
- [8] LANDAU L, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7, 19 (1939)
- [9] LANDAU L, LEFCHITZ E, "Physique Statistique", Edition Mir (1967)
- [10] POULET H, MATHIEU J.P, 1970 "Spectres de vibration et symétrie des cristaux". GORDON and BREACH, Paris.
- [11] BORN H, HUANG K, 1962, Dynamical theory of cristal lattices, Oxford.
- [12] FOULON M, MAGNIER D, Communication privée.
- [13] AMOUREUX J.P, Thèse U.S.T.L., 1980.
- [14] ANDRADE P.R, PRASAD RAO A.D, KATIYAR R.S, and PORTO S.P.S, Solid State Comm. 12, 847 (1973).
- [15] ANDRADE P.R, PORTO S.P.S, Solid State Comm. 13, 1249 (1973).

- [16] ANDRADE P.R, PORTO S.P.S, Solid State Comm. 14, 547 (1974).
- [17] *SAMUELSEN E.J, FJAER E, and SEMMINGSEN D, J. Phys. C Solid State Phys. 12, 2007 (1979).
- [17] *SOURISSEAU C, LUCAZEAU G, J. Raman Spectros. 8, 311 (1979).
- [18] SAUVAJOL J.L, J. Raman Spectros. 13, 270 (1982).
- [19] WANG C.H, FLEURY P.A, dans "Light scattering spectra in solids" Ed. G.B. Wriqth, SPRINGER-VERLAG, New-York p. 651 (1969).

ANNEXE B

Annexe B : Construction des projecteurs $P(\Gamma)$.

PHASE ORTHOROMBIQUE

$$T(\Gamma, E) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E & . & . & . & . & . & . & . \\ . & E & . & . & . & . & . & . \\ . & . & E & . & . & . & . & . \\ . & . & . & E & . & . & . & . \\ \hline . & . & . & . & E & . & . & . \\ . & . & . & . & . & E & . & . \\ . & . & . & . & . & . & E & . \\ . & . & . & . & . & . & . & E \end{array} \right)$$

$$E = \begin{pmatrix} 1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & 1 \end{pmatrix}$$

$$T(\Gamma, U_x) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} . & . & . & B & . & . & . & . \\ . & . & B & . & . & . & . & . \\ . & B & . & . & . & . & . & . \\ B & . & . & . & . & . & . & . \\ \hline . & . & . & . & . & . & . & B \\ . & . & . & . & . & . & B & . \\ . & . & . & . & . & B & . & . \\ . & . & . & . & B & . & . & . \end{array} \right)$$

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

$$T(\Gamma, U_y) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} . & . & C & . & . & . & . & . \\ . & . & . & C & . & . & . & . \\ C & . & . & . & . & . & . & . \\ . & C & . & . & . & . & . & . \\ \hline . & . & . & . & . & . & C & . \\ . & . & . & . & . & . & . & C \\ . & . & . & . & C & . & . & . \\ . & . & . & . & . & C & . & . \end{array} \right)$$

$$C = U_y = \begin{pmatrix} -1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & -1 \end{pmatrix}$$



$$T(\Gamma, U_z) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \cdot & D & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ D & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & D & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & D & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & D & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & D & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & D \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & D & \cdot \end{array} \right)$$

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

$$T(\Gamma, U_x) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} F & \cdot \\ \cdot & F & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & F & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & F & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & G & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & G & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & G & \cdot \\ \cdot & G \end{array} \right)$$

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

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



$$T(\Gamma, \sigma_y) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & J \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot \end{array} \right)$$

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

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

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc}
 \cdot & \cdot & M & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & M & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 M & \cdot \\
 \cdot & M & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \hline
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \sigma & \cdot \\
 \cdot & \sigma \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \sigma & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \sigma & \cdot & \cdot
 \end{array} \right)$$

$$M = \sigma_Z = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = -1 \times \sigma_Z = \begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$$

$$T(\Gamma, I) = \left(\begin{array}{cccc|cccc}
 \cdot & \cdot & \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 N & \cdot \\
 \hline
 \cdot & P \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot & \cdot & \cdot
 \end{array} \right)$$

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

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

$$P(A_g) = \left(\begin{array}{cccc|cccc}
 E+F & D+H & C+M & B+N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 D+H & E+F & B+N & C+M & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 C+M & B+N & -E+F & D+H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 B+N & C+M & D+H & E+F & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \hline
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E+G & D+J^{\circ} & C+\sigma & B+P \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & D+J^{\circ} & E+G & B+P & C+\sigma \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C+\sigma & B+P & E+G & D+J^{\circ} \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & B+P & C+\sigma & D+J & E+G
 \end{array} \right)$$



Par application de $P(A_g)$ sur un vecteur

$V = \begin{pmatrix} U \\ \theta \end{pmatrix}$ où U représente un vecteur polaire de translation de centre de masse de la molécule et θ un vecteur axial de rotation de centre de masse de la molécule.

et où :

$$U = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{pmatrix} \quad \theta = \begin{pmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \\ x'_4 \\ y'_4 \\ z'_4 \end{pmatrix}$$

- les x_i, y_i, z_i ($i=1, \dots, 4$) représentent les translations des molécules 1, 2, 3, 4 suivant les 3 directions de l'espace

- les x'_i, y'_i, z'_i ($i=1, \dots, 4$) représentent les rotations de ces molécules dans l'espace à 3 dimensions.

On obtient :

$P(A_g) \vec{V}^{tt}$ donne les vecteurs suivants :

$$\{(0, Y, Z) ; (0, -Y, Z) ; (0, Y, -Z) ; (0, -Y, -Z)\}$$

avec :

$$Y = y_1 - y_2 + y_3 - y_4$$

$$Z = z_1 + z_2 - z_3 - z_4$$

donc translation en opposition de phase des molécules prises deux à deux sur le même plan.

De la même façon, $P(A_g)$ appliqué au vecteur de rotation θ donne :

$$\{(X', 0, 0) ; (-X', 0, 0) ; (-X', 0, 0) ; (X', 0, 0)\}$$

avec $X' = x'_1 + x'_4 - x'_2 - x'_3$

donc rotation uniaxiale suivant l'axe x .

On peut vérifier alors le dénombrement des 3 modes A_g . En effet :



Phase monoclinique :

- matrices $T(\Gamma, R)$.

$$T(\Gamma, E) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E & \cdot \\ \cdot & E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E & \cdot \\ \cdot & E \end{array} \right)$$

$$T(\Gamma, \sigma_y) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & J \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & \cdot \end{array} \right)$$

$$T(\Gamma, U_y) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \cdot & \cdot & C & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C & \cdot \\ \cdot & C & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C & \cdot \\ \cdot & C \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C & \cdot & \cdot \end{array} \right)$$



$$T(\Gamma, I) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} \cdot & \cdot & \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ N & \cdot \\ \hline \cdot & P \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right)$$

Matrices P(Γ)

$$P(Ag) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E & H & C & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H & E & N & C & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C & N & E & H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ N & C & H & E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E & J & C & P \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & J & E & P & C \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C & P & E & J \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & C & J & E \end{array} \right)$$

P(Ag) V^{tt} donne les vecteurs de translations suivants :

$$\{ (X, Y, Z) ; (X, -Y, Z) ; (-X, Y, -Z) ; (-X, -Y, -Z) \}$$

$$\begin{cases} X = x_1 - x_2 - x_3 - x_4 \\ Y = y_1 + y_2 + y_3 - y_4 \\ Z = z_1 + z_2 - z_3 - z_4 \end{cases}$$

Pour les rotations :

P(Ag) V^{rr} donne : $\{ (X', Y', Z') ; (-X', Y', -Z') ; (-X', Y', -Z') ; (X', Y', Z) \}$

$$\begin{cases} X = x'_1 - x'_2 - x'_3 + x'_4 \\ Y = y'_1 + y'_2 + y'_3 + y'_4 \\ Z = z'_1 - z'_2 - z'_3 + z'_4 \end{cases}$$

donc 6 modes Ag.

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc}
 E & -H & -C & N & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 -H & E & N & -C & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 -C & N & E & -H & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 N & -C & -H & E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \hline
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E & -J & -C & P \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -J & E & P & -C \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -C & P & E & -J \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P & -C & -J & E
 \end{array} \right)$$

$P(\text{Bg}) V^{\text{tt}}$ donne : $\{ (X, Y, Z) ; (-X, Y, -Z) ; (X, -Y, Z) ; (-X, -Y, -Z) \}$

$$X = x_1 - x_2 + x_3 - x_4$$

$$Y = y_1 + y_2 - y_3 - y_4$$

$$Z = z_1 - z_2 + z_3 - z_4$$

$P(\text{Bg}) V^{\text{rr}} \rightarrow \{ (X', Y', Z') ; (X', -Y', Z') ; (X', -Y', Z') ; (X', Y', Z') \}$

$$X' = x_1' + x_2' + x_3' + x_4'$$

$$Y' = y_1' - y_2' - y_3' + y_4'$$

$$Z' = z_1' + z_2' + z_3' + z_4'$$

d'où 6 modes Bg.



FACTEURS DE STRUCTURES F_0 ET F_c

DES REFLEXIONS H K L : PHASE III

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
9	0	0	19.55	19.82	7	5	1	11.64	18.88	10	1	1	7.36	5.39
A	0	0	24.12	23.71	8	4	1	18.72	17.55	-9	0	2	28.04	29.51
7	0	0	42.84	40.49	7	4	1	17.77	17.20	-7	0	2	50.62	49.38
6	0	0	32.16	30.85	6	4	1	25.35	25.48	-6	0	2	40.26	37.76
5	0	0	74.29	69.31	5	4	1	11.01	10.83	-5	0	2	107.83	104.80
4	0	0	34.84	31.62	4	4	1	20.63	20.64	-4	0	2	85.14	80.74
3	0	0	67.61	63.52	2	4	1	14.44	15.77	-3	0	2	120.90	116.52
1	0	0	21.87	16.87	1	4	1	8.75	8.46	-2	0	2	75.76	71.26
10	1	0	19.92	18.94	0	4	1	23.14	23.55	-1	0	2	24.48	23.92
9	1	0	15.86	16.40	-1	4	1	10.02	11.27	0	0	2	69.46	63.51
8	1	0	31.11	29.13	-2	4	1	31.65	33.59	1	0	2	30.92	31.98
7	1	0	31.31	28.31	-3	4	1	13.02	14.71	2	0	2	93.76	95.53
6	1	0	24.58	24.05	-4	4	1	23.49	23.84	3	0	2	52.15	48.74
5	1	0	83.66	77.12	-5	4	1	12.58	12.71	4	0	2	86.82	82.15
4	1	0	17.90	17.22	-6	4	1	17.30	16.05	5	0	2	23.81	21.96
3	1	0	110.83	106.55	-7	4	1	7.49	7.26	6	0	2	69.87	65.19
2	1	0	19.21	19.25	-8	4	1	12.30	11.91	8	0	2	56.96	55.47
1	1	0	10.65	11.19	-8	3	1	26.71	27.02	10	0	2	37.46	37.53
9	2	0	6.18	4.76	-7	3	1	20.46	20.06	10	1	2	18.11	17.57
8	2	0	12.14	10.87	-6	3	1	36.94	36.70	9	1	2	16.74	15.27
6	2	0	12.16	13.10	-5	3	1	25.96	25.71	8	1	2	9.57	7.90
4	2	0	5.17	3.15	-4	3	1	33.27	34.38	7	1	2	41.49	38.86
3	2	0	10.91	11.36	-3	3	1	17.55	17.75	6	1	2	9.13	8.43
2	2	0	6.69	5.43	-2	3	1	25.18	27.24	5	1	2	60.98	56.65
1	2	0	9.47	9.09	-1	3	1	40.15	43.30	4	1	2	17.48	16.20
0	2	0	22.33	25.61	0	3	1	26.99	28.72	3	1	2	59.59	58.89
7	3	0	17.83	18.88	2	3	1	16.44	18.27	2	1	2	52.37	52.95
6	3	0	5.71	5.57	3	3	1	70.70	73.98	1	1	2	71.76	76.99
5	3	0	20.13	19.79	5	3	1	47.44	47.34	-1	1	2	77.16	81.70
4	3	0	16.51	16.04	6	3	1	10.23	8.85	-2	1	2	63.59	62.31
3	3	0	8.91	9.05	7	3	1	30.23	28.30	-3	1	2	24.66	22.78
2	3	0	24.93	24.45	8	3	1	11.29	10.08	-4	1	2	25.44	23.96
1	3	0	19.31	20.94	9	3	1	14.01	14.68	-6	1	2	43.18	43.07
8	4	0	7.88	6.74	10	2	1	16.08	16.38	-7	1	2	7.85	8.56
7	4	0	20.04	21.08	9	2	1	19.01	17.43	-8	1	2	44.61	44.17
6	4	0	17.27	16.73	8	2	1	23.66	23.46	-10	1	2	19.03	19.90
5	4	0	19.55	18.90	7	2	1	14.23	13.32	-8	2	2	18.63	17.73
4	4	0	40.98	40.60	6	2	1	48.64	47.24	-6	2	2	16.44	15.34
3	4	0	9.77	8.99	4	2	1	75.69	74.10	-5	2	2	22.64	22.34
2	4	0	56.53	56.50	2	2	1	75.55	78.23	-4	2	2	10.23	10.26
0	4	0	52.20	52.22	1	2	1	16.77	17.06	-3	2	2	54.33	54.25
7	5	0	27.45	26.76	0	2	1	91.60	97.48	-2	2	2	23.05	23.68
6	5	0	16.01	15.76	-1	2	1	61.37	64.29	-1	2	2	43.22	44.49
5	5	0	31.57	31.12	-2	2	1	107.58	110.79	0	2	2	7.58	9.88
4	5	0	11.77	12.42	-3	2	1	65.41	65.73	1	2	2	17.95	18.86
3	5	0	34.43	34.39	-4	2	1	54.81	53.12	2	2	2	25.43	25.81
1	5	0	46.99	47.01	-5	2	1	43.57	43.82	3	2	2	6.43	7.09
4	6	0	17.96	17.14	-7	2	1	39.32	39.24	4	2	2	16.67	17.15
2	6	0	12.25	12.11	-9	2	1	29.20	30.21	5	2	2	6.85	6.93
1	7	0	7.91	8.75	-10	1	1	11.79	13.39	7	2	2	7.56	8.08
-2	7	1	9.56	7.37	-8	1	1	24.39	24.79	10	2	2	7.57	6.35
-1	7	1	11.81	10.60	-7	1	1	33.02	31.99	5	3	2	11.01	11.75
0	7	1	7.93	6.21	-6	1	1	46.90	45.73	4	3	2	10.16	9.79
1	7	1	15.10	14.11	-5	1	1	66.01	62.51	3	3	2	24.16	24.16
4	6	1	19.33	17.99	-4	1	1	59.49	57.19	2	3	2	20.74	20.49
1	6	1	9.41	8.67	-3	1	1	65.98	63.05	1	3	2	19.49	20.41
0	6	1	26.56	24.57	-2	1	1	23.55	22.92	0	3	2	27.45	29.63
-1	6	1	16.84	16.12	-1	1	1	81.66	85.73	-1	3	2	34.18	31.74
-2	6	1	21.38	20.01	0	1	1	7.72	8.78	-2	3	2	53.91	53.82
-3	6	1	14.79	14.23	1	1	1	86.25	93.75	-3	3	2	36.36	35.58
-4	6	1	17.85	17.24	2	1	1	4.98	3.05	-4	3	2	37.31	38.32
-5	6	1	11.64	11.06	3	1	1	51.21	49.29	-5	3	2	7.96	0.72
-7	5	1	10.04	9.93	4	1	1	19.63	18.17	-6	3	2	14.97	16.10
-1	5	1	7.16	8.29	5	1	1	39.40	37.39					
5	5	1	7.19	8.89	6	1	1	20.44	18.24					
					7	1	1	36.91	35.45					
					8	1	1	8.77	6.89					
					9	1	1	24.95	24.74					



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-7	3	2	19.36	19.64	-5	4	3	17.81	16.77	0	0	4	12.73	9.81
-8	3	2	2.15	10.62	-7	4	3	8.56	8.63	1	0	4	16.02	82.77
-7	4	2	29.03	30.04	-3	3	3	11.69	12.82	2	0	4	44.82	45.98
-6	4	2	16.33	16.76	-8	3	3	18.47	17.69	3	0	4	65.85	68.78
-5	4	2	37.63	36.59	-7	3	3	18.32	18.18	4	0	4	37.32	37.31
-4	4	2	11.44	11.91	-6	3	3	30.55	30.15	5	0	4	62.94	59.14
-3	4	2	30.80	32.10	-5	3	3	14.30	14.22	6	0	4	34.17	32.54
-2	4	2	15.80	17.18	-4	3	3	64.66	65.21	7	0	4	27.24	25.55
-1	4	2	34.57	35.69	-3	3	3	6.18	4.09	8	0	4	36.44	35.15
0	4	2	30.54	32.28	-2	3	3	85.42	88.24	10	0	4	27.61	27.45
1	4	2	29.92	34.60	-1	3	3	31.85	33.63	10	1	4	14.90	14.01
2	4	2	27.96	28.37	0	3	3	70.03	72.35	9	1	4	16.44	15.30
3	4	2	20.94	20.70	1	3	3	38.54	40.65	8	1	4	17.84	17.54
4	4	2	33.80	33.32	2	3	3	48.48	44.09	7	1	4	34.99	34.26
5	4	2	12.04	13.46	3	3	3	35.56	37.55	6	1	4	23.06	20.95
6	4	2	39.36	39.19	4	3	3	32.09	31.93	5	1	4	42.74	43.00
8	4	2	28.08	28.50	5	3	3	36.23	36.55	4	1	4	55.88	57.41
7	5	2	16.99	15.70	6	3	3	11.46	11.88	3	1	4	27.67	29.27
6	5	2	7.21	7.61	7	3	3	28.94	26.77	2	1	4	102.72	109.01
5	5	2	30.80	29.92	9	3	3	20.94	20.38	0	1	4	81.34	83.88
3	5	2	49.22	51.19	9	2	3	12.44	12.41	-1	1	4	20.55	18.94
2	5	2	19.13	20.32	8	2	3	33.18	32.81	-2	1	4	70.24	66.30
1	5	2	48.60	48.09	7	2	3	38.27	38.37	-3	1	4	19.87	18.17
0	5	2	23.52	23.04	6	2	3	51.88	51.05	-4	1	4	64.25	61.14
-1	5	2	29.19	28.45	5	2	3	46.93	46.78	-5	1	4	23.03	22.63
-2	5	2	31.24	31.00	4	2	3	55.38	56.64	-6	1	4	34.87	33.78
-3	5	2	15.25	15.12	3	2	3	48.53	50.99	-7	1	4	16.46	15.97
-4	5	2	29.67	30.00	2	2	3	29.21	32.30	-8	1	4	10.36	11.47
-6	5	2	19.63	19.23	1	2	3	57.50	62.47	-9	1	4	14.40	13.97
-5	6	2	10.87	9.83	-1	2	3	54.98	59.05	-10	1	4	12.45	13.00
-4	6	2	7.27	6.24	-2	2	3	15.27	14.84	-9	2	4	11.79	10.67
-3	6	2	15.53	14.59	-3	2	3	60.50	59.85	-8	2	4	12.42	12.94
-2	6	2	14.32	14.13	-4	2	3	10.30	9.85	-7	2	4	25.96	25.40
-1	6	2	23.39	23.33	-5	2	3	77.03	76.03	-6	2	4	18.56	18.27
0	6	2	13.29	13.91	-7	2	3	65.71	65.69	-5	2	4	16.08	15.11
1	6	2	14.66	14.87	-9	2	3	29.71	32.00	-4	2	4	9.55	9.51
2	6	2	9.00	9.31	-10	2	3	12.87	13.50	-3	2	4	13.04	13.81
4	6	2	16.05	15.01	-10	1	3	14.68	16.05	-2	2	4	18.24	17.91
0	7	2	9.39	8.60	-9	1	3	9.25	7.85	-1	2	4	45.50	45.91
0	7	3	23.61	22.36	-8	1	3	10.87	10.91	0	2	4	28.97	28.61
1	7	3	9.32	8.90	-6	1	3	7.14	8.70	1	2	4	18.13	20.11
5	6	3	13.07	12.05	-4	1	3	31.80	31.00	2	2	4	7.94	9.61
4	6	3	12.31	10.31	-3	1	3	9.01	9.32	5	2	4	23.37	23.61
3	6	3	8.51	6.34	-2	1	3	60.42	59.42	7	2	4	26.73	26.31
2	6	3	9.57	9.14	-1	1	3	34.34	34.09	8	3	4	19.12	19.63
1	6	3	9.50	5.72	0	1	3	69.11	71.33	7	3	4	8.52	9.71
0	6	3	15.41	14.42	1	1	3	54.02	57.48	6	3	4	33.36	34.51
-1	6	3	16.86	16.03	2	1	3	74.56	78.16	5	3	4	9.33	10.81
-2	6	3	12.97	13.03	3	1	3	39.55	40.61	4	3	4	22.73	23.71
-3	6	3	21.69	20.41	4	1	3	41.37	39.98	2	3	4	25.54	28.41
-5	6	3	15.08	14.86	5	1	3	40.98	40.26	1	3	4	6.76	12.81
-4	5	3	8.40	7.38	7	1	3	31.28	30.65	0	3	4	54.83	56.61
-3	5	3	7.30	7.01	8	1	3	11.97	9.89	-2	3	4	30.04	29.61
-2	5	3	7.76	7.30	9	1	3	24.33	24.14	-3	3	4	7.10	6.31
0	5	3	18.72	17.87	-10	0	4	16.00	17.14	-4	3	4	7.58	8.21
1	5	3	10.38	9.74	-9	0	4	20.88	21.40	-5	3	4	20.42	20.01
2	5	3	24.49	24.89	-8	0	4	27.07	27.57	-6	3	4	18.51	19.11
3	5	3	13.38	13.39	-7	0	4	37.92	38.69	-7	3	4	14.23	13.51
4	5	3	9.51	9.94	-6	0	4	27.51	26.51	-8	3	4	17.62	18.91
8	4	3	8.62	7.11	-5	0	4	53.27	51.17	-8	4	4	16.13	16.11
7	4	3	8.33	8.37	-4	0	4	23.00	21.80	-7	4	4	15.13	15.91
6	4	3	8.96	9.23	-3	0	4	88.47	83.85	-6	4	4	13.55	12.71
4	4	3	23.95	23.35	-2	0	4	25.62	25.03	-5	4	4	34.25	33.71
3	4	3	15.37	16.48	-1	0	4	119.49	113.42	-4	4	4	12.52	13.71
2	4	3	36.17	37.51						-3	4	4	44.75	44.01
1	4	3	25.14	26.90						-2	4	4	13.25	14.11
0	4	3	20.93	21.88						-1	4	4	33.60	37.61
-1	4	3	18.33	20.02						1	4	4	50.14	51.01
-3	4	3	14.30	15.28										



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	4	15.64	15.76	5	2	5	43.48	41.51	-2	2	6	6.41	4.40
3	4	4	55.32	57.10	4	2	5	11.14	11.24	0	2	6	13.17	11.24
4	4	4	18.90	19.15	3	2	5	82.56	86.69	1	2	6	14.40	16.10
5	4	4	25.80	29.50	2	2	5	16.12	16.69	2	2	6	20.30	21.29
6	4	4	17.67	17.30	1	2	5	120.56	126.48	3	2	6	24.66	24.54
7	4	4	7.25	7.86	0	2	5	32.95	33.37	5	2	6	14.72	14.55
8	4	4	15.43	16.04	-1	2	5	105.72	108.33	6	2	6	17.35	18.60
7	5	4	12.25	11.26	-2	2	5	41.32	42.21	7	2	6	14.86	14.49
6	5	4	15.87	16.22	-3	2	5	52.16	53.59	8	2	6	10.37	11.26
5	5	4	12.16	12.29	-4	2	5	48.58	48.19	9	2	6	12.42	12.49
4	5	4	7.20	8.09	-5	2	5	23.39	22.19	8	3	6	19.64	19.72
3	5	4	12.99	12.72	-6	2	5	35.23	35.94	6	3	6	10.90	12.74
2	5	4	9.59	9.62	-7	2	5	11.47	11.31	4	3	6	13.29	14.01
1	5	4	2.33	2.29	-8	2	5	20.38	20.95	3	3	6	15.90	16.55
0	5	4	32.77	35.68	-9	2	5	7.51	7.87	2	3	6	21.40	22.33
2	5	4	45.83	46.16	-9	1	5	15.77	16.74	0	3	6	11.24	12.26
4	5	4	35.99	35.44	-7	1	5	28.62	28.41	-1	3	6	8.56	8.80
5	5	4	10.72	10.36	-6	1	5	20.65	19.45	-2	3	6	13.65	13.73
6	5	4	22.34	21.45	-5	1	5	29.46	30.92	-3	3	6	23.59	25.59
7	5	4	13.17	13.86	-4	1	5	36.97	36.36	-4	3	6	29.11	29.10
8	5	4	8.45	9.52	-3	1	5	35.93	35.45	-5	3	6	34.03	35.40
9	5	4	8.78	6.27	-2	1	5	41.83	39.94	-6	3	6	21.14	21.55
1	6	4	9.20	8.78	-1	1	5	34.33	32.49	-7	3	6	16.31	17.32
1	6	4	20.76	21.56	0	1	5	20.42	20.15	-6	4	6	15.78	15.93
3	6	4	23.02	23.04	1	1	5	8.05	7.54	-4	4	6	21.41	21.50
4	6	4	7.90	7.23	2	1	5	21.01	23.77	-3	4	6	19.91	18.92
5	6	4	12.17	10.75	3	1	5	19.89	21.21	-2	4	6	43.61	44.43
3	6	5	15.71	17.05	4	1	5	35.35	38.52	-1	4	6	41.24	41.19
2	6	5	7.14	9.27	6	1	5	31.11	31.71	0	4	6	45.63	46.24
1	6	5	21.18	21.00	8	1	5	17.21	17.73	1	4	6	39.90	39.81
0	6	5	9.72	10.44	-9	0	6	13.39	12.76	2	4	6	16.46	15.93
-1	6	5	12.35	10.22	-8	0	6	32.65	33.80	3	4	6	35.08	35.71
-2	6	5	8.23	7.28	-7	0	6	13.80	12.90	5	4	6	32.58	33.36
-4	6	5	9.06	8.19	-6	0	6	49.18	48.96	7	4	6	20.24	19.66
-4	5	5	7.17	7.09	-5	0	6	14.72	14.20	6	5	6	23.23	21.92
-2	5	5	7.77	7.35	-4	0	6	59.07	57.33	5	5	6	9.43	10.35
4	5	5	10.99	10.81	-3	0	6	57.40	54.08	4	5	6	30.43	30.00
5	5	5	8.69	8.45	-2	0	6	66.87	61.46	3	5	6	21.96	22.91
6	5	5	11.44	11.40	-1	0	6	73.12	67.15	2	5	6	30.28	29.37
7	4	5	8.29	7.65	0	0	6	68.19	64.14	1	5	6	18.99	19.97
5	4	5	19.41	19.48	1	0	6	74.09	70.56	0	5	6	14.94	15.80
3	4	5	14.11	14.36	2	0	6	59.08	57.60	-1	5	6	12.51	12.38
1	4	5	7.84	9.54	3	0	6	65.43	68.29	-2	5	6	9.91	9.04
-3	4	5	13.16	14.13	4	0	6	16.50	17.47	-3	5	6	18.66	17.87
-8	4	5	11.21	11.47	5	0	6	48.52	50.06	-4	5	6	12.30	11.43
-8	3	5	13.38	13.77	7	0	6	32.47	31.92	-5	5	6	22.29	22.47
-7	3	5	26.45	29.24	9	0	6	23.20	22.94	-6	5	6	7.41	8.35
-6	3	5	37.60	37.63	9	1	6	8.80	7.04	-3	6	6	10.90	11.35
-5	3	5	27.55	28.38	8	1	6	24.17	23.06	-2	6	6	12.42	13.76
-4	3	5	51.62	52.57	6	1	6	38.04	38.03	-1	6	6	15.21	16.30
-3	3	5	22.31	23.88	5	1	6	6.87	7.79	0	6	6	8.66	7.93
-2	3	5	45.30	50.67	4	1	6	42.74	46.24	1	6	6	13.83	10.03
-1	3	5	12.25	14.32	3	1	6	6.81	6.62	3	6	6	10.37	9.24
0	3	5	46.19	49.85	2	1	6	49.69	52.27	2	6	7	14.91	13.28
2	3	5	46.51	50.48	1	1	6	9.15	8.16	0	6	7	15.68	14.75
4	3	5	43.34	44.99	0	1	6	72.34	69.24	-2	6	7	22.65	23.14
5	3	5	7.26	9.31	-1	1	6	52.32	50.16	-1	5	7	19.44	18.82
6	3	5	40.70	41.20	-2	1	6	46.38	43.75	1	5	7	18.66	18.76
7	3	5	9.88	8.40	-3	1	6	53.14	51.64	7	4	7	8.97	8.32
8	3	5	30.17	29.36	-4	1	6	19.41	18.28	5	4	7	13.93	14.94
9	2	5	13.33	12.68	-5	1	6	45.65	44.89	3	4	7	17.27	17.40
8	2	5	26.40	26.62	-6	1	6	15.29	16.45					
7	2	5	21.19	22.07	-7	1	6	35.43	35.74					
6	2	5	31.64	33.09	-8	1	6	11.46	12.02					
					-9	1	6	20.45	21.48					
					-7	2	6	7.93	8.90					
					-6	2	6	8.63	9.44					
					-5	2	6	26.54	27.58					
					-4	2	6	15.33	15.30					
					-3	2	6	22.49	22.14					



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	7	13.80	13.30	3	1	8	49.07	49.94	0	3	9	41.66	9.98
1	4	7	15.46	15.50	2	1	8	21.22	20.85	1	3	9	39.21	39.28
0	4	7	34.60	35.36	1	1	8	65.51	64.00	3	3	9	28.82	28.22
-1	4	7	9.11	9.31	0	1	8	14.69	13.26	4	3	9	9.53	10.60
-2	4	7	28.60	29.04	-1	1	8	51.86	49.32	5	3	9	18.93	17.58
-4	4	7	17.98	17.14	-3	1	8	48.82	46.20	6	3	9	11.51	12.44
-6	4	7	13.77	11.94	-4	1	8	10.59	10.24	7	2	9	10.19	11.46
-7	3	7	24.46	24.32	-5	1	8	32.21	31.81	6	2	9	26.14	27.38
-5	3	7	28.64	28.01	-6	1	8	14.44	13.87	5	2	9	11.01	12.42
-3	3	7	35.93	37.26	-7	1	8	9.95	9.42	4	2	9	39.88	42.86
-2	3	7	20.21	20.84	-8	1	8	15.68	14.56	3	2	9	11.17	11.17
-1	3	7	39.48	39.81	-8	2	8	8.26	7.65	2	2	9	41.24	42.54
0	3	7	30.56	32.10	-3	2	8	7.01	4.14	0	2	9	44.29	43.29
1	3	7	37.52	37.92	-2	2	8	18.02	17.32	-1	2	9	17.92	18.37
2	3	7	37.10	38.85	0	2	8	13.47	13.42	-2	2	9	46.71	45.73
3	3	7	31.11	31.65	1	2	8	9.98	12.22	-3	2	9	24.28	25.15
4	3	7	38.30	39.84	3	2	8	16.23	16.75	-4	2	9	35.10	35.01
5	3	7	13.91	13.70	5	2	8	9.02	8.82	-5	2	9	25.54	26.20
6	3	7	31.98	32.15	8	2	8	9.51	9.39	-6	2	9	16.16	18.26
8	3	7	19.34	18.28	6	3	8	7.68	8.63	-7	2	9	23.84	24.73
8	2	7	10.86	11.42	5	3	8	22.83	23.35	-8	1	9	8.33	9.38
7	2	7	28.94	30.13	4	3	8	7.67	8.26	-7	1	9	11.66	12.16
6	2	7	19.23	20.01	3	3	8	26.67	28.08	-6	1	9	13.81	14.22
5	2	7	32.00	33.07	1	3	8	24.48	25.74	-5	1	9	17.45	17.51
4	2	7	23.59	26.91	0	3	8	13.07	12.48	-4	1	9	21.14	20.79
3	2	7	39.29	42.15	-1	3	8	27.46	27.91	-3	1	9	23.93	23.74
2	2	7	25.52	28.24	-2	3	8	11.36	10.83	-2	1	9	20.52	19.83
1	2	7	40.45	41.89	-3	3	8	9.39	9.48	-1	1	9	41.74	40.35
0	2	7	35.85	37.74	-6	4	8	29.00	30.58	0	1	9	14.61	14.05
-1	2	7	25.81	26.03	-5	4	8	13.98	14.28	1	1	9	57.18	55.17
-2	2	7	54.34	54.31	-4	4	8	35.44	38.74	3	1	9	43.27	43.53
-3	2	7	14.66	15.30	-2	4	8	27.04	27.48	5	1	9	25.83	27.66
-4	2	7	55.93	57.18	-1	4	8	9.77	10.10	6	1	9	13.87	14.78
-5	2	7	12.61	12.69	0	4	8	22.46	22.45	7	1	9	20.25	21.15
-6	2	7	39.74	40.79	1	4	8	11.74	12.83	8	1	9	12.51	11.92
-8	2	7	21.72	23.09	2	4	8	23.17	23.72	-7	0	10	18.46	20.41
-9	1	7	16.60	17.41	3	4	8	11.88	10.48	-6	0	10	13.41	13.84
-8	1	7	9.41	9.20	4	4	8	13.68	14.32	-5	0	10	35.27	35.96
-7	1	7	28.54	29.98	5	4	8	12.63	11.40	-4	0	10	22.79	21.36
-6	1	7	9.74	9.96	6	4	8	12.52	13.82	-3	0	10	40.09	39.19
-5	1	7	34.33	35.35	4	5	8	16.39	16.40	-2	0	10	33.70	30.74
-3	1	7	39.83	37.74	3	5	8	21.66	21.34	-1	0	10	36.30	34.49
-2	1	7	20.90	19.67	2	5	8	11.90	11.95	0	0	10	67.61	63.59
-1	1	7	48.59	46.12	1	5	8	31.00	31.38	1	0	10	39.18	36.88
0	1	7	17.90	18.40	-1	5	8	37.76	38.46	2	0	10	86.12	81.20
1	1	7	53.31	52.66	-3	5	8	25.56	26.72	3	0	10	20.23	19.32
2	1	7	11.48	12.49	1	5	9	7.40	5.30	4	0	10	51.68	50.26
3	1	7	37.70	38.50	4	4	9	16.21	16.70	5	0	10	14.59	14.64
4	1	7	22.18	23.64	2	4	9	16.32	17.09	6	0	10	22.88	23.70
5	1	7	20.75	20.84	1	4	9	12.79	11.23	7	0	10	21.95	23.27
6	1	7	24.24	24.79	0	4	9	16.99	17.08	7	1	10	20.55	22.57
7	1	7	8.84	9.36	-1	4	9	12.34	12.98	5	1	10	27.10	30.04
8	1	7	15.16	15.53	-2	4	9	17.18	17.43	3	1	10	21.81	22.08
-8	0	8	41.33	43.76	-4	4	9	15.42	16.21	1	1	10	24.28	22.99
-7	0	8	14.19	15.38	-5	4	9	11.32	10.64	0	1	10	14.17	14.10
-6	0	8	54.05	55.33	-6	3	9	14.76	14.67	-1	1	10	39.26	38.63
-5	0	8	15.98	15.73	-5	3	9	21.94	22.39	-2	1	10	32.03	31.07
-4	0	8	58.54	56.17	-4	3	9	13.79	13.73	-3	1	10	33.57	32.83
-3	0	8	7.43	7.16	-3	3	9	30.50	30.48	-4	1	10	29.22	28.99
-2	0	8	66.92	63.42	-2	3	9	13.86	13.01	-5	1	10	13.68	14.01
0	0	8	65.33	60.88	-1	3	9	38.51	38.46	-6	1	10	24.31	26.06
2	0	8	47.03	45.80						-5	2	10	7.22	5.33
3	0	8	19.78	20.34						1	2	10	10.60	9.56
4	0	8	49.75	51.43						2	2	10	9.46	10.02
5	0	8	32.94	35.57						4	2	10	8.72	8.02
6	0	8	48.83	51.62						5	2	10	7.30	8.17
7	0	8	31.42	32.50						3	3	10	10.87	10.92
8	0	8	27.48	26.84						1	3	10	9.24	9.49
8	1	8	19.40	18.96						0	3	10	13.78	14.62
6	1	8	20.50	21.48						-2	3	10	13.18	12.44
5	1	8	18.12	16.56						-4	3	10	16.64	15.83
4	1	8	21.77	23.91						-6	3	10	14.43	15.29
										-3	4	10	19.92	20.07



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	4	10	17.52	16.75	-1	1	12	9.87	9.72	8	5	2	9.14	9.73
-1	4	10	20.41	20.80	-2	1	12	12.62	13.23	-2	5	2	13.06	13.05
0	4	10	23.82	22.95	-4	1	12	25.65	25.41	-10	5	2	12.15	12.26
1	4	10	15.36	14.57	-3	2	12	16.09	15.75	-7	5	2	10.26	9.57
2	4	10	24.30	23.81	-1	2	12	22.01	21.34	6	6	2	17.47	15.01
3	4	10	13.86	13.69	1	2	12	8.18	10.25	9	6	2	9.32	4.85
4	4	10	22.98	22.21	2	2	12	10.05	11.09	-3	2	2	11.35	9.34
1	5	10	23.53	22.88	4	2	12	8.65	9.33	2	9	2	8.42	5.69
0	5	10	11.75	12.00	2	3	12	13.42	13.12	5	2	3	9.82	8.34
-1	5	10	18.50	18.33	0	3	12	14.77	19.53	3	2	3	10.03	9.64
-2	4	11	13.51	14.56	-2	3	12	19.00	19.59	-1	2	3	8.30	7.47
0	4	11	12.58	12.11	-3	3	12	9.10	2.41	-3	2	3	10.93	10.45
-1	4	11	7.35	7.81	1	2	13	24.40	24.16	-6	7	3	14.30	12.92
-2	4	11	8.63	9.19	-1	2	13	25.51	24.81	-4	7	3	15.20	14.31
-4	3	11	27.80	28.58	-2	1	13	12.73	13.13	-2	7	3	19.93	17.53
-3	3	11	8.43	7.21	-1	1	13	11.41	10.66	2	7	3	14.79	14.75
-2	3	11	25.97	26.34	0	1	13	21.37	20.01	3	7	3	11.17	12.28
-1	3	11	12.87	12.69	1	1	13	8.63	9.40	5	7	3	11.62	10.83
0	3	11	20.31	19.36	2	1	13	22.26	21.77	6	6	3	11.97	10.16
1	3	11	20.32	20.18	0	0	14	14.32	14.49	-7	6	3	11.02	11.02
2	3	11	16.09	17.33	13	0	0	11.79	11.79	-11	3	3	8.34	7.12
3	3	11	24.05	25.12	12	0	0	9.36	10.62	-10	3	3	14.39	14.27
4	3	11	12.85	15.42	11	0	0	16.29	16.56	11	3	3	11.10	12.18
5	2	11	10.63	10.22	12	1	0	8.77	8.33	12	2	3	12.13	13.15
4	2	11	22.59	23.65	11	1	0	8.45	8.46	10	2	3	19.61	20.19
3	2	11	24.07	24.78	11	4	0	7.26	7.75	-11	2	3	7.72	8.32
2	2	11	23.15	23.39	10	4	0	6.53	7.55	-12	2	3	15.70	15.42
1	2	11	41.34	42.46	9	4	0	14.76	14.59	-12	1	3	10.96	10.77
0	2	11	26.12	25.66	10	5	0	10.95	11.38	11	1	3	9.00	10.46
-1	2	11	41.64	41.14	9	5	0	8.72	10.04	12	0	4	8.80	8.73
-2	2	11	18.37	17.47	8	5	0	11.61	12.50	13	1	4	8.59	8.86
-3	2	11	26.52	27.97	10	6	0	8.63	6.84	11	1	4	8.93	8.08
-5	2	11	22.35	22.86	9	6	0	10.82	9.94	-11	1	4	12.50	13.25
-6	1	11	21.69	22.89	8	6	0	6.75	5.42	-12	1	4	9.14	11.61
-5	1	11	9.24	8.82	6	6	0	9.72	8.83	-13	1	4	10.15	9.53
-4	1	11	32.44	32.12	4	7	0	7.99	8.18	10	2	4	9.93	10.14
-3	1	11	14.82	14.11	0	2	0	9.73	8.10	12	2	4	9.10	8.03
-2	1	11	26.90	26.62	0	2	1	10.19	9.61	-11	4	4	9.82	11.29
-1	1	11	17.53	17.01	-2	2	1	8.15	7.19	-10	4	4	12.91	12.86
0	1	11	9.00	8.52	-5	2	1	8.45	7.76	-9	4	4	13.11	13.86
1	1	11	23.72	23.13	-8	7	1	11.36	9.67	9	4	4	9.09	8.34
3	1	11	22.27	22.19	-3	7	1	7.80	6.66	10	4	4	9.72	9.84
5	1	11	13.23	14.19	5	7	1	23.06	22.14	11	5	4	9.20	9.28
-5	0	12	20.32	20.62	7	7	1	9.42	8.54	9	5	4	14.09	11.42
-3	0	12	41.04	40.51	10	6	1	9.11	9.38	8	5	4	12.65	12.50
-1	0	12	43.00	41.30	8	6	1	14.45	12.34	-2	5	4	8.06	7.57
0	0	12	11.56	11.32	6	6	1	12.97	11.67	-9	5	4	10.48	10.46
1	0	12	20.41	20.25	-6	6	1	9.43	9.72	-9	6	4	10.11	6.91
2	0	12	23.76	23.40	9	4	1	11.07	10.12	-7	6	4	8.54	9.20
3	0	12	19.92	19.61	-9	4	1	9.04	7.34	6	6	4	9.53	8.92
4	0	12	20.32	20.06	-11	4	1	8.47	8.81	1	8	4	7.95	5.81
5	0	12	23.03	24.30	-12	3	1	11.11	10.25	3	2	4	9.51	7.55
5	1	12	16.24	16.92	-10	3	1	17.30	16.22	5	8	4	9.17	8.94
4	1	12	14.05	14.51	10	3	1	13.25	11.56	0	9	4	9.59	7.26
3	1	12	9.72	10.05	12	3	1	10.28	9.66	-2	9	4	11.83	9.43
2	1	12	34.71	34.42	12	2	1	8.53	10.33	3	8	5	9.07	6.72
1	1	12	10.33	8.17	11	2	1	9.45	9.53	1	8	5	9.57	8.13
0	1	12	22.96	27.86	-11	2	1	14.34	14.62	-1	8	5	8.70	7.19
					11	1	1	10.52	11.33	-8	7	5	9.54	3.70
					12	1	1	10.92	10.00	-4	7	5	13.77	12.77
					-11	0	2	20.40	21.91	-3	7	5	8.38	9.94
					12	0	2	10.09	11.05					
					13	0	2	20.86	21.48					
					13	1	2	9.99	9.29					
					11	1	2	9.59	9.53					
					-11	1	2	11.73	11.16					
					11	3	2	10.50	11.75					
					-10	4	2	10.99	8.68					
					-9	4	2	15.10	16.12					
					10	4	2	10.72	10.46					
					11	5	2	9.91	7.37					
					9	5	2	14.28	12.31					



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	3	5	18.99	18.19	-10	1	8	7.90	8.80	-8	1	10	20.61	24.50
0	7	5	17.28	18.80	-11	1	8	9.25	12.46	8	3	10	10.36	10.45
2	7	5	13.70	13.22	10	2	8	9.30	8.76	-7	4	10	10.16	12.63
4	7	5	15.44	13.86	9	3	8	9.65	11.17	-7	4	10	12.98	13.80
6	7	5	10.73	10.98	8	3	8	11.71	12.31	-5	4	10	13.02	14.62
7	6	5	10.74	9.24	-7	4	8	10.98	11.41	6	4	10	17.28	16.86
5	6	5	10.88	9.70	7	4	8	9.04	9.39	8	4	10	10.77	10.63
-6	4	5	10.58	9.90	8	4	8	17.86	18.07	9	4	10	9.11	8.06
-9	4	5	8.51	9.49	10	4	8	9.78	8.97	7	5	10	16.11	14.30
-10	4	5	8.74	9.63	8	5	8	9.75	10.00	5	5	10	16.90	16.72
-11	3	5	10.21	11.17	7	5	8	8.22	7.81	3	5	10	22.22	21.08
-9	3	5	16.71	20.62	6	5	8	10.77	14.43	-2	5	10	12.60	13.50
0	3	5	13.24	13.83	5	5	8	16.71	14.96	-3	5	10	14.56	15.70
10	3	5	12.62	12.53	-5	5	8	16.05	15.26	-4	5	10	13.38	15.84
11	3	5	14.64	14.87	-6	5	8	8.22	10.29	-5	5	10	14.85	14.60
10	2	5	10.45	10.07	-7	5	8	13.07	14.20	-6	5	10	9.42	11.73
-10	2	5	16.29	17.81	-8	5	8	8.51	9.52	-7	6	10	9.43	9.87
-12	2	5	10.94	13.21	-4	6	8	14.19	13.01	-4	6	10	7.77	7.80
10	1	5	10.39	9.46	-2	6	8	13.36	12.83	-2	6	10	11.14	11.46
-12	0	6	8.99	12.11	0	6	8	13.23	11.44	4	6	10	9.53	8.10
-10	0	6	20.30	21.69	1	6	8	10.59	10.65	6	6	10	9.66	7.37
11	0	6	13.89	14.26	2	6	8	12.93	12.84	0	7	11	10.82	7.76
12	1	6	8.77	8.75	3	6	8	11.81	11.07	6	6	11	11.20	9.74
10	1	6	12.97	12.20	2	8	9	10.12	8.04	4	6	11	12.06	11.02
-11	1	6	8.04	8.01	-4	7	9	8.62	7.61	3	6	11	10.65	10.32
-12	2	6	9.68	6.13	-3	7	9	16.34	15.61	2	6	11	9.20	7.57
10	3	6	11.34	13.38	-1	7	9	15.97	14.58	1	6	11	14.27	13.73
-9	3	6	9.02	8.77	1	7	9	9.19	7.68	-1	6	11	11.36	12.53
-8	4	6	15.14	15.77	3	7	9	7.81	5.56	-3	6	11	10.08	9.08
10	4	6	8.45	8.19	8	6	9	9.20	8.65	-4	5	11	8.13	7.52
8	5	6	13.93	13.47	6	6	9	12.24	12.34	8	4	11	11.75	8.65
-7	5	6	17.61	18.56	4	6	9	14.19	13.40	6	4	11	8.18	9.29
-9	5	6	13.58	13.93	2	6	9	14.89	14.69	4	4	11	12.63	11.89
-6	6	6	9.22	6.96	0	6	9	12.72	13.44	-4	4	11	9.49	10.16
-4	6	6	10.56	11.40	-2	6	9	9.04	9.63	-8	3	11	11.90	13.61
4	6	6	7.50	6.31	-4	6	9	8.92	9.50	-6	3	11	18.86	21.20
5	6	6	11.12	8.26	-6	6	9	11.19	11.39	5	3	11	21.60	22.13
7	6	6	9.13	8.36	-7	6	9	11.70	10.69	7	3	11	15.33	14.64
1	8	6	7.83	5.52	-4	5	9	8.94	9.68	8	2	11	14.06	15.44
5	8	7	9.29	7.16	4	5	9	10.53	10.44	6	2	11	21.14	22.78
-2	8	7	8.57	7.45	8	4	9	9.12	6.23	-7	2	11	15.87	20.44
-3	8	7	8.27	5.64	6	4	9	12.06	11.25	-9	2	11	11.10	12.91
-4	8	7	8.99	6.32	-6	4	9	11.07	11.80	-8	1	11	10.37	12.78
-7	7	7	10.52	8.68	-10	3	9	9.98	10.69	7	1	11	9.26	11.39
-5	7	7	9.65	8.19	-8	3	9	10.79	13.37	9	1	11	9.69	11.00
-1	7	7	10.63	9.04	-7	3	9	12.19	11.93	-9	0	12	10.62	14.04
0	7	7	10.07	9.09	7	3	9	15.75	15.51	-7	0	12	13.11	13.24
1	7	7	14.89	12.89	8	3	9	10.12	10.42	6	0	12	12.68	13.45
2	7	7	16.90	15.22	9	3	9	12.87	10.91	7	0	12	9.90	10.82
3	7	7	10.26	9.61	9	2	9	11.62	11.70	8	0	12	15.28	14.80
4	7	7	14.27	11.82	8	2	9	9.40	9.57					
5	6	7	10.07	8.68	-4	2	9	11.23	11.29					
4	6	7	15.02	13.86	-9	2	9	14.10	16.12					
-4	6	7	19.95	20.25	-10	1	9	8.74	10.24					
-6	6	7	10.40	8.61	9	1	9	10.31	11.74					
-11	3	7	9.31	9.47	10	1	9	7.23	6.41					
-9	3	7	18.21	19.01	-11	0	10	12.44	14.93					
10	3	7	9.81	8.84	-9	0	10	10.10	13.91					
11	2	7	13.50	14.71	8	0	10	15.84	17.20					
9	2	7	26.26	26.94	9	0	10	9.06	9.35					
-9	2	7	10.64	11.68	10	0	10	11.46	10.83					
-10	2	7	11.93	14.00	9	1	10	10.91	11.20					
-10	1	7	10.24	8.82										
12	1	7	9.77	8.07										
-11	0	8	16.52	18.78										
-10	0	8	9.65	12.07										
-9	0	8	15.02	16.05										
9	0	8	20.10	19.93										
11	0	8	11.47	11.18										
10	1	8	14.87	14.16										



Facteurs de structure observés FO et calculés FC
du Bromadamantane dans sa phase III à T = 250° K.

FACTEURS DE STRUCTURES F_0 ET F_c

DES REFLEXIONS H K L : PHASE II



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4.	0	0	146.4	142.4	10	2	1	32.3	27.4
6	0	0	132.2	-126.1	8	2	1	45.1	-43.3
8	0	0	83.0	78.3	7	2	1	41.1	-39.8
12	0	0	25.8	26.1	6	2	1	95.7	96.4
9	1	0	54.1	58.3	5	2	1	78.1	72.8
7	1	0	91.9	-102.7	4	2	1	244.8	-242.7
7	1	1	267.8	261.8	3	2	1	121.8	-118.2
5	1	1	392.2	-385.3	2	2	1	380.3	374.7
3	1	0	81.6	-60.1	1	2	1	165.3	156.0
1	0	0	28.3	-26.9	0	2	1	369.1	-391.4
2	2	0	76.2	-63.9	0	1	1	25.8	-13.8
4	2	0	41.2	22.6	1	1	1	371.6	371.0
6	2	0	28.0	28.7	2	1	1	48.9	-48.1
7	3	0	63.5	-61.6	3	1	1	245.0	-237.2
5	3	0	94.4	98.5	4	1	1	70.2	67.3
3	3	0	84.7	-81.4	5	1	1	198.3	201.0
1	0	0	125.2	119.5	6	1	1	41.2	-40.5
2	0	0	205.4	-211.3	7	1	1	117.4	-121.4
4	0	0	225.7	221.4	8	1	1	22.3	26.7
4	0	0	157.1	-151.3	9	1	1	43.5	45.9
6	0	0	68.6	68.1	0	0	2	256.2	-261.5
8	0	0	32.4	-29.6	1	0	2	139.9	-119.1
9	0	0	25.7	-24.6	2	0	2	346.1	347.5
7	0	0	70.1	70.5	3	0	2	311.5	-309.6
5	0	0	91.7	-87.3	4	0	2	325.9	-329.6
3	0	0	98.8	95.9	5	0	2	211.3	212.4
1	0	0	132.4	-139.6	6	0	2	191.7	193.0
4	0	0	31.7	-37.2	7	0	2	75.9	-84.4
5	0	0	22.6	25.0	8	0	2	79.5	-79.8
3	0	0	34.1	-24.9	9	0	2	49.1	52.1
7	0	0	24.9	30.8	10	0	2	41.0	41.1
6	0	0	28.1	25.4	0	1	2	35.0	-35.1
1	1	1	29.3	31.3	8	1	2	49.9	-48.9
3	1	1	40.7	-37.7	7	1	2	76.1	82.0
6	1	1	64.5	68.8	6	1	2	85.2	85.8
4	1	1	23.2	-20.7	5	1	2	93.7	-97.4
3	1	1	84.9	-83.5	4	1	2	64.0	-70.5
2	1	1	43.0	-46.2	3	1	2	151.4	147.6
6	1	1	84.1	79.0	2	1	2	212.3	199.4
5	1	1	25.3	-21.6	1	1	2	313.2	-309.4
0	1	1	61.1	-66.6	1	2	2	95.5	-92.3
1	1	1	30.6	31.9	2	2	2	68.0	-60.3
2	1	1	48.6	40.2	3	2	2	82.4	73.0
5	1	1	28.6	-24.5	4	2	2	31.7	29.9
4	1	1	48.7	-43.4	6	2	2	31.2	31.6
5	1	1	37.7	43.4	7	2	2	22.1	-17.2
7	1	1	36.0	40.7	8	2	2	23.1	-27.0
8	1	1	21.4	-22.3	8	3	2	25.0	-21.7
7	1	1	45.7	-53.2	7	3	2	21.6	-21.4
6	1	1	45.1	42.4	6	3	2	39.6	37.1
4	1	1	37.4	-40.3	5	3	2	41.0	-37.1
2	1	1	30.4	36.2	4	3	2	103.5	-95.2
0	1	1	84.3	-78.6	3	3	2	145.7	140.7
0	1	1	192.0	-198.6	2	3	2	179.8	170.9
1	1	1	64.6	56.8	1	3	2	150.1	-141.3
2	1	1	151.3	146.4	0	3	2	163.9	-159.6
3	1	1	49.0	-50.9	0	4	2	127.7	130.5
4	1	1	117.5	-117.3	1	4	2	125.5	-127.3
5	1	1	40.2	43.2	2	4	2	98.8	-92.7
6	1	1	75.0	76.0	4	4	2	94.0	89.6
7	1	1	32.2	-26.7	4	4	2	93.1	90.6
8	1	1			5	4	2	81.4	-78.2

FACTEURS DE STRUCTURES F_0 ET F_c

DES REFLEXIONS H K L : PHASE II

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	146.4	142.4	10	2	1	32.3	27.4
6	0	0	132.2	-126.1	8	2	1	45.1	-43.3
8	0	0	83.0	78.3	7	2	1	41.1	-39.8
12	0	0	25.8	26.1	6	2	1	95.7	96.4
9	1	0	54.1	58.3	5	2	1	78.1	72.8
7	1	0	91.9	-102.7	4	2	1	244.8	-242.7
5	1	0	267.8	261.8	3	2	1	121.8	-118.2
3	1	0	392.2	-385.3	2	2	1	380.3	374.7
1	1	0	81.6	-60.1	1	2	1	165.3	156.0
0	2	0	28.3	-26.9	0	2	1	369.1	-391.4
2	2	0	76.2	-63.9	0	1	1	25.8	-13.8
4	2	0	41.2	22.6	1	1	1	371.6	371.0
6	2	0	28.0	28.7	2	1	1	48.9	-48.1
7	3	0	63.5	-61.6	3	1	1	245.0	-237.2
5	3	0	94.4	98.5	4	1	1	70.2	67.3
3	3	0	84.7	-81.4	5	1	1	198.3	201.0
1	3	0	125.2	119.5	6	1	1	41.2	-40.5
0	4	0	205.4	-211.3	7	1	1	117.4	-121.4
2	4	0	225.7	221.4	8	1	1	22.3	26.7
4	4	0	157.1	-151.3	9	1	1	43.5	45.9
6	4	0	68.6	68.1	0	0	2	256.2	-261.5
8	4	0	32.4	-29.6	1	0	2	139.9	-119.1
9	5	0	25.7	-24.6	2	0	2	346.1	347.5
7	5	0	70.1	70.5	3	0	2	311.5	-309.6
5	5	0	91.7	-87.3	4	0	2	325.9	-329.6
3	5	0	98.8	95.9	5	0	2	211.3	212.4
1	5	0	132.4	-139.6	6	0	2	191.7	193.0
0	0	0	31.7	-30.2	7	0	2	75.9	-84.4
4	6	0	22.6	25.0	8	0	2	79.6	-79.8
5	7	0	34.1	-24.9	9	0	2	49.1	52.1
3	7	0	24.9	30.8	10	0	2	41.0	41.1
0	8	0	28.1	25.4	0	1	2	35.0	-35.1
1	7	1	29.3	31.3	8	1	2	49.9	-48.9
3	7	1	29.0	-33.8	7	1	2	76.1	82.0
6	6	1	40.7	-37.7	6	1	2	85.2	85.8
4	6	1	64.5	68.8	5	1	2	93.7	-97.4
3	6	1	23.2	20.7	4	1	2	64.0	-70.5
2	6	1	84.9	-83.5	3	1	2	151.8	147.6
1	6	1	43.0	-46.2	2	1	2	212.3	199.4
0	6	1	84.1	79.0	1	1	2	313.2	-309.4
0	5	1	25.3	-21.6	1	2	2	95.5	-92.3
1	5	1	61.1	-66.6	2	2	2	68.0	-60.3
2	5	1	30.6	31.9	3	2	2	82.4	73.0
3	5	1	48.6	40.2	4	2	2	31.7	29.9
4	5	1	28.6	-24.5	6	2	2	31.2	31.6
5	5	1	48.7	-43.4	7	2	2	22.1	-17.2
7	5	1	37.7	43.4	8	2	2	28.1	-27.0
8	4	1	36.0	40.7	8	3	2	25.0	-21.7
7	4	1	21.4	-22.3	7	3	2	21.6	-21.4
6	4	1	45.7	-53.2	6	3	2	39.6	37.1
4	4	1	45.1	42.4	5	3	2	41.0	-37.1
2	4	1	37.4	-40.3	4	3	2	103.5	-95.2
0	4	1	30.4	36.2	3	3	2	145.7	140.7
0	3	1	84.3	-78.6	2	3	2	179.8	170.9
1	3	1	192.0	-198.6	1	3	2	150.1	-141.3
2	3	1	64.6	56.8	0	3	2	163.9	-159.6
3	3	1	151.3	146.4	0	4	2	127.7	130.5
4	3	1	49.0	-50.9	1	4	2	125.5	-127.3
5	3	1	117.5	-117.3	2	4	2	98.8	-92.7
6	3	1	40.2	43.2	3	4	2	94.0	89.6
7	3	1	75.0	76.0	4	4	2	93.1	90.6
8	3	1	32.2	-26.7	5	4	2	81.4	-78.2



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	4	2	94.3	-100.3	5	0	4	174.8	-187.7
7	4	2	55.5	50.7	6	0	4	25.8	-24.5
8	4	2	53.2	56.4	7	0	4	99.6	108.9
5	5	2	50.7	46.2	8	0	4	23.9	20.1
4	5	2	45.9	50.5	9	0	4	35.0	-40.9
3	5	2	101.3	-104.8	10	1	4	36.1	-32.7
2	5	2	58.7	-58.8	8	1	4	41.3	41.9
1	5	2	118.2	127.3	7	1	4	40.5	-41.5
0	5	2	49.1	40.4	6	1	4	97.8	-93.0
1	6	2	30.4	41.9	5	1	4	51.4	55.3
2	7	2	24.7	-18.5	4	1	4	218.8	207.9
1	7	2	23.1	19.5	3	1	4	31.3	-41.3
0	7	2	39.7	48.9	2	1	4	323.0	-316.2
4	8	2	22.8	-4.1	1	1	4	24.0	-23.8
0	7	3	43.4	-49.8	0	1	4	280.4	280.0
2	7	3	28.2	36.6	0	2	4	140.0	-135.4
7	6	3	24.2	-27.6	1	2	4	68.2	73.3
5	6	3	35.1	34.9	2	2	4	70.0	59.5
4	6	3	25.7	-28.5	3	2	4	29.5	22.8
3	6	3	41.3	-34.2	5	2	4	40.3	47.9
2	6	3	45.4	44.6	6	2	4	23.6	-29.7
1	6	3	41.7	46.8	7	2	4	70.1	-70.9
0	6	3	53.5	-54.3	8	3	4	63.2	58.7
0	5	3	93.7	82.5	6	3	4	109.0	-107.1
1	5	3	40.0	44.5	4	3	4	94.3	87.6
2	5	3	86.0	-86.2	2	3	4	144.6	-144.5
3	5	3	26.3	-30.3	1	3	4	24.7	27.6
4	5	3	50.6	56.8	0	3	4	246.1	260.1
4	4	3	32.7	-31.4	0	4	4	29.7	-40.7
2	4	3	58.1	62.0	1	4	4	167.7	161.2
0	4	3	65.0	-66.4	2	4	4	25.1	26.3
0	3	3	237.8	224.3	3	4	4	176.4	-181.1
1	3	3	144.5	136.9	4	4	4	23.2	-17.9
2	3	3	223.5	-211.4	5	4	4	97.7	100.8
3	3	3	84.0	-75.2	7	4	4	37.2	-34.2
4	3	3	145.4	146.1	9	4	4	31.2	30.1
5	3	3	38.8	46.4	6	5	4	45.6	47.5
6	3	3	57.7	-57.7	4	5	4	53.1	-49.1
7	3	3	21.3	-24.6	3	5	4	28.8	34.0
8	3	3	25.7	25.5	2	5	4	60.5	58.4
9	2	3	59.3	-64.0	1	5	4	36.3	-22.5
8	2	3	38.8	44.2	0	5	4	77.9	-84.3
7	2	3	156.9	164.6	0	6	4	22.4	35.8
6	2	3	85.8	-90.4	3	8	4	22.4	22.1
5	2	3	208.2	-209.6	0	7	5	32.7	45.0
4	2	3	135.3	135.8	2	7	5	38.8	-39.3
3	2	3	206.7	200.1	4	7	5	27.7	28.3
2	2	3	118.3	-116.0	5	6	5	33.9	-28.7
1	2	3	234.0	-235.1	3	6	5	39.7	40.4
0	2	3	50.8	41.7	1	6	5	57.6	-61.4
0	1	3	282.7	-283.8	2	5	5	35.6	31.0
1	1	3	202.7	-204.7	4	5	5	48.6	-51.7
2	1	3	284.4	279.2	5	5	5	25.2	18.6
3	1	3	117.9	116.4	6	5	5	31.0	30.7
4	1	3	148.0	-143.5	2	4	5	27.7	-26.1
5	1	3	69.8	-69.6	1	4	5	27.0	28.8
6	1	3	27.5	21.0	0	4	5	31.9	26.6
7	1	3	48.7	46.6	0	3	5	137.6	-137.8
9	1	3	32.3	-26.2	2	3	5	152.7	151.1
0	0	4	73.6	76.1	4	3	5	149.1	-147.5
1	0	4	364.0	-371.4	6	3	5	111.9	114.8
2	0	4	91.0	-83.1	7	3	5	20.7	-15.9
3	0	4	262.0	272.0	8	3	5	58.5	-62.8
4	0	4	65.5	58.1	9	2	5	34.1	31.1



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	2	5	65.2	-64.6	1	5	6	19.8	-17.4
5	2	5	128.6	130.5	0	5	6	41.4	54.9
4	2	5	42.6	45.5	1	6	6	25.2	21.5
3	2	5	264.7	-260.9	1	8	6	24.2	16.0
2	2	5	76.4	-66.8	0	7	7	28.5	-32.4
1	2	5	441.4	440.9	2	7	7	27.3	28.1
0	2	5	82.8	67.8	6	7	7	22.4	11.1
0	1	5	104.5	105.4	4	6	7	41.6	42.7
1	1	5	39.4	-34.3	2	6	7	47.3	-50.3
2	1	5	145.6	-141.7	1	6	7	23.2	19.5
3	1	5	23.9	-0.8	0	6	7	39.5	43.5
4	1	5	144.6	143.1	0	5	7	25.9	25.7
5	1	5	34.1	-30.4	1	5	7	80.7	-85.9
6	1	5	86.4	-90.0	3	5	7	33.4	24.9
7	1	5	43.1	41.1	2	4	7	30.2	-28.1
8	1	5	34.6	41.4	1	4	7	24.9	15.4
0	0	6	191.5	188.0	0	4	7	59.5	71.0
1	0	6	262.7	270.8	0	3	7	118.6	123.8
2	0	6	175.4	-175.8	1	3	7	97.3	-93.3
3	0	6	218.7	-232.0	2	3	7	110.4	-113.4
4	0	6	101.8	101.3	3	3	7	74.8	78.5
5	0	6	122.5	120.3	4	3	7	75.2	75.6
6	0	6	63.9	-62.8	5	3	7	44.1	-44.9
7	0	6	47.3	-43.5	6	3	7	46.3	-41.0
8	0	6	37.8	37.0	8	3	7	26.2	25.6
9	0	6	24.7	23.8	11	2	7	23.7	10.1
8	1	6	49.3	-54.4	9	2	7	23.0	-25.0
7	1	6	41.2	-39.9	8	2	7	36.4	-40.2
6	1	6	82.3	91.3	7	2	7	49.5	54.9
5	1	6	61.2	63.7	6	2	7	75.5	73.5
4	1	6	118.7	-115.8	5	2	7	92.2	-96.8
3	1	6	47.2	-44.4	4	2	7	119.2	-114.8
2	1	6	186.3	178.0	3	2	7	125.3	124.9
1	1	6	79.7	65.9	2	2	7	113.7	115.9
0	1	6	269.6	-268.2	1	2	7	141.8	-141.6
0	2	6	83.1	80.4	0	2	7	92.6	-100.0
1	2	6	16.8	21.6	0	1	7	106.8	-95.1
3	2	6	61.6	59.4	1	1	7	173.8	161.2
5	2	6	55.9	-60.7	2	1	7	80.1	75.1
8	2	6	35.1	-26.2	3	1	7	120.8	-124.7
7	2	6	29.6	35.7	4	1	7	50.9	-53.7
8	2	6	21.3	19.6	5	1	7	85.5	89.9
9	3	6	24.3	21.2	6	1	7	31.6	36.4
8	3	6	27.5	-35.3	7	1	7	54.9	-55.6
6	3	6	59.6	69.8	9	1	7	27.1	20.1
5	3	6	49.2	54.6	0	0	8	197.2	-185.7
4	3	6	93.5	-94.0	1	0	8	57.9	-47.6
3	3	6	73.7	-78.9	2	0	8	164.6	160.7
2	3	6	100.6	93.0	3	0	8	55.7	48.8
0	3	6	81.3	-75.8	4	0	8	151.9	-161.5
0	4	6	134.2	-148.3	5	0	8	46.8	-55.2
1	4	6	145.7	-143.3	6	0	8	137.9	156.5
2	4	6	85.9	83.4	7	0	8	38.6	47.6
3	4	6	105.8	110.6	8	0	8	86.4	-92.4
4	4	6	36.4	-20.6	6	1	8	27.7	-24.6
5	4	6	63.4	-66.3	5	1	8	71.6	-61.5
6	4	6	25.0	19.9	4	1	8	43.1	47.4
7	4	6	34.4	30.6	3	1	8	142.6	140.3
8	5	6	22.4	21.1	2	1	8	59.9	-60.9
6	5	6	41.2	-37.4	1	1	8	157.8	-159.2
5	5	6	30.4	-34.6	0	1	8	75.8	72.0
4	5	6	54.0	47.4	1	2	8	28.4	22.6
3	5	6	31.6	42.4	3	2	8	38.8	-35.0
2	5	6	49.9	-54.9	5	2	8	20.4	16.9



H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
5	3	8	32.9	-33.2	5	4	10	24.9	-28.8
4	3	8	22.7	29.6	4	4	10	52.0	-50.8
3	3	8	70.5	75.1	6	4	10	30.8	29.0
1	3	8	104.2	-107.0	7	5	10	28.3	27.5
0	3	8	28.4	-25.7	5	5	10	34.3	-37.1
0	4	8	72.5	76.1	3	5	10	43.1	41.7
1	4	8	63.1	67.5	1	5	10	45.1	-48.3
2	4	8	81.7	-78.1	1	6	11	22.5	-23.6
3	4	8	34.1	-25.9	2	4	11	23.5	-21.2
4	4	8	74.2	67.8	0	3	11	22.4	-17.3
6	4	8	55.4	-55.0	1	3	11	53.6	-46.8
8	4	8	28.0	34.1	2	3	11	31.1	30.1
5	5	8	35.0	37.6	3	3	11	51.2	50.3
4	5	8	23.3	-27.9	4	3	11	33.7	-39.3
3	5	8	53.4	-53.1	5	3	11	39.4	-37.2
2	5	8	25.5	27.7	6	3	11	24.0	20.2
1	5	8	77.7	75.5	8	3	11	20.8	-5.5
0	5	8	26.0	-19.3	7	2	11	25.5	-22.3
1	7	8	28.0	22.9	6	2	11	32.2	33.0
3	7	9	23.1	15.4	5	2	11	36.3	26.5
6	6	9	23.7	28.2	4	2	11	46.4	-43.3
4	6	9	28.6	-32.6	3	2	11	56.3	-50.8
2	6	9	36.6	40.1	2	2	11	71.1	70.5
0	6	9	39.8	-45.5	1	2	11	92.4	98.9
1	5	9	36.5	36.4	0	2	11	90.8	-93.3
3	5	9	33.3	-35.7	0	1	11	21.7	2.6
4	5	9	25.0	27.7	1	1	11	76.8	73.7
2	4	9	21.4	25.7	2	1	11	30.8	-21.9
1	4	9	55.3	-53.3	3	1	11	67.1	-67.3
0	4	9	21.0	-21.0	4	1	11	39.1	41.4
1	3	9	95.0	94.9	5	1	11	37.0	39.2
3	3	9	73.7	-65.4	0	0	12	53.8	-57.0
5	3	9	53.2	46.2	1	0	12	68.3	65.1
7	3	9	32.1	-36.1	2	0	12	59.8	59.9
8	2	9	28.9	27.4	3	0	12	58.4	-57.8
6	2	9	60.6	-63.5	4	0	12	44.8	-46.7
4	2	9	109.3	115.9	5	0	12	67.9	39.7
2	2	9	139.4	-133.7	7	0	12	25.1	-18.1
0	2	9	145.8	129.3	8	1	12	21.5	-20.0
1	1	9	153.6	-168.7	6	1	12	35.6	38.2
3	1	9	116.8	117.5	5	1	12	23.9	-23.5
5	1	9	79.1	-71.8	4	1	12	45.3	-45.3
7	1	9	48.3	45.6	3	1	12	28.6	26.7
0	0	10	198.0	196.2	2	1	12	56.6	48.9
1	0	10	70.2	-74.0	1	1	12	43.6	-37.0
2	0	10	178.7	-182.4	0	1	12	57.4	-46.9
3	0	10	59.3	56.5	1	2	12	20.8	-28.1
4	0	10	116.4	119.1	2	2	12	19.9	-10.5
6	0	10	54.3	-57.1	4	3	12	38.4	-31.0
7	1	10	40.6	-39.8	2	3	12	52.4	49.6
6	1	10	32.5	-33.7	0	3	12	62.2	-62.2
5	1	10	61.9	58.6	1	4	12	48.5	-41.9
3	1	10	79.9	-73.8	3	4	12	40.8	38.1
1	1	10	96.3	94.8	5	4	12	29.0	-26.8
6	3	10	27.9	-20.5	1	5	12	28.4	31.0
5	3	10	24.8	26.8	1	6	13	22.6	20.4
4	3	10	21.2	16.1	0	3	13	59.4	62.3
3	3	10	36.7	-38.4	2	3	13	48.5	-45.1
2	3	10	39.4	-30.3	4	3	13	27.1	22.3
1	3	10	45.8	44.6	7	2	13	24.5	29.1
0	3	10	40.7	43.3	5	2	13	49.5	-51.2
0	4	10	75.2	-74.0	3	2	13	63.0	61.9
1	4	10	32.6	24.9	1	2	13	62.2	-52.8
2	4	10	70.2	67.2	0	2	13	27.9	29.2



H	K	L	F ₀	F _c
0	1	13	51.3	-48.8
2	1	13	41.7	39.9
4	1	13	28.2	-25.6
1	0	14	65.2	-58.6
3	0	14	44.7	41.6
5	0	14	30.9	-26.7
6	1	14	23.0	-22.3
4	1	14	33.4	34.6
2	1	14	40.7	-40.4
0	1	14	42.6	40.0
0	2	14	29.6	-22.9
4	3	14	24.4	22.9
2	3	14	34.8	-33.2
0	3	14	25.6	36.7
1	4	14	33.7	26.9
3	4	14	25.1	-27.3
5	4	14	28.5	22.1
0	5	14	21.9	-20.2
0	3	15	29.9	-19.8
2	3	15	27.0	23.1
4	3	15	23.2	-24.1
5	2	15	27.7	20.8
3	2	15	39.1	-32.7
2	2	15	25.3	-17.8
1	2	15	41.6	39.2
0	1	15	25.9	29.4
0	0	16	31.2	23.8
1	0	16	27.3	26.0
2	0	16	26.1	-25.3
1	1	17	21.8	16.3

*Facteurs de structure observés F₀ et calculés F_c
des réflexions HKL à température ambiante.*



TITRE : CHLOROADAMANTANE - BROMOADAMANTANE : DEUX EXEMPLES DE TRANSITIONS
DE PHASE ORDRE - DESORDRE.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche portant sur les transitions de phase structurales de cristaux organiques possédant des phases plastiques. Deux exemples de cristaux formant des molécules de symétrie ternaire ont été choisies : le chloroadamantane et le bromoadamantane.

Dans la phase plastique du chloroadamantane, la mesure des intensités intégrées des raies Raman dues aux vibrations internes permet de confirmer la valeur du coefficient A_4^{11} donnée par diffraction X. D'autre part, une comparaison des basses fréquences du cyanoadamantane et du chloroadamantane permet de conclure que le modèle du désordre quasi statique de type Frenkel trouvé pour le premier composé s'applique mal au dernier, dans lequel les molécules sont fortement délocalisées.

Le Bromoadamantane présente quatre phases dont une (phase IV 190 K) a été mise en évidence par la spectroscopie Raman lors de l'étude des modes internes et qu'a été confirmée par les rayons X et l'A.T.D. Les phases III et II respectivement ordonnée et semi-ordonnée, ont été étudiées par diffraction des rayons X et caractérisées par spectroscopie Raman. L'élargissement des bandes en fonction de la température montre que la transition III - II à 279 K est du type ordre - désordre. Les temps de résidence de la molécule dans une de ses positions d'équilibre sont en accord avec les déterminations de la R.M.N.

MOTS CLES : Spectroscopie Raman - Chloroadamantane - Bromoadamantane -
Phase ordonnée - Phase semi-ordonnée - Phase plastique -
Théorie de Landau - Transition de phase.