

50376
1987
241-1

50376
1987
241-1

N° d'ordre : 747

T H E S E

présentée à

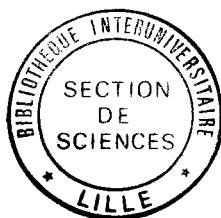
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel FOULON



**LES PHASES CRISTALLINES DES ADAMANTANES 1 SUBSTITUES
(PLASTIQUES, ORDONNEES, VITREUSES)**

THERMODYNAMIQUE, STRUCTURES, MOUVEMENTS MOLECULAIRES

Soutenu le 25 Septembre 1987 devant la Commission d'Examen

M. R.	FOURET	Professeur, U.S.T.L.F.A.	Président et Rapporteur
M. H.A.J.	CONK	Professeur, Université UTRECHT (Pays-Bas)	Rapporteur
M. J.P.	AMOUREUX	Maître de conférences, U.S.T.L.F.A.	Rapporteur
M. H.	CAILLEAU	Professeur, Université de RENNES	Examineur
M. A.	MIERZCEWSKI	Professeur, Université WROCLAW (Pologne)	Examineur
M. H.	FONTAINE	Professeur, U.S.T.L.F.A.	Examineur
M. H.	DUBOIS	Professeur, U.S.T.L.F.A.	Examineur

*A mes Parents,
A Janine,
François et Pierre.*

T O M E I

INTRODUCTION

S O M M A I R E G E N E R A L

INTRODUCTION

1^{ère} PARTIE : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I - Choix - Synthèse - Pureté

CHAPITRE II - Analyse Enthalpique Différentielle

CHAPITRE III - Cristallisation

2^{ème} PARTIE : STRUCTURES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

CHAPITRE IV - Facteurs de structure - Résolution

CHAPITRE V - Les modèles et l'exploitation des résultats

3^{ème} PARTIE : LES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES

CHAPITRE VI - La Résonance Magnétique Nucléaire - la Relaxation Diélectrique

CHAPITRE VII - La Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons

4^{ème} PARTIE : LES DERIVES 1 SUBSTITUES DE L'ADAMANTANE NE PRESENTANT PAS DE PHASE VITREUSE

CHAPITRE VIII - Adamantane et Fluoroadamantane

CHAPITRE IX - Iodoadamantane

CHAPITRE X - Chloro et Bromoadamantane

5^{ème} PARTIE : LE CYANOADAMANTANE ET SES MELANGES AVEC LE CHLOROADAMANTANE : TRANSITION VITREUSE

CHAPITRE XI - Le Cyanoadamantane

CHAPITRE XII - Les mélanges du Cyanoadamantane avec le Chloroadamantane

6^{ème} PARTIE : LES DERIVES DE L'ETHANE : HEXAMETHYLETHANE - DIFLUOROTETRACHLOROETHANE

CONCLUSIONS

PARTIE I

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La première partie de ce mémoire sera consacrée aux techniques expérimentales mises en œuvre au cours de notre travail. Elles visent à caractériser les transitions de phases des cristaux à désordre orientationnel.

Il nous a paru, en effet, important de discuter les avantages et inconvénients de chacune d'entr'elles. Nous tenterons d'évoquer les difficultés rencontrées lors de ce travail et proposerons les solutions adoptées.

Nous expliquerons le choix des molécules étudiées et donnerons quelques détails sur leur synthèse. La chromatographie en phase gazeuse ainsi que la RMN liquide ont permis d'estimer la pureté des produits. Nous proposerons les méthodes de purification couramment utilisées au laboratoire (Chapitre I).

L'aspect thermodynamique des transitions de phases a été abordé sous l'angle de l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED), technique bien adaptée à la mesure des températures et enthalpies de changements de phases (Chapitre II).

L'obtention de monocristaux de bonne qualité pose souvent un délicat problème au cristallographe pour une étude de Diffraction des Rayons X. Nous présenterons les solutions adoptées, en particulier pour les phases hautes et basses températures. Nous discuterons les précautions expérimentales nécessaires à l'obtention de données de Diffraction X exploitables et rappellerons brièvement les différents traitements qu'il faut leur appliquer pour aborder l'analyse structurale (Chapitre III).

PLAN 1^{ère} PARTIE : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES
=====

CHAPITRE I

LES PRODUITS ETUDIES : CHOIX , SYNTHESE , PURETE , PURIFICATION

I -- CHOIX

II -- PURETE

A) Chromatographie en phase gazeuse

B) Relaxation magnétique nucléaire en phase liquide

III -- PURIFICATION

CHAPITRE II

L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

I -- PRINCIPE DE L' A E D

II -- LA TECHNIQUE OPERATOIRE

III -- INTERPRETATION D'UN THERMOGRAMME

A) Les hypothèses

B) Les équations fondamentales

C) Thermogramme en l'absence d'événement enthalpique

D) Ordre d'une transition de phase

E) Thermogramme d'une transition de second ordre

F) Thermogramme d'une transition de premier ordre

G) Autres thermogrammes

H) Conclusions

IV -- REGLAGES , CALIBRATIONS

A) Réglages

B) Etalonnage en température

C) Etalonnage en enthalpie

CHAPITRE III

OBTENTION ET TRAITEMENT DES DONNEES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DANS LES
DIFFERENTES PHASES

I -- CRISTALLISATION ADAPTEE AUX MESURES DE DIFFRACTION X

A) Méthodes de cristallisation classiques

B) adaptation aux phases hautes et basses températures

C) Conclusions

II -- LA DIFFRACTION DES RAYONS X

A) Le diffractomètre Philips PW 1100

B) Détermination des caractéristiques de la maille cristalline

C) Mesure des intensités intégrées

D) Les corrections appliquées à l'intensité intégrée

E) Conclusions

III -- L'APPAREIL CRYOGENIQUE POUR L'ETUDE A BASSE TEMPERATURE



CHAPITRE I

CHOIX, PURETE, PURIFICATION

SOMMAIRE du CHAPITRE I

Les Produits Etudiés : Choix , Synthèse , Pureté , Purification

I -- CHOIX , PROVENANCE DES PRODUITS

II -- PURETE DES PRODUITS

A) Chromatographie en phase gazeuse

1) Principes

2) Analyse qualitative et quantitative

a) qualitatif

b) quantitatif

3) Les résultats

B) La relaxation magnétique nucléaire en phase liquide

1) Les principes essentiels

a) moment magnétique dans un champ H_0

b) écrantage électronique d'un noyau : déplacement chimique

c) couplages entre spins voisins

2) Analyse des raies de résonance

a) référentiel tournant : champ effectif

b) RMN en mode pulsé

c) découplage par irradiation

3) Expériences et résultats

a) expérimentation

b) interprétation des résultats en ^{13}C RMN liquide

c) résultats

d) conclusions

III -- PURIFICATION

A) La recristallisation

B) La sublimation

C) La chromatographie préparative

D) La fusion de zone

E) Conclusions

CHAPITRE I

I -- CHOIX , PROVENANCE DES PRODUITS

L'étude des cristaux plastiques et de leurs propriétés (structure, transition de phase, mouvements moléculaires, etc...), est depuis quelques années l'une des directions de recherche privilégiée du Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires de l'Université de LILLE I (UA 801). Un ensemble de travaux a, en particulier, été effectué sur l'Adamantane et ses dérivés.

C'est ainsi que nous avons été amené à apporter notre contribution à l'étude de l'Adamantane ($C_{10}H_{16}$, Symétrie T_d), ADM, de ses dérivés 1-substitués ($X C_{10}H_{15}$): Fluoro (FADM), Chloro (CLADM), Bromo (BrADM), Iodo (IADM), ainsi que du Cyano (CNADM), tous de symétrie C_{3v} .

La mise en évidence d'une phase "cristal vitreux", [27], pour le CNADM a apporté un intérêt supplémentaire à cette étude et a orienté une partie de notre activité vers les mélanges CNADM et CLADM.

Plus tard, nous avons entrepris une étude sur les molécules de symétrie D_{3h} , dérivées de l'Ethane; l'Hexaméthyléthane ($C(CH_3)_3)_2$, HME, l'Hexaméthyl-disilane ($Si(CH_3)_3)_2$, HMDS, et le Difluorotétrachloroéthane ($C(FCl_2)_3)_2$, noté DFTCE. L'intérêt de ce dernier composé réside dans l'existence d'une phase vitreuse et d'une "recristallisation" quasi nulle au dessus de T_g vers la phase basse température ordonnée [1].

Cette dernière étude sera reportée très brièvement à la fin de ce mémoire.

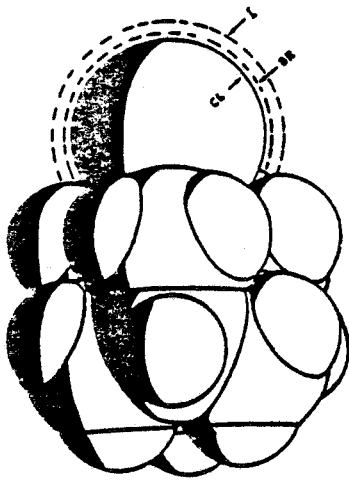
Les figures I - 1 a,b, et c montrent une représentation de ces molécules dans lesquelles les atomes sont assimilés à des sphères (rayons de VAN DER WAALS, approximation des sphères dures). La figure I - 2 donne une vue de la position et de la numérotation des atomes de la cage Adamanthyl.

Dans la suite de ce mémoire et par soucis d'allègement, nous utiliserons les abréviations définies ci dessus pour dénommer le composé étudié.

Les produits dont nous avons besoin, ont soit été achetés (ADM, HME, HMDS, DFTCE - Aldrich, Fluka, Merck, Ventron, etc...), soit synthétisés au laboratoire par l'équipe de cristallogénèse (M. MULLER, D. PREVOST).

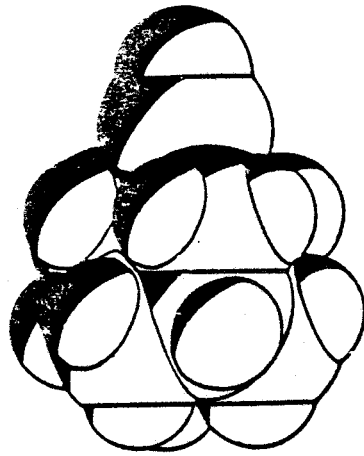
Les dérivés de l'Adamantane sont synthétisés à partir du Tricyclo [3,3,1,1^{3.7}] décane (ADM), dont la synthèse a été décrite par SCHLEYER et coll. [2a], [2b]. La figure I - 3 montre les différentes étapes des synthèses des dérivés 1 substitués.

Le lecteur intéressé trouvera dans la bibliographie les détails sur



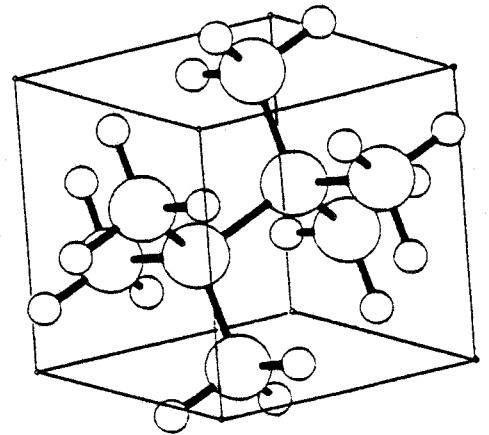
**CHLORO
BROMO
IODO**

Figure I-1-a



CYANO

Figure I-1-b



Hexamethylethane

Figure I-1-c

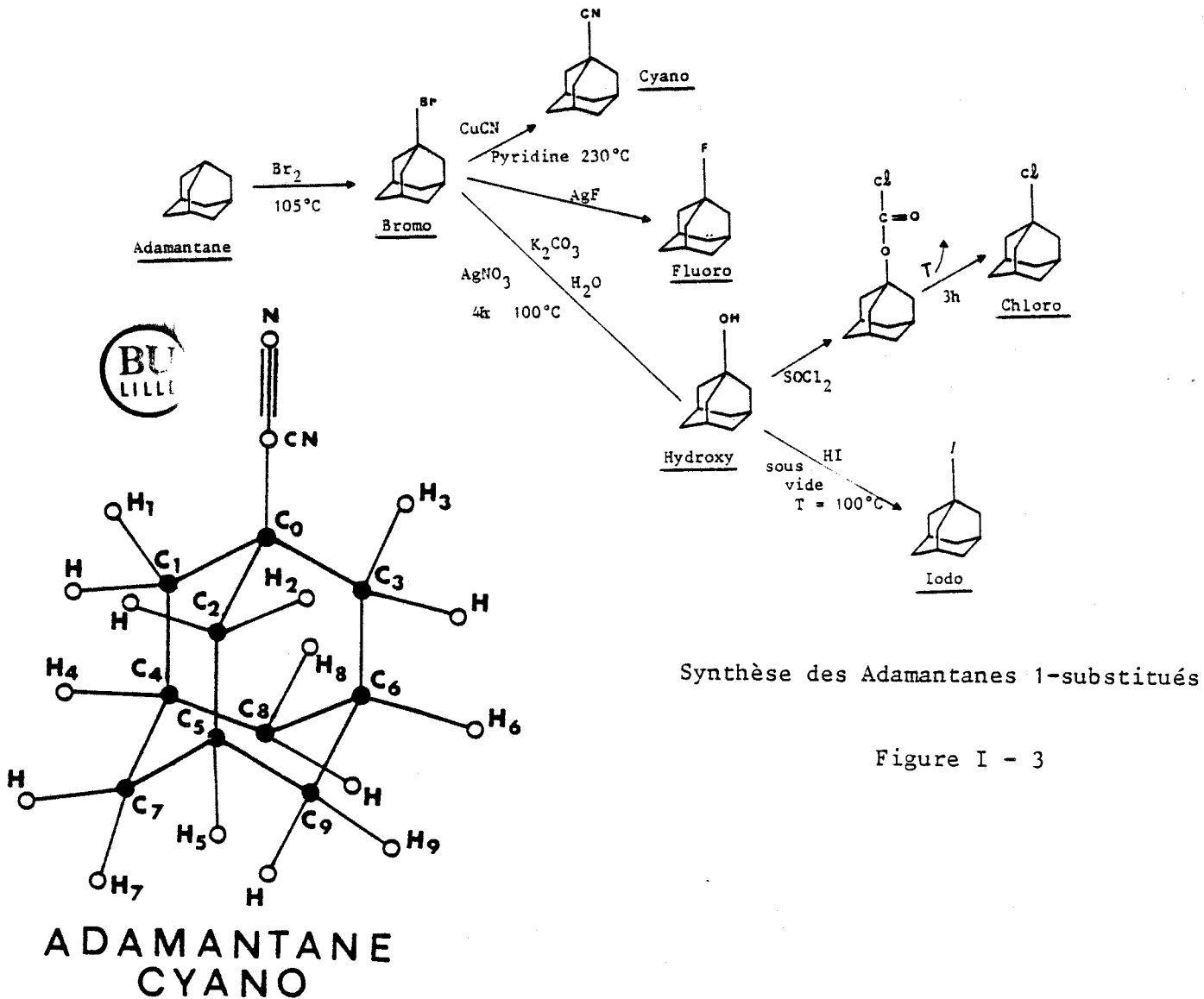


Figure I - 2

Synthèse des Adamantanes 1-substitués

Figure I - 3

Poids Moléculaire (uma)	Température d'Ebullition (K)	Température de Fusion (K)	Température de Transition (K)	Enthalpie de Fusion (kJ/mole)	Enthalpie de Transition (kJ/mole)	Volume Moléculaire (Å ³)	Densité à T (K)	Indice de Réfraction à T (K)	Moment Dipolaire à T = 293 K	Symétrie Moléculaire	Bibliographie
ADAMANTANE C ₁₀ H ₁₆	541	208.6	3.38	1.07 (295)	0	T _d	[17], [15]				
Br - ADM C ₁₀ H ₁₅ Br	396.5	310.5 279.0	3.83	6.93 0.88	2.60	C _{3v}	[14], [15]				
F - ADM C ₁₀ H ₁₅ F	525	221.6	?	1.50	2.11	C _{3v}	[14], [15]				
OH - ADM C ₁₀ H ₁₅ OH	513	353	14.4	1.17	0.9 *	C _{3v}	[15]				
Cl - ADM C ₁₀ H ₁₅ Cl	442.5	244.2	4.87	1.14 (295)	2.39	C _{3v}	[14], [15]				
I - ADM C ₁₀ H ₁₅ I	347.0	211.0	10.22	1.70 (295)	1.7 *	C _{3v}	[14], [16], [15]				
CN - ADM C ₁₀ H ₁₅ CN	458.0	228 ?	1.02	1.13	3.92	C _{3v}	[16], [15]				
ETHANE C ₂ H ₆	90.27	89.82	0.58	0.67 (90)	0	D _{3h}	[11]				
HHE C ₈ H ₁₈	373.8	152.5	2.42	0.88 (201)	0	D _{3h}	[12]				
H M D S S ₁₂ C ₆ H ₁₈	287.7	221.7	1.25	0.726 (295) 0.813 (225)	0	D _{3h}	[10], [13]				
((CFCl ₂) ₂) ₂	298	366	170 90 (vitreuse)	1.64 (295)							

* Moment dipolaire calculé [15]



l'élaboration de ces produits : [3a] , [3b] , [4] , [5] , [6] , [7] , [8] , [9] .

On trouvera dans le tableau I - 1 quelques données physico-chimiques extraites de la littérature.

II -- LA PURETE DES PRODUITS

L'étude de la plupart des propriétés physico chimiques d'un composé nécessite qu'il soit d'une grande pureté. Celle ci est essentielle pour leur cristallisation ou syncristallisation ainsi que l'étude en calorimétrie. On sait par exemple, que la température de fusion d'un composé non parfaitement pur peut différer fortement de celle du produit pur (le HMDS fond à 287.7 K, [10] , quand il est pur, alors qu'en présence de quelques % de disiloxane , sa température de fusion chute de 8 à 10°C).

La mesure de la température de fusion d'un composé brut de synthèse peut être effectuée facilement sur un banc KOFFLER . La comparaison de cette valeur avec celle de la littérature (si elle existe) permet d'obtenir un premier renseignement sur la pureté du produit.

Nous décrirons les principes de deux méthodes mises en oeuvre pour contrôler la pureté des produits et caractériser leurs mélanges. L'essentiel des résultats obtenus sera commenté. Les méthodes de purification seront rapidement évoquées plus loin.

A) Chromatographie en phase gazeuse [18]

1) Principes

La Chromatographie est une méthode de séparation physique de deux ou plusieurs composés , basée sur leur distribution différentielle entre deux phases ,dont l'une est stationnaire ou fixe, et l'autre mobile.

La phase mobile (gaz vecteur) est ici un gaz inerte. Son choix est limité à l'Hélium, l'Hydrogène, l'Argon ou l'Azote que nous avons utilisé.

La phase fixe est un solide adsorbant constitué de grains fins et tassé dans une colonne.

La séparation est alors fondée sur les différences d'adsorption du mélange par la phase fixe.

La chromatographie permet la séparation des mélange gazeux de masses inférieures à 200 et de déterminer la composition en concentration absolue ou relative des divers constituants du mélange.

La technique opératoire est simple. Il s'agit de préparer une solution très peu concentrée du produit à analyser dans un bon solvant (il est parfois utile de connaître la concentration). Une très faible quantité est injectée (de l'ordre de 0.2 µl), à l'aide d'une seringue appropriée , dans le circuit gazeux à partir

d'une chambre d'injection , portée à une température élevée. La solution est alors brusquement vaporisée et entraînée par le gaz vecteur. La vapeur circule dans la colonne au contact de la phase adsorbante fixe. La vitesse d'écoulement de cette phase mobile est choisie uniforme en maintenant le flux de gaz constant.

Dans une première théorie, la progression de la substance est assimilée à une succession d'équilibres se réalisant entièrement dans des étapes ou plateaux fictifs (plateaux théoriques) sur lesquels s'effectue la séparation. Cette interprétation présente la chromatographie comme une suite d'opérations discontinues sans tenir compte d'autres phénomènes (diffusion, écoulement continu).

Quand les concentrations ne sont pas trop importantes, celle du soluté dans la phase fixe C_f et mobile C_m sont liées, à température constante par:

$$C_f = K C_m \quad [I - 1]$$

K mesure le partage de la substance entre les phases fixe et mobile, et est de l'ordre de 20 pour la chromatographie en phase gazeuse. K est appelée constante d'adsorption.

On montre que la courbe représentative du rapport entre la quantité de matière à la sortie de la colonne et celle injectée à l'entrée à une allure Gaussienne. La réponse du chromatographe, pour un échantillon donné, est fonction de divers paramètres ajustables: le flux et la nature du gaz vecteur, la température de vaporisation dans l'injecteur, la température de la colonne et sa constitution. Un détecteur placé à la sortie de la colonne , permet de mesurer une propriété physique particulière du gaz sortant, en fonction du temps. L'enregistrement de la réponse du détecteur (nommé chromatogramme) donne accès à la mesure du temps de rétention ainsi qu'à l'aire S de la courbe de GAUSS. Le temps de rétention brut t_R mesure le temps écoulé entre l'injection du composé et sa sortie à sa concentration maximale (maximum du chromatogramme). Le temps de rétention réduit t'_R est compté à partir de la phase mobile non retenue (le solvant) (Figure I - 4).

Une théorie plus élaborée, dite cinétique, permet de tenir compte des effets dynamiques dans la propagation continue de la phase mobile. Elle interprète les écarts à la forme Gaussienne des pics, en tenant compte, de l'écoulement irrégulier de la phase mobile (diffusion turbulente etc), de la diffusion longitudinale ainsi que des contacts différents que rencontrent les molécules dans la phase fixe (facteur de résistance aux transferts de masse)

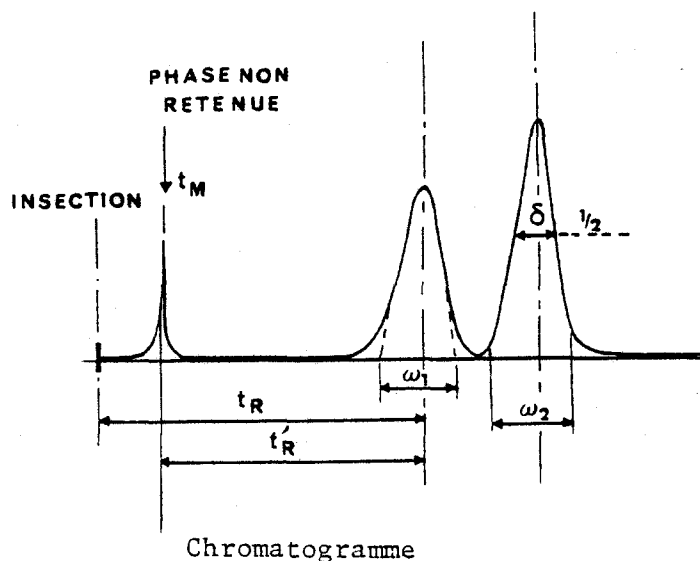


Figure I - 4

2) Analyse qualitative et quantitative

a) analyse qualitative

Les détecteurs les plus employés, sont des catharomètres qui mesurent la conductibilité thermique. Ils ne sont pas sélectifs. Les chromatographes que nous avons utilisés sont équipés d'un détecteur à ionisation de flamme qui est particulièrement sensible aux composés hydrocarbonés.

Un ensemble de mesures effectuées sur les Adamantanes substitués montre que les chromatogrammes, ne sont pas notablement modifiés pour des températures différentes (à l'injecteur, à la colonne ou au détecteur). On peut admettre que la constitution des molécules ne change pas lors de ces opérations (pas de transformations chimiques ou de décomposition).

Les appareils de chromatographie comportent un atténuateur qui permet d'enregistrer des signaux d'amplitudes très différentes (2^Z ; où Z est l'atténuation)

Une étude effectuée sur des solutions de concentrations différentes mais faibles (jusqu'à $2 \cdot 10^{-3}$) montre que les caractéristiques du chromatogramme ne changent pas, et l'utilisation de l'atténuateur permet d'obtenir des pics d'amplitudes convenables.

Toute expérience de chromatographie passe par la mesure des temps de rétention. Il sera nécessaire d'adapter les conditions expérimentales (colonne, températures, pression du gaz vecteur) pour que les constituants "sortent" avec une bonne séparation.

b) Analyse quantitative

La concentration C_i d'un constituant est liée à l'aire du pic chromatographique A_i correspondante par:

$$C_i = f_i A_i \quad [I - 2]$$

La mesure des aires est effectuée soit par planimétrie ou par triangulation (méthodes peu précises $\pm 5\%$), soit par intégration électronique. Dans ce cas la précision est bien meilleure ($\pm 0.5\%$), si les pics sont bien séparés.

Pour des analyses de pureté des produits, nous avons appliqué très simplement une méthode de normalisation interne. Elle consiste à admettre que chaque composant donne un pic, que la constante d'adsorption et le coefficient de réponse du détecteur sont identiques pour tous les constituants. Cette dernière hypothèse ($f_i = \text{cste}$), n'est certainement qu'approchée. Dans une étude de pureté, cette hypothèse permet d'obtenir une précision suffisante sur la détermination de la concentration C_i de l'impureté i:

$$C_i = A_i / \sum_i A_i \quad [I - 3]$$

La mise en évidence de traces d'impureté nécessite l'utilisation d'atténuations faibles. Un étalonnage de l'atténuateur peut être effectué sur un

produit pur.

L'étude des mélanges de 2 ou plusieurs constituants, dans le but de mesurer précisément leurs proportions, comporte une étape importante d'étalonnage. Celui ci est effectué en mesurant l'aire des pics des constituants pour des proportions connues. L'enregistrement du chromatogramme pour un mélange inconnu devra évidemment être effectué dans les mêmes conditions expérimentales.

3) Résultats des études chromatographiques

Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec M. MARTIN (Laboratoire de Chimie Organique de l'UST LILLE I), D. DEBUT(IUT LILLE I), D.MAGNIER soit sur un matériel Girdel série 30 ou Packard 437/SB 18022. Dans le premier cas, l'appareil dispose d'un intégrateur.

a) adamantane et dérivés 1 substitués

Dans le but d'effectuer une étude systématique de la pureté de ces composés, nous avons entrepris une série de mesures pour trouver les conditions expérimentales optimales.

On peut soupçonner qu'une partie des impuretés soit un résidu des produits de départ (voir synthèse) (fig. I - 3).

Pour cette étude, l'ADM et six de ses dérivés ont été dissous dans CCl₄. Le tableau I - 2 donne les conditions optimales et les temps de rétention correspondant aux différents composés.

Conditions optimales		
Colonne : OV 17 Longueur 3M40		
T° Colonne 190°C		
T° Injecteur 250°C		
T° Detecteur 250°C		
Pression d'Azote 1 Bar		
	Masse Moléculaire	t _R (mn)
Adamantane	136.2	4.68
FAADM	154.2	5.87
OHADM	152.2	8.98
ClADM	170.7	9.63
BrADM	215.1	13.23
CNADM	161.3	15,41
IADM	262.1	16.61

Tableau I - 2

Le chromatogramme obtenu est reporté sur la figure I - 5.

L'attribution des pics a été effectuée à partir des chromatogrammes de chaque composé pur. On remarquera que l'Hydroxy et le Chloroadamantane sont difficilement séparables et que les temps de passage ne dépendent pas seulement de la masse moléculaire mais également de l'encombrement moléculaire ("longueur" de la molécule). En effet, OHADM "passe" largement après FADM de même masse moléculaire et CNADM après

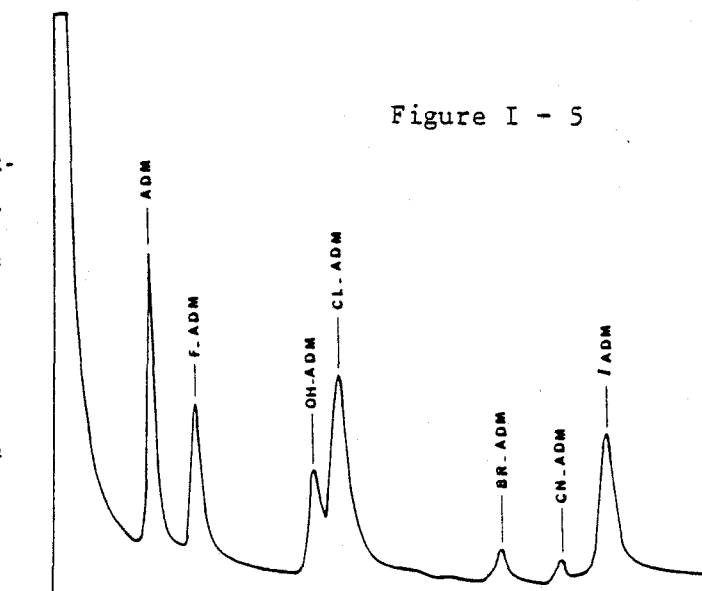


Figure I - 5

Chromatogramme des Adamantanes substitués

BrADM dont la masse est beaucoup plus importante.

Les principales impuretés mises en évidence dans l'étude des composés de synthèse non purifiés, sont constituées des produits de départ (ADM, BrADM, OHADM). Les autres impuretés détectées lors de cette étude ne sont pas identifiables par la chromatographie. On peut penser qu'il s'agit, en partie, de molécules 2 substituées (substitution d'un Hydrogène d'un Carbone secondaire). C'est principalement le cas dans le ClADM.

L'étude de IADM montre que la synthèse est particulièrement délicate et que sa purification est difficile. On trouve en effet, une proportion importante de OHADM (jusqu'à 50% avant purification).

Avant toute expérience, les produits ont été testés en chromatographie. Lorsque le chromatogramme ne comporte aucun pic autre que celui du produit étudié, on peut admettre que celui-ci est pur à environ 0.5% près.

b) les mélanges

Une étude des mélanges CNADM et ClADM a été entreprise en collaboration avec D. MAGNIER. Les expériences de diffraction des rayons X nécessitent l'obtention de cristaux mixtes de composition donnée. Ceux-ci ont été "fabriqués" par évaporation d'une solution saturée dans le méthanol.

Nous ne rapporterons ici que les résultats essentiels et, on trouvera par ailleurs les détails de cette étude [19]. L'étalonnage de la réponse des 2 constituants, à partir de mélanges connus, a permis d'obtenir une courbe représentant le pourcentage molaire réel en ClADM en fonction de celui mesuré à partir de l'aire des pics. L'étude chromatographique sur poudre ou sur 1 ou plusieurs monocristaux, en début ou en fin de cristallisation, montre que l'écart entre la composition mesurée et celle de départ est relativement important (parfois 10%). Par contre, l'étude sur un monocristal donne des écarts moins importants (au maximum 5%), malgré la faible masse de produit dissous.

L'étude chromatographique des mélanges CN et ClADM montre donc que les cristaux obtenus ont des compositions proches de celle de départ. Il faudra néanmoins, trouver les conditions optimales d'utilisation de la chromatographie pour obtenir des résultats plus significatifs. Cette méthode d'analyse étant destructrice, on devra à l'avenir, contrôler la composition du cristal à posteriori (après l'expérience de diffraction par exemple).

L'étude en Résonance Magnétique Nucléaire des liquides, dont nous discuterons ultérieurement, permet d'aborder également ce problème.

c) HME, HMDS, DFTCE

D. PREVOST et M. MULLER ont utilisé la chromatographie pour contrôler la pureté de HME, HMDS, DFTCE. Pour HMDS, ils ont mis en évidence une impureté difficile à éliminer et en proportion non négligeable (de l'ordre de 5%, probablement de l'Hexaméthylidisiloxane).

4) Conclusions

La chromatographie en phase gazeuse est une technique relativement facile à mettre en œuvre et bien adaptée au contrôle de pureté. Les études quantitatives sont par contre plus délicates. L'acquisition d'un chromatographe Perkin Elmer 8500 au laboratoire, devrait permettre d'aller plus loin dans ce type d'études.

B) La Résonance Magnétique Nucléaire "Liquide"

La RMN est une spectroscopie dont les applications sont multiples. La mise en évidence, en 1950 du déplacement chimique a permis l'étude précise de la stéréochimie et des fonctions chimiques moléculaires.

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser les impuretés rencontrées dans les produits bruts de synthèse et chiffrer leur abondance. En effet, l'utilisation, en laboratoire de champs magnétiques intenses (jusqu'à 9.3 Teslas), permet une analyse très fine des spectres et donc une bonne séparation des constituants.

On trouve dans la littérature [20], [21], [22], [23] bon nombre de travaux concernant cette technique d'analyse, et nous nous bornerons à rappeler les principes essentiels et les conditions expérimentales utilisées lors de ce type d'étude.

1) Les principes essentiels

a) moment magnétique dans un champ \vec{H}_0

Le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le moment cinétique \vec{J} d'un noyau sont liés par la relation

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad [I - 4]$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau considéré.

Lorsque l'on applique un champ magnétique intense \vec{H}_0 , suivant l'axe Oz (choisi arbitrairement), d'un repère fixe Oxyz (ijk), $\vec{\mu}$ effectue un mouvement de précession autour de \vec{H}_0 à la pulsation de Larmor ω_0 .

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0 \quad [I - 5]$$

Dans un champ de 2.35 Teslas, les fréquences de Larmor du proton ^1H et du ^{13}C sont respectivement 100 MHz et 25.15 MHz.

Dans le cas d'un ensemble de n noyaux identiques (moment magnétique $\vec{\mu}_i$) ceux ci précessent sans relation de phase et le moment magnétique résultant \vec{M}_0 est dirigé selon Oz et $|\vec{M}_0| = \sum_i \mu_i$

A la température T, l'aimantation \vec{M}_0 suit une loi de Curie:

$$\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{H}_0 = n \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \vec{H}_0 / 3kT \quad [I - 6]$$

I = projection sur Oz du moment cinétique de spin.

Nuclear spin properties for the commonly-studied nuclides^(a)

Isotope	Spin	Natural abundance C/%	Magnetic moment ^(b) μ _N	Magnetogyric ratio γ/10 ⁷ rad T ⁻¹ s ⁻¹	NMR frequency E/MHz	Usual reference
electron	½	—	-3.18392 × 10 ³	-1.76084 × 10 ⁴	[6.582 × 10 ⁴]	—
neutron	½	—	-3.81362	-18.3257	[68-50]	—
¹ H	½	99.985	4.83724	26.7519	100.000000	Me, Si
² H	1	0.015	1.2126	4.1066	15.351	Me, Si-d
³ H	½	— ^(c)	5.1596	28.535	106.654	Me, Si-t
⁷ Li	½	92.58	4.20394	10.3975	38.866	Li ^{aq}
¹¹ B	½	80.42	3.4708	8.5843	32.089	Et, O, BF ₃
¹³ C	½	1.108	1.2166	6.7283	25.145004	Me, Si
¹⁴ N	1	99.63	0.57099	1.9338	7.228	} { MeNO ₂ or [NO ₂] ⁻
¹⁵ N	½	0.37	-0.4903	-2.712	10.136783	
¹⁷ O	½	0.037	-2.2407	-3.6279	13.561	H ₂ O
¹⁹ F	½	100	4.5532	25.181	94.094003	CCl ₃ F
²³ Na	½	100	2.86265	7.08013	26.466	Na ^{aq}
²⁷ Al	½	100	4.3084	6.9760	26.077	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺
²⁹ Si	½	4.70	-0.96174	-5.3188	19.867184	Me, Si
³¹ P	½	100	1.9602	10.841	40.480737	85% H ₃ PO ₄
⁵⁹ Co	½	100	5.234	6.317	23.61	[Co(CN) ₆] ³⁻
⁷⁷ Se	½	7.58	0.925	5.12	19.071523	Me, Se
¹¹³ Cd	½	12.26	-1.0768	-5.9550	22.193173	CdMe ₂
¹¹⁹ Sn	½	8.58	-1.8119	-10.021	37.290662	Me, Sn
¹⁹⁹ Pt	½	33.8	1.043	5.768	21.414376	[Pt(CN) ₆] ⁴⁻

TABLEAU I - 3 d'après [20]

Le paramagnétisme nucléaire résultant est généralement très faible (par rapport au diamagnétisme électronique) et ne peut être détecté que par résonance avec une onde électromagnétique. Celle ci sera absorbée lorsque sa fréquence ν_0 sera telle que:

$$h\nu_0 = \gamma h H_0 \quad [I - 7]$$

Les principes de mesure de cette résonance seront discutés plus loin.

Le tableau I - 3 regroupe quelques données spécifiques aux études en RMN de différents noyaux.

b) écrantage électronique d'un noyau: déplacement chimique

Les électrons entourant un noyau isolé créent, sur celui ci, un effet d'écran de type diamagnétique. Le noyau "ressent" donc un champ réel H, légèrement inférieur à H₀ :

$$H = H_0 (1 - \sigma) \quad [I - 8]$$

σ est la constante d'écran exprimée en parties par million (ppm). Pour des atomes d'hydrogène et de carbone isolés, σ vaut respectivement 17.8 et 260.7 ppm.

Lorsqu'un atome est engagé dans une liaison chimique, le nuage électronique se déforme. Selon la nature de cette liaison, les constantes d'écran varient et les fréquences de résonance dépendent des différents noyaux. Cet effet est appelé déplacement chimique. L'usage de tables donnant les déplacements chimiques pour des arrangements atomiques particuliers, facilite l'interprétation des spectres de RMN. Celle ci suppose la connaissance parfaite de H₀.

Pour éviter cette mesure délicate, les fréquences de résonance sont mesurées par rapport à celles de certains noyaux de molécules de référence. Celles ci sont en général, dissoutes en faibles proportions dans le liquide ou la solution (étalon interne). Pour les études en ²⁹Si, ¹³C, et ¹H, le "standard" le plus couramment utilisé est le Tétraméthylsilane: TMS:(CH₃)₄ Si.

Ce produit présente les avantages suivants:

- L'ensemble des protons et carbones sont équivalents par les rotations moléculaires. Les raies de résonance en ²⁹Si, ¹³C, et ¹H sont de ce fait uniques et étroites.

- Le T.M.S. est chimiquement neutre.

- Les protons, carbones et le silicium de cette molécule "résonnent" à des fréquences beaucoup plus basses que celles des molécules étudiées. Le spectre observé n'est pas perturbé par la raie de référence.

- Les fréquences de référence du T.M.S. varient très peu avec la température.

- Le signal de référence en proton est intense.

Le déplacement chimique relatif δ correspond à :

$$\delta \text{ (ppm)} = 10^6 (\nu_{\text{ech}} - \nu_{\text{TMS}}) \approx 10^6 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{ech}}) \quad [I - 9]$$

Les déplacements chimiques des ^{13}C (≤ 600 ppm) sont plus importants que ceux des protons (≤ 20 ppm), mais la faible abondance de ^{13}C (1%) nécessite l'accumulation des signaux correspondants.

c) couplages entre spins voisins

Pour un noyau donné, la raie de résonance n'est pas unique, mais divisée en groupes de raies équidistantes d'au maximum quelques centaines de Hertz.

Cet effet, dénommé couplage scalaire, provient des interactions entre les différents noyaux (j et k) via les liaisons chimiques. Ce couplage indépendant de \vec{H}_0 est exprimé par une constante de couplage J_{jk} donnée en Hertz. Ces interactions peuvent être observées jusqu'à 4 ou 5 liaisons (couplages hyperfins).

Notons que les couplages entre noyaux identiques et de mêmes environnements sont invisibles.

2) Analyse des raies de résonance

a) référentiel tournant - champ effectif

L'observation de la résonance nécessite l'application d'un champ magnétique $\vec{H}_1 = \vec{\omega}_1 / \gamma$, perpendiculaire à \vec{H}_0 et tournant autour de Oz ($\parallel \vec{H}_0$) à la vitesse angulaire $\vec{\omega} = \omega \vec{k}$.

L'interprétation des phénomènes en RMN est alors grandement simplifiée par l'introduction d'un repère Ox'y'z', tournant autour de Oz en même temps que \vec{H}_1 fixé arbitrairement sur Ox'. Si on ne tient pas compte des phénomènes de relaxation, l'équation du mouvement de l'aimantation \vec{M} dans le repère tournant peut s'écrire:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{\text{eff}} = -\vec{M} \wedge \vec{\Omega} \\ \text{avec } \vec{\Omega} &= -\gamma \vec{H}_{\text{eff}} = \vec{\omega}_0 - \vec{\omega} - \vec{\omega}_1 \end{aligned} \right\} [I - 10]$$

\vec{M} précesse autour de \vec{H}_{eff} à la vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ (fig. I - 6). Le champ H_1 ($\leq 50\text{G}$) est toujours très inférieur à H_0 ($\geq 20\text{kG}$). Le champ effectif est donc toujours selon Oz sauf lorsque $\omega \approx \omega_0$, c'est-à-dire à la résonance.

La détection de cette résonance est obtenue par la mesure du signal induit dans une bobine réceptrice placée dans le plan xOy. Ce signal lié à la variation temporelle de \vec{M} , induit une tension sinusoïdale à la pulsation ω .

Le couple exercé par \vec{H}_{eff} sur \vec{M} , l'éloigne de sa position d'équilibre \vec{M}_0 mais des processus de relaxation tendent à l'y ramener.

BLOCH en 1946 fait les deux hypothèses suivantes :

Les processus de relaxation longitudinale et transversale sont décrits par deux exponentielles de temps caractéristiques T_1 (spin-réseau) et T_2 (spin-spin).

L'effet des relaxations s'ajoute simplement à celui de \vec{H}_0 et \vec{H}_1 . L'équation du mouvement de \vec{M} dans le repère tournant s'écrit alors

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} - \frac{\vec{M}_{x'Oy'}}{T_2} - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad [I - 11]$$

où $\vec{M}_{x'Oy'}$, et \vec{M}_z sont les composantes perpendiculaire et parallèle à \vec{H}_0 .

Dans les liquides, les mouvements de translation et rotation sont très rapides et les interactions nucléaires sont faibles. Les fréquences de Larmor sont très peu distribuées et T_2 est de l'ordre de la seconde.

La variation de \vec{M} suivant Oy' (en quadrature de phase avec \vec{H}_1) est appelée absorption et notée $V(\omega)$.

Le signal observé en phase avec \vec{H}_1 (selon Ox') est appelé dispersion et noté $U(\omega)$.

Le signal expérimental d'absorption $S(\omega) \propto \omega V(\omega)$ est proportionnel à la puissance électromagnétique absorbée par l'échantillon.

$$S(\omega) \propto n \gamma^4 H_0^2 H_1 V(\omega) / T \quad [I - 12]$$

n est le nombre de noyaux.

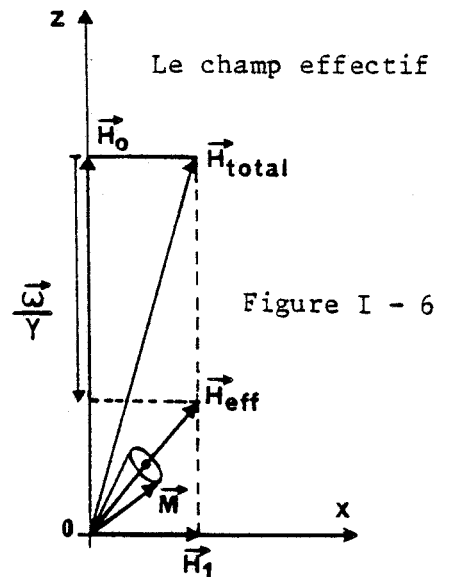
Pour une molécule d'Adamantane, le signal en 1H sera 4×10^4 fois plus important qu'en ^{13}C .

De l'équation [I - 11], on tire aisément les 3 composantes de \vec{M} :

$$\left. \begin{aligned} M'_x / M_0 &= \gamma H_1 \Delta\omega T_2^2 / A \propto U(\omega) \\ M'_y / M_0 &= \gamma H_1 T_2 / A \propto V(\omega) \\ M'_z / M_0 &= \left\{ 1 + (\Delta\omega T_2)^2 \right\} / A \end{aligned} \right\} \quad [I - 13]$$

où $A = 1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ et $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$

Lorsque $H_1 \ll 1/\gamma \sqrt{T_1 T_2}$, l'aimantation ne s'écarte que très peu de sa position d'équilibre parallèle à \vec{M}_0 (pas de saturation)



Le signal d'absorption (Fig. I - 7) a une forme lorentzienne de largeur (F. W. H. M.) = $1 / \pi T_2$

Lorsque la saturation n'est pas négligeable, $V(\omega)$ reste une lorentzienne de largeur $1 / \pi T_2'$ avec

$$T_2' = T_2 / \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Le maximum de $V(\omega)$ est toujours observé pour $\omega = \omega_0$

Le signal de dispersion $U(\omega)$, (Figure I - 7) est une fonction impaire de ω , et s'annule à la résonance.

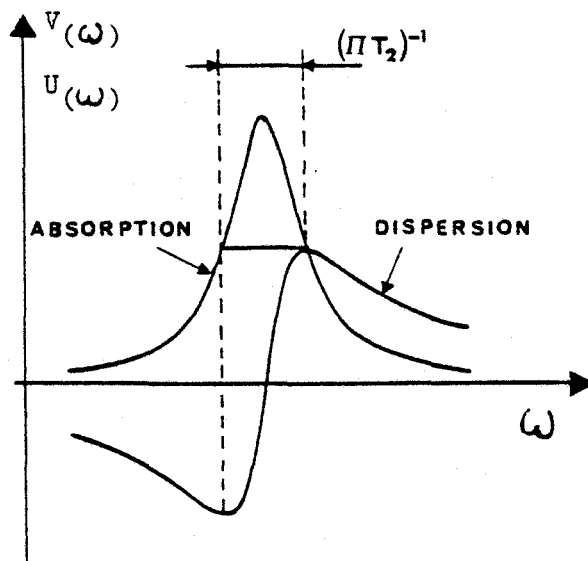


Figure I - 7

REMARQUE: Dans les liquides, les hypothèses de Bloch sont bien vérifiées et les raies d'absorption sont bien décrites par des lorentziennes. Les largeurs théoriques des raies ($\ll 0.1$ Hz) ne sont pas observées par suite des inhomogénéités du champ \vec{H}_0 . Cet effet peut être minimisé par la mise en rotation ($// \vec{H}_0$) de l'échantillon avec une fréquence de quelques dizaines de tours par seconde. On atteint ainsi des largeurs expérimentales de l'ordre de 0.3 Hz.

Deux méthodes sont couramment utilisées pour effectuer les mesures. Nous ne décrirons que la technique en mode pulsé qui a, actuellement, supplanté le mode en balayage continu.

En effet, elle améliore le rapport signal sur bruit et évite tous les problèmes de l'élargissement de raie par saturation.

b) RMN en mode pulsé

* Mise hors d'équilibre

Le champ radiofréquence, (RF \vec{H}_1), \vec{H}_1 , de fréquence proche de ν_0 , et relativement intense (≈ 50 G), est appliqué pendant une durée très petite devant T_2 et T_1 (δt varie de 1 à 50 μ s).

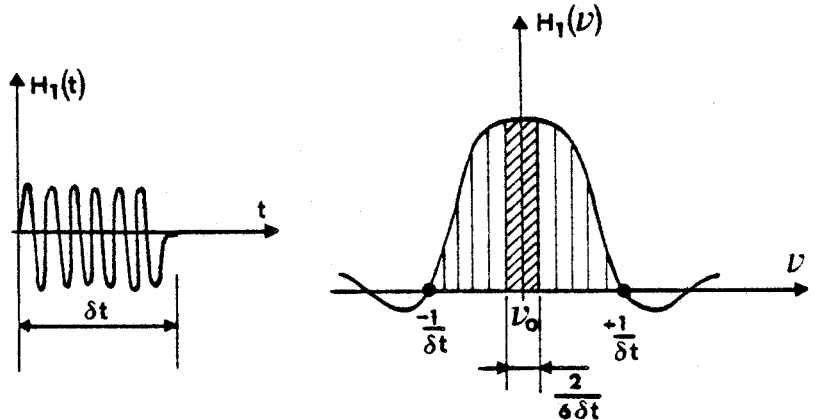
Les effets de la relaxation (pendant δt) sont donc négligeables et \vec{M} précesse autour de \vec{H}_{eff} colinéaire dans ce cas à \vec{H}_1 ($// O_x$). \vec{M} tourne dans le plan $y'Oz$ d'un angle $\theta = \omega_1 \delta t = \gamma H_1 \delta t$ [I - 14]

La transformée de Fourier de cette impulsion radiofréquence, $H_1(t)$ correspond à un spectre de fréquences $H_1(\nu)$, centré sur ν_0 , de largeur inversement proportionnelle à δt (Figure I - 8).

$$H_1(\nu) = H_1 \frac{\sin[\pi(\nu - \nu_0) \delta t]}{[\pi(\nu - \nu_0) \delta t]} \quad [I - 15]$$

Une expérience de RMN en mode pulsé présente donc l'intérêt majeur, par rapport au balayage continu, d'explorer simultanément un large domaine de fréquences.

Pour des mesures quantitatives, il est nécessaire que $H_1(\nu)$ soit quasi constant dans le domaine des fréquences étudiées. MEAKIN [24] a



Impulsion radio fréquence - spectre de fréquences

Figure I - 8

montré que les signaux correspondant à l'intervalle $\omega_0 \pm 1/6\delta t$ ne subissent que 5% d'atténuation par rapport à ceux situés à ω_0 .

Par exemple, en ^{13}C et si $H_1 = 50 \text{ G}$, l'aimantation est basculée suivant Oy' ($\theta = \pi/2$), grâce à une impulsion RF de $4.7 \mu\text{s}$ et la largeur totale du spectre de fréquences explorables quantitativement (à 5%) est de 71 kHz. Des déplacements chimiques variant entre 0 et $\approx 710 \text{ ppm}$ seront détectés sur un spectromètre AM 400 Bruker (sur lequel ^{13}C résonne à $\approx 100 \text{ MHz}$) et les intensités des raies seront significatives des divers carbones à 5% près.

* Retour à l'équilibre

Après l'impulsion RF, \vec{M} retourne vers son état initial suivant \vec{H}_0 sous l'effet des différents couplages.

Le système relaxe avec les temps caractéristiques T_1 et " T_2 ".

Le signal électrique enregistré correspond à l'évaluation de la composante transversale dont la valeur initiale est fixée par la séquence d'impulsions utilisée et qui permet d'amener \vec{M}_0 dans n'importe quelle direction. Ce signal est appelé signal de précession libre ou "Free Induction Decay" (F.I.D.).

Dans le cas d'un seul type de noyau, à la résonance, on observe un FID monoexponentiel (temps caractéristique: T_2).

Quand l'échantillon contient plusieurs noyaux non équivalents, le FID est un interferogramme complexe car la résonance ne peut être atteinte simultanément pour tous les noyaux.

Dans tous les cas, la transformée de Fourier du FID est proportionnelle à l'absorption et donne une mesure des déplacements chimiques et des couplages scalaires dans le cas des liquides et des solutions.

Néanmoins, les signaux obtenus avec un seul FID sont très faibles (particulièrement en ^{13}C). L'accumulation d'un grand nombre de FID permet d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable.

Pour effectuer des mesures quantitatives, il est nécessaire de s'assurer que l'ensemble des spins a totalement relaxé avant de "lancer" l'impulsion suivante.

Pour celà, l'intervalle de temps entre deux impulsions doit être supérieur à $5T_1$. Ce temps d'attente est prohibitif (souvent de l'ordre de la minute) par rapport au temps d'acquisition (de l'ordre de $3T_2'$).

Dans le but de diminuer cette perte de temps, on ajoute à la solution une faible quantité de substance paramagnétique, généralement du $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (acac = acétylacétonate). Ce composé diminue T_1 ($< 1\text{s}$), sans changer les spectres expérimentaux.

c) découplage par irradiation

Les couplages scalaires entre noyaux voisins fournissent des informations sur la géométrie moléculaire, mais compliquent souvent de façon importante les spectres observés en RMN.

L'étude de la pureté d'un produit est le plus souvent effectuée par l'observation de la résonance des différents carbones de l'échantillon. L'analyse des spectres est simplifiée en éliminant les couplages $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ par un découplage hétéronucléaire grâce à une technique de double résonance. On irradie par un champ RF, \vec{H}_2 , le noyau (ici ^1H) que l'on veut découpler et l'on observe l'autre noyau (ici ^{13}C) à sa fréquence de Larmor (champ RF, \vec{H}_1).

En mode pulsé, on applique le champ RF, \vec{H}_2 , d'intensité moyenne bien plus faible qu'en mode continu, par des séquences d'impulsions dont la plus connue est "Waltz". Celle ci amène alternativement l'aimantation des protons sur $\pm Oy'$ à des intervalles de temps décroissants (de l'ordre de la ms). Au bout de 16 impulsions de cette séquence, l'aimantation des protons est annulée.

3) Expériences et résultats en RMN liquide

a) expérimentation

Les manipulations ont été effectuées en collaboration avec J.P.AMOUREUX, sur les spectromètres CXP 200 du Laboratoire de Catalyse de l'Université de Namur (Belgique) et AM 400 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille Flandres Artois (en collaboration avec M. MOUCHEL que nous remercions ici).

Un ensemble de dérivés de l'Adamantane, synthétisés au laboratoire, et leurs mélanges ont été analysés en ^{13}C - RMN en mode pulsé. Sur ces spectromètres, les fréquences de Larmor de ^1H et ^{13}C sont respectivement 200 MHz (400 MHz) et 50.29 MHz (100.58 MHz). Les couplages $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ ont été éliminés conformément aux techniques décrites précédemment. Les solutions ont été effectuées dans CDCl_3 avec du TMS comme référence.

Une première étude, sans Chrome acac, avec des temps d'attente raisonnables, montre de grosses anomalies.

Les résultats que nous présenterons ont été obtenus avec ajout de ce composé paramagnétique.

b) interprétation des résultats en ^{13}C RMN liquide

L'allure des spectres dépend de la géométrie moléculaire et la posi-

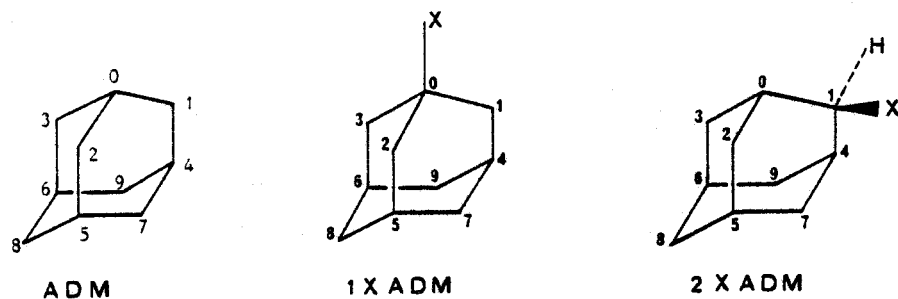


Figure I - 9

tion des raies n'est liée qu'aux déplacements chimiques. Les seuls couplages restants ^{13}C $\{^{13}\text{C}\}$ sont très faibles et n'ont pas été observés. Les raies qui apparaissent sont donc significatives des différents types de carbones de la molécule (Figure I - 9).

L'Adamantane de symétrie T_d possède 10 carbones dont seulement deux sont discernables (notés $C_{(0)}$ et $C_{(1)}$). On observe donc deux raies dont les intensités sont proportionnelles aux nombres de carbones dont elles sont caractéristiques (ici 4 $C_{(0)}$ et 6 $C_{(1)}$).

Pour les Adamantanes 1-substitués 1-XADM, (Figure I - 9), 4 carbones sont discernables : $C_{(0)}$; $C_{(1)}$ [$\equiv C_{(2)}, C_{(3)}$]; $C_{(4)}$ [$\equiv C_{(5)}, C_{(6)}$] et $C_{(7)}$ [$\equiv C_{(8)}, C_{(9)}$] (donc en proportion 0.1, 0.3, 0.3, 0.3). Quatre raies distinctes doivent donc être observées. Dans le cas du CNADM, on observe une cinquième raie correspondant au carbone du groupement cyano (125 ppm).

Lors de la synthèse des molécules précédentes, la substitution pourrait s'effectuer, en partie, sur un carbone secondaire. On peut soupçonner que ces molécules d'Adamantane 2-substitués (2 XADM), forment un type d'impuretés. Pour ces molécules, on doit observer 7 raies correspondant aux carbones $2C_{(0)}$, $1C_{(1)}$, $2C_{(2)}$, $2C_{(3)}$, $1C_{(5)}$, $1C_{(6)}$ et $1C_{(8)}$ (Figure I - 9).

Le tableau I - 4 donne les déplacements chimiques trouvés dans la littérature [25], [26] pour quelques unes de ces molécules.

c) résultats

Nous ne présenterons ici que quelques résultats significatifs obtenus sur l'appareil Bruker AM 400. Dans toutes les expériences,

Le temps d'attente
entre chaque accumulation, nécessaire au retour à l'équilibre, a été fixé à 20s.

Une expérience dure de 15 à 30' pour obtenir un spectre parfaitement exploitable.

L'ensemble des calculs pour déterminer les proportions d'impuretés ou les concentrations des mélanges, a été effectué sur les mesures des intensités intégrées des raies. Les résultats obtenus en considérant uniquement la hauteur des pics sont très comparables.

Pour les Adamantanes 1-substitués, on a pu vérifier que les raies

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES ^{13}C DES MOLECULES D'ADAMANTANE 1 ET 2 SUBSTITUES

: NOM	: C ₍₀₎	: C ₍₁₎	: C ₍₂₎	: C ₍₃₎	: C ₍₅₎	: C ₍₆₎	: C ₍₈₎	: Référence:
ADAMANTANE	: 28.4	: 37.7	: 37.7	: 37.7	: 28.4	: 28.4	: 37.7	: [25]
C ₁₀ H ₁₆	: 28.75	: 38.24	: 38.24	: 38.24	: 28.75	: 28.75	: 28.75	: [26]
1 - FLUORO	: 92.2	: 42.7	: 42.7	: 42.7	: 31.5	: 31.5	: 35.9	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ F	: 90.79	: 43.37	: 43.37	: 43.37	: 31.82	: 31.82	: 36.55	: [26]
1 - HYDROXY	: 68.1	: 45.2	: 45.2	: 45.2	: 30.6	: 30.6	: 36.0	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ OH	: 67.80	: 46.07	: 46.07	: 46.07	: 31.18	: 31.18	: 31.18	: [26]
1 - CHLORO	: 68.2	: 47.4	: 47.4	: 47.4	: 31.5	: 31.5	: 35.4	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ Cl	: 67.25	: 48.19	: 48.19	: 48.19	: 32.02	: 32.02	: 36.22	: [26]
1 - BROMO	: 66.4 ⁽¹⁾	: 49.2 ⁽³⁾	: 49.2	: 49.2	: 32.4 ⁽³⁾	: 32.4	: 35.4 ⁽³⁾	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ Br	: 64.42	: 49.71	: 49.71	: 49.71	: 32.85	: 32.85	: 36.17	: [26]
1 - IODO	: 50.5	: 52.2	: 52.2	: 52.2	: 32.8	: 32.8	: 35.4	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ I	: 48.3	: 52.75	: 52.75	: 52.75	: 33.30	: 33.30	: 36.23	: [26]
1 - CYANO	: 29.5	: 39.2	: 39.2	: 39.2	: 26.4	: 26.4	: 35.0	: [25]
1 C ₁₀ H ₁₅ CN	: 30.42	: 40.43	: 40.43	: 40.43	: 27.65	: 27.65	: 36.32	: [26]
2 - FLUORO	: 32.7	: 95.3	: 31.4	: 35.6	: 27.2	: 26.8	: 37.1	: [25]
2 C ₁₀ H ₁₅ F	: 33.36	: 94.60	: 31.95	: 36.27	: 27.42	: 27.76	: 37.83	: [26]
2 - HYDROXY	: 34.7	: 74.7	: 31.2	: 36.7	: 27.8	: 27.3	: 37.8	: [25]
2 C ₁₀ H ₁₅ OH	: 35.11	: 74.76	: 31.51	: 37.08	: 27.59	: 28.04	: 38.17	: [26]
2 - CHLORO	: 35.6 ⁽²⁾	: 67.6 ⁽¹⁾	: 30.7 ⁽²⁾	: 37.8 ⁽²⁾	: 27.3 ⁽¹⁾	: 26.7 ⁽¹⁾	: 37.4 ⁽¹⁾	: [25]
2 C ₁₀ H ₁₅ Cl	: 36.04	: 66.85	: 31.34	: 38.49	: 27.36	: 27.88	: 38.13	: [26]
2 - BROMO	: 36.1	: 62.9	: 31.3	: 38.3	: 27.3	: 26.6	: 37.5	: [25]
2 C ₁₀ H ₁₅ Br	: 36.54	: 62.13	: 31.96	: 38.99	: 27.34	: 27.95	: 38.25	: [26]
2 - IODO	: -	: -	: -	: -	: -	: -	: -	: -
2 C ₁₀ H ₁₅ I	: 37.80	: 44.62	: 33.41	: 39.23	: 27.65	: 28.24	: 38.67	: [26]
2 - CYANO	: -	: -	: -	: -	: -	: -	: -	: -
2 C ₁₀ H ₁₅ CN	: 31.63	: 37.83	: 33.68	: 37.51	: 28.02	: 28.12	: 37.62	: [26]



TABLEAU I - 4

correspondant aux 4 carbones indépendants (5 pour le CNADM) ont bien des intensités proportionnelles au nombre de carbones de chaque type (1, 3, 3, 3). Pour un produit pur, cette vérification est effectuée en calculant l'écart relatif des intensités intégrées, $\langle I \rangle$, ramenées à 1 atome de chaque type. On déduit pour Br ADM: $\sigma / \langle I \rangle = 9.10^{-3}$.

Pour les produits impurs, compte tenu des recouvrements de raies correspondant à plusieurs carbones de types différents, ce rapport devient plus important (2% pour Cl ADM).

Les produits "purs"

	$\delta_{C(0)}$	$\delta_{C(1)}$	$\delta_{C(5)}$	$\delta_{C(8)}$	$\delta_{C(N)}$	
BrADM	66.52	49.26	32.54	35.50	-	$\delta_{C(N)}$ est le déplacement chimique du carbone du groupement cyano du CNADM
IADM	50.92	52.39	33.03	35.57	-	
ClADM	68.75	47.73	31.70	35.57	-	
CNADM	30.14	39.90	27.07	37.70	125.08	

TABLEAU I - 5

Déplacements chimiques observés

Les spectres pour Br ADM, I ADM, Cl ADM "purs" ont été enregistrés. Les déplacements chimiques observés (en ppm) sont reportés dans le tableau I - 5. Ils sont très légèrement différents de ceux trouvés dans la littérature.

Les spectres de Br ADM purifié et Cl ADM non purifié sont présentés sur les figures I - 10 a et b. Sur le spectre a, on reconnaît le triplet de raies dû à $CDCl_3$ et la raie de TMS.

Les raies de Br ADM sont bien séparées et présentent un élargissement non négligeable du pied, probablement dû aux réglages du spectromètre. On ne note pas de pic supplémentaire dû à des impuretés. Dans le cas du Cl ADM, on trouve en plus, des raies de $CDCl_3$, TMS, et Cl ADM, quelques pics qu'il est aisé d'attribuer à OH ADM et 2-Cl ADM. La proportion totale d'impuretés est estimée par le rapport R de leurs intensités à l'intensité totale ($R = 9.2\%$). Le produit devra subir une purification. Pour l'I ADM, on trouve près de 3% d'impuretés, principalement de l'HydroxyADM.

Les mélanges

Pour tester les performances de la méthode, nous avons effectué des mélanges de CN ADM et Cl ADM de concentration connue. Nous reporterons ici les résultats pour CN, 90% - Cl, 10% et CN, 98% - Cl, 2% ; les pourcentages sont exprimés en masse.

Pour ces mélanges, on trouve les impuretés dues au Cl ADM. De plus, les carbones $C_{(8)}$ des 2 molécules ont pratiquement même déplacement chimique, et les raies correspondantes sont peu séparées. Elles ont été éliminées du calcul

Figure I - 10 a

Spectre RMN
Br ADM

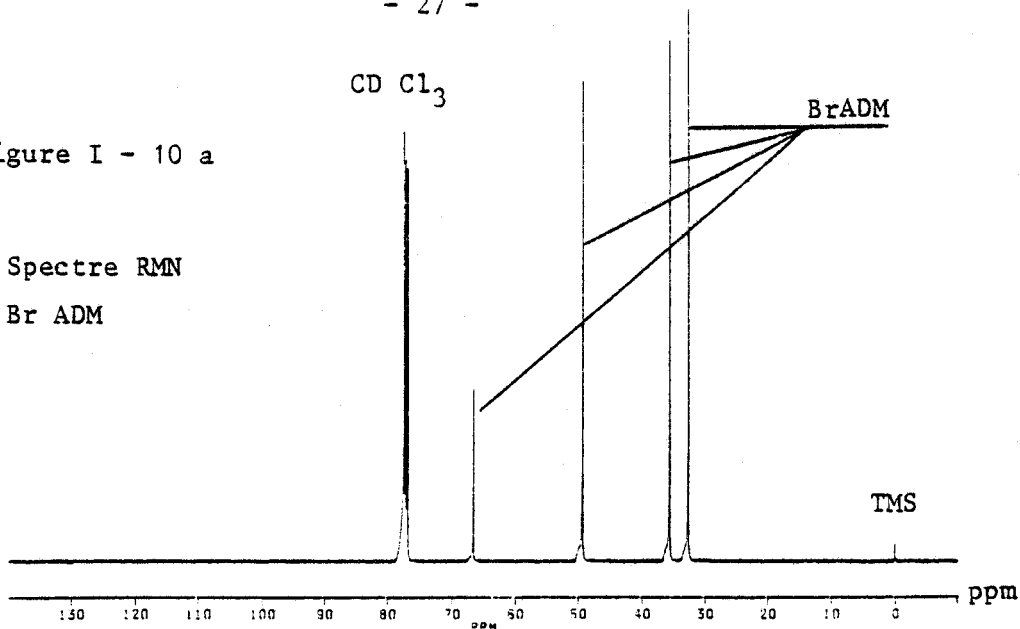


Figure I - 10 b

Spectre RMN
Cl ADM

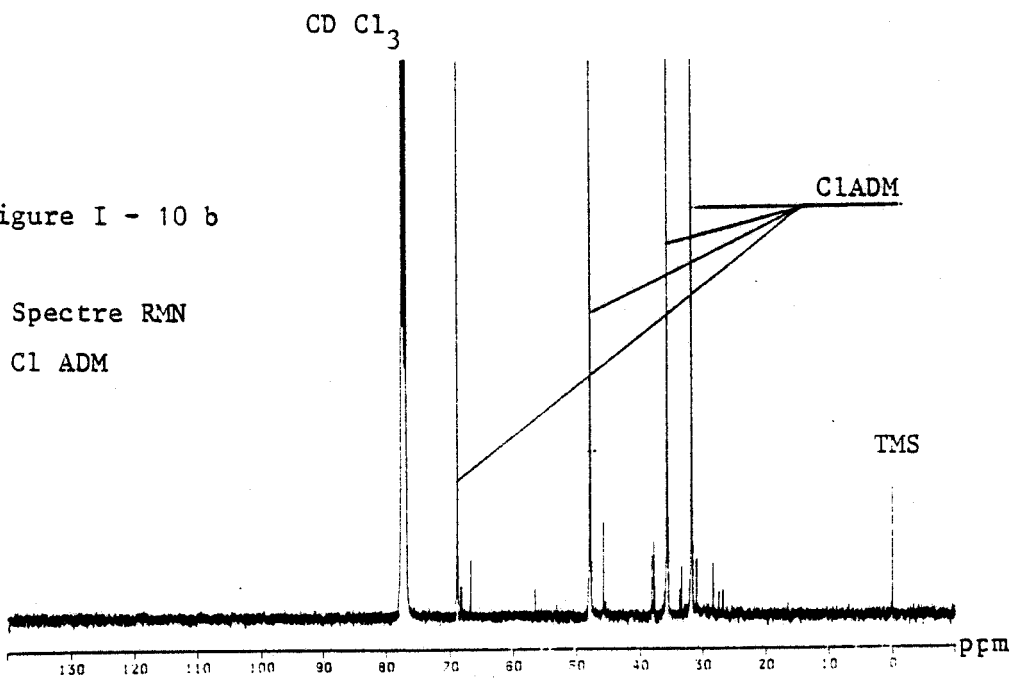
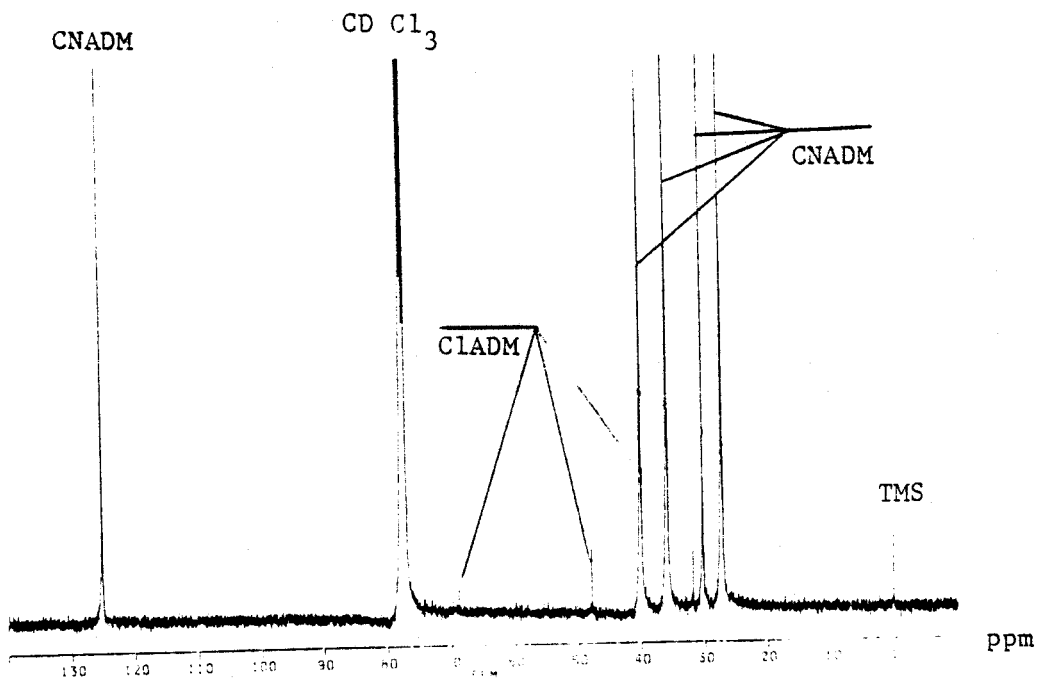


Figure I - 11

Spectre RMN
CN - 98%
Cl - 2%



des proportions. Pour le mélange 90% CN - 10% Cl, le pourcentage d'impuretés introduit avec le Cl ADM perturbe un peu le calcul de l'intensité intégrée. Ce problème est tout à fait négligeable pour le mélange 98% - 2%.

On trouve respectivement 10.6% et 2% de ClADM.

La précision de ces mesures en RMN liquide est donc excellente et certainement comparable à celle de la confection des mélanges (pesée, solubilisation)

Le spectre obtenu avec le mélange 98% - 2% est présenté figure I - 11. On doit remarquer que les pics à $\delta = 47.73$ ppm et 31.68 ppm (3 atomes C₍₁₎ et C₍₅₎) de la molécule de Cl-ADM apparaissent parfaitement. On peut donc espérer détecter avec une précision suffisante des pourcentages de l'ordre de 0.2% en accumulant les données plus longtemps et en dilatant l'échelle des intensités.

c) conclusions

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des produits en solution, permet de caractériser les impuretés et les proportions des mélanges avec une excellente précision.

Dans le cadre de nos études, la RMN est certainement le moyen le plus performant pour obtenir la concentration des mélanges CN - Cl sur un petit cristal ce qui semble difficile par chromatographie en phase gazeuse. Il reste néanmoins que ces deux techniques sont nécessaires et complémentaires dans les étapes successives des synthèses et des études sur les produits purifiés.

IV -- PURIFICATION

Nous nous contenterons de rappeler les principes des quelques méthodes expérimentales couramment utilisées au laboratoire en vue de purifier les produits commerciaux ou synthétisés au laboratoire.

Soulignons que dans ce type d'étude, les résultats obtenus sont liés au bon choix de quelques paramètres. Celui-ci est souvent le fruit d'une bonne connaissance des propriétés physiques des composés étudiés et d'un ensemble d'essais.

A) La recristallisation

Il s'agit d'une méthode de séparation, utilisant les différences de solubilité, en fonction de la température du composé et des impuretés. Le choix du solvant et de la température est donc important.

Le méthanol et l'éthanol ont été couramment utilisés comme solvants. Cette méthode ne permet pas la caractérisation des impuretés.

B) La sublimation

Cette technique ne s'applique bien qu'à des produits dont la tension de vapeur est importante à des températures facilement accessibles.

Dans cette méthode, les différences de tension de vapeur des constituants du produit à purifier, sont mises à profit pour leur séparation.

C) La chromatographie préparative

On a vu (chap. I, § III - A) que la chromatographie permet de mettre en évidence les divers constituants grâce à leurs différences d'absorption par une phase fixe.

Certains chromatographes sont équipés d'un système permettant la récupération du produit. Une mesure préalable des temps de rétention doit rendre possible la séparation des différents composants. Cette méthode nommée chromatographie préparative, est largement utilisée pour les liquides.

Par contre, la récupération des produits solides (en général notre cas), s'est avérée techniquement difficile.

D) La fusion de zone

La technique de fusion de zone s'applique lorsque les solubilités des impuretés dans le liquide et le solide sont différentes. Une zone plus ou moins haute de l'échantillon est fondue grâce à un ruban chauffant. Sa translation verticale le long du tube contenant le produit à purifier, permet le déplacement de la zone fondue.

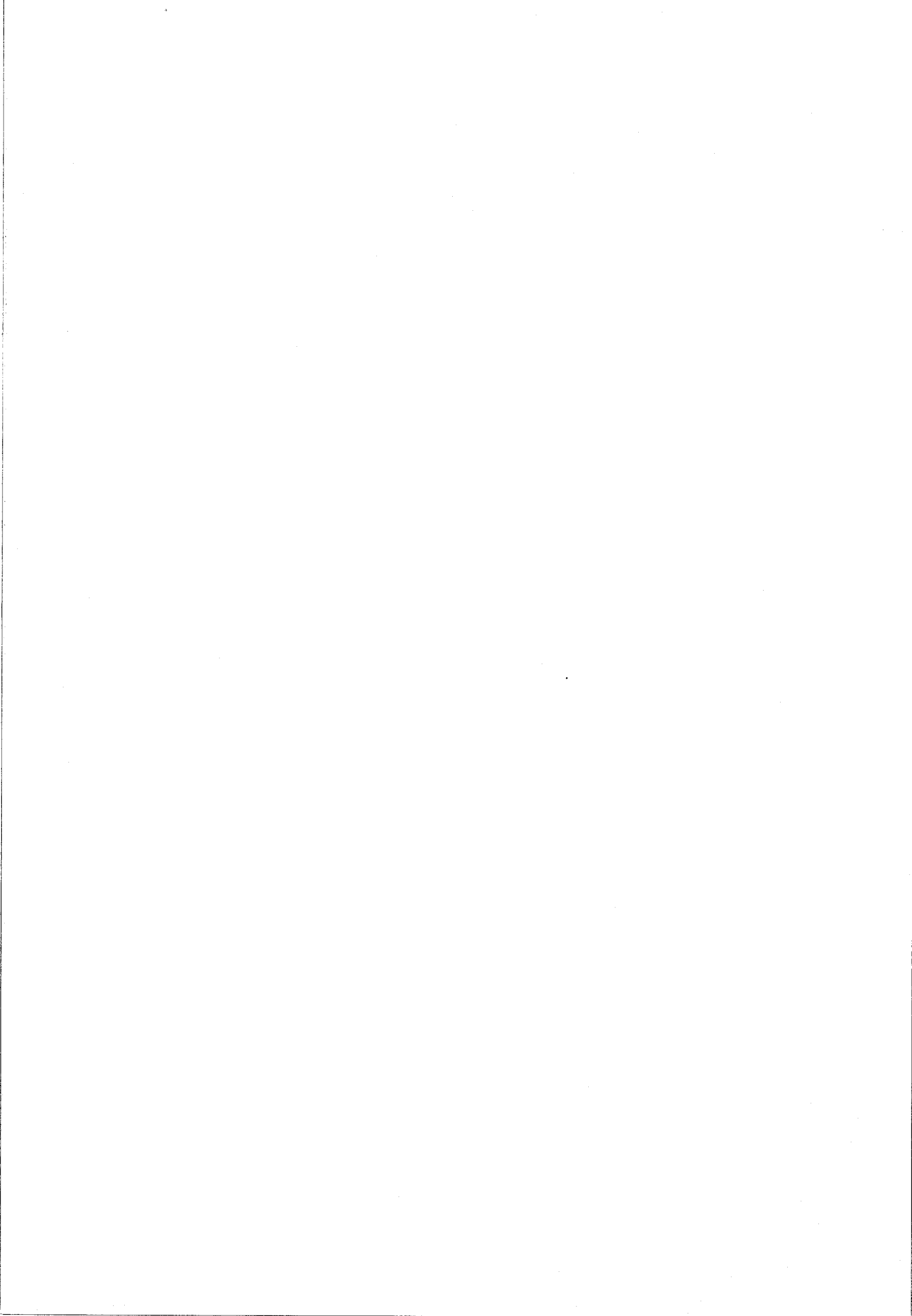
La technique consiste à entraîner les impuretés aux extrémités du tube.

Cette méthode de purification a été très récemment utilisée pour le 1 - Iodoadamantane et donne de bons résultats.

Notons que, dans cette technique, la durée d'une purification est souvent plus importante (de l'ordre de plusieurs mois) que pour d'autres méthodes.

E) Conclusion

L'application d'une ou plusieurs de ces techniques a généralement suffi à obtenir des produits dont la pureté a été contrôlée par chromatographie ou RMN.



BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I

- [1] - KISHIMOTO K., SUGA H. and SEKI S. -1978- Bulletin of the Chemical Soc. of Japan ; Vol. 51 (6), 1691 - 1696.
- [2a] - VON R. SCHLEYER P., DONALDSON M.M. - 1960 - J. Amer. Chem. Soc.; 82, 4645.
- [2b] - VON R. SCHLEYER P. - 1957 - J. Amer. Chem. Soc.; 79, 3292.
- [3a] - LANDA S., KRIEBEL S. and KNOBLOCH E. - 1954 - Chem. Listy.; 48, 61.
- [3b] - LANDA S. and HALA S. - 1959 - Coll. Czech. Chem. Comm.; 24, 93.
- [4] - STETTER H., SCHWARZ M. and HIRSCHORM A. - 1959 - Chem. Bern.; 92, 1629.
STETTER H. and WULFF C. - 1960 - Ibid.; 93, 1366.
- [5] - FORT R.C. and VON R. SCHLEYER P. - 1965 - J. Org. Chem.; 30, 789.
- [6] - FORT R.C. and VON R. SCHLEYER P. - 1964 - Chem. Rev.; 64, 277.
- [7] - VON R. SCHLEYER P. and NICHOLAS R.D. - 1960 - J. Amer. Org. Soc.; 83, 2700.
- [8] - REINHARDT H. - 1962 - J. Org. Chem.; 27, 3258.
- [9] - OWENS P. H., GLEICHER G.J. and SMITH L.M. - 1968 - J. Amer. Chem. Soc.; 90, 4122.
- [10] - WILSON G.R. and SMITH A.G. - 1961 - J. Amer. Chem. Soc.; 83, 557.
- [11] - EGGERS D.F. - 1975 - J. Phys. Chem.; 79, 2116 - 2118.
- [12] - SCOTT D.W., DOUSLIN D.R., GROSS M.E., OLIVER G.D. and HUFFMAN J.M. - 1952 - J. Amer. Chem. Soc.; 74, 883 - 888.
- [13] - SUGA H. and SEKI S. - 1959 - Bull. Chem. Soc. Japan.; 32, 1088 - 1093.
- [14] - CLARK T., KNOX T., MACKLE H. and KERVEY M.A. - 1977 - J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 73 (8), 1224 - 1231.
- [15] - AMOUREUX J.P. - 1980 - Thèse Doctorat Etat; Université Lille I.
- [16] - DEADY L.W., KENDALL M., TOPSOM R.D. and JONES R.A.Y. - 1973 - J.C.S. Perkin II; 416 - 420.
- [17] - CHANG S.S. and WESTRUM F.F. - 1960 - J. Phys. Chem.; 64, 1547.
- [18] - SAWERYSYN J.P. - Cours Université Lille I.
- [19] - MAGNIER D. - 1983 - DEA Université Lille.
- [20] - HARRIS R.K. - 1986 - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ; Edit. Longman Group U. K. limited . Essex CN 20 2JE, England.
- [21] - ABRAGAM A. - 1961 - Les Principes du Magnétisme Nucléaire ; Edit. Presses Universitaires de France.
- [22] - DEGRESSAIN R. - 1986 - Thèse ; Université Lille I.
- [23] - SAHOUR M. - 1986 - Thèse ; Université Lille I.
- [24] - MEAKIN P. and JESSON J.P. - 1973 - J. of Magn. Res.; 10, 290 - 315.
- [25] - KRISHNAMURTHY V.V., IYER P.S. and OLAH G.A. - 1983 - J. Org. Chem.; 48 (20) 3373 - 3378.
- [26] - MACIEL G.E., DORN H.C., GREENE R.L., KLESCHICK W.A., PETERSON M.R. Jr. and WAHL G.H. Jr. - 1974 - Org. Magn. Resonance.; Vol. 3, 178 - 180.
- [27] - FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., CAVROT J.P. and MULLER M. - 1984 - J. Phys. C : Solid State Phys.; 17, 4213 - 4229.

CHAPITRE II

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Nous ne prétendons pas présenter ici de façon complète, la technique d'Analyse Enthalpique Différentielle, par ailleurs bien connue et couramment utilisée. Néanmoins, le lecteur non spécialiste devrait trouver auprès de la Société Perkin Elmer, une bibliographie assez complète sur ce sujet (Thermal Analysis : Literature list). De ce fait, nous ne mentionnerons que les travaux qui nous ont paru les plus intéressants.

PREMIERE PARTIE

C H A P I T R E I I

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

I -- PRINCIPE DE L'AED

II -- TECHNIQUE OPERATOIRE

III -- INTERPRETATION D'UN THERMOGRAMME

A) Hypothèses

B) Equations fondamentales

1) Notations

2) Equations

C) Thermogramme sans événement enthalpique

D) Ordre d'une transition de phase

1) Introduction

2) Transition du premier ordre

3) Transition du second ordre

E) Thermogramme d'une transition du second ordre

F) thermogramme d'une transition du premier ordre

1) Chaleur de transition

2) Pente et température caractéristiques

3) Analyse de pureté

G) Autres thermogrammes

1) Transition du 1^{er} ordre avec changement de capacité calorifique

2) Transition du 1^{er} ordre présentant un retard

a) Le phénomène

b) Les thermogrammes

H) Conclusions

IV -- REGLAGES ET CALIBRATIONS

A) Réglages

B) Etalonnage en température

C) Etalonnage en enthalpie

V -- CONCLUSIONS

INTRODUCTION

La variation de la température d'un matériau favorise les changements d'état physique. La mesure de la température ainsi que celle de la chaleur, absorbée ou dégagée lors de ce processus, fournit les informations nécessaires à la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques et cinétiques.

La calorimétrie à balayage constitue une technique bien adaptée à la mesure des températures, enthalpie et capacité calorifique des transitions de phases. Elle fournit les informations nécessaires à l'établissement des diagrammes de phases et à la caractérisation des changements de phases solide-solide ou solide-liquide. La transition vitreuse du 1-cyanoadamantane et de ses mélanges avec le 1-chloroadamantane, a pu être ainsi largement étudiée.

Cette technique permet aussi d'aborder le délicat problème de la pureté des produits.

I. PRINCIPE DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE [1]

Le principe essentiel consiste à mesurer le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir, à une même température, l'échantillon et une référence inerte. Le plus souvent, l'évolution de la température est programmée de façon linéaire.

Contrairement aux appareils d'Analyse Thermique Différentielle (ATD), où les cellules porte-échantillon et référence sont chauffées par une même source de chaleur, donnant la mesure de la différence de température, les systèmes d'AED sont conçus de telle sorte que les deux cellules soient pourvues d'éléments chauffants spécifiques, permettant une compensation en puissance (fig:II.1).

En effet, le montage est équipé de deux boucles de contrôle. La première mesure la température T_C au niveau des deux calorimètres. La seconde boucle sert à ajuster la puissance de chauffe, lorsqu'une différence de température est détectée, entre l'échantillon et la référence. L'énergie électrique totale Q , fournie

aux systemes de chauffage , permet de garder la température moyenne de l'échantillon et de la référence en correspondance avec la température programmée . Cette compensation n'est efficace que pour une vitesse inférieure à 80K/min .On enregistre un signal proportionnel à la différence de chaleur , dQ/dt , fournie à l'échantillon et à la référence, ainsi que la température moyenne .La figure (II.2) représente un tel enregistrement ,appelé thermogramme .

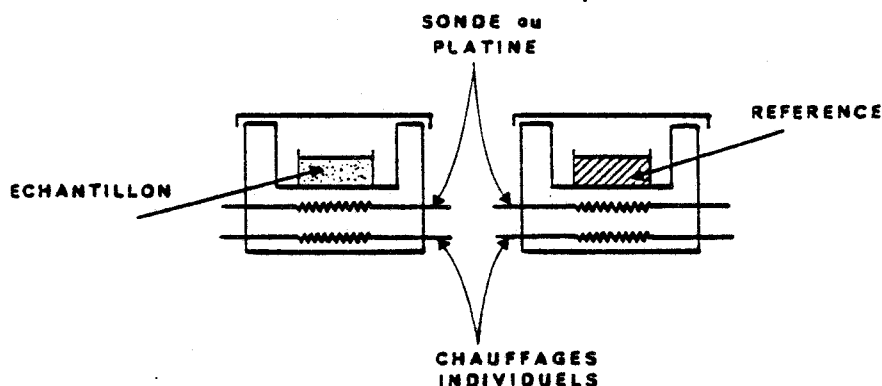


FIGURE II - 1

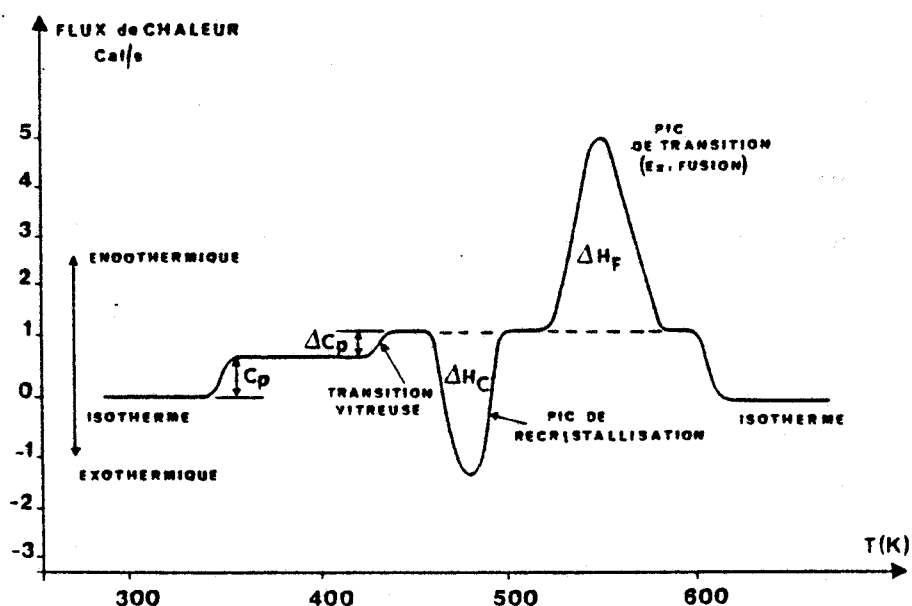


FIGURE II - 2

Les mesures ont été effectuées avec la collaboration principale de D. MAGNIER et celle de J.P. AMOUREUX au Laboratoire de Physique de l'Etat Solide (USTLille I)

J.P. CAVROT , responsable de l'appareil , nous a fait profiter de ses compétences tant techniques que théoriques sur le sujet ; qu'il trouve ,ici ,l'expression de tous nos remerciements .

L'instrument DSC 2 (Perkin Elmer) a une sensibilité maximale de 0.1 mcal/s pleine échelle , et couvre un large domaine de température (100K à 1000K).

La quantité de produit utilisé varie de 2 à 20 mg ,selon le type de phénomènes étudié.

Pour que la température au niveau de l'échantillon et de la référence soit toujours pratiquement identique , il faut que la réponse de compensation soit très rapide . Pour cela , la masse thermique des têtes de mesure et de référence, et les résistances thermiques doivent être minimum . De plus , on utilise une contre réaction importante dans la boucle fermée du circuit de contrôle de la puissance différentielle .

La réponse du système dépend des résistances thermiques , entre les supports et l'environnement (RT) , entre l'échantillon et sa coupelle (RT_E) , et entre la coupelle et son support (RT_0) . RT ne varie pas lors d'un changement d'état de l'échantillon et RT_E est faible . Une variation de RT_0 affecte l'allure du thermogramme ,mais laisse invariante l'aire du pic .

Les mesures s'effectuent à pression constante (mais non à volume constant) , de sorte que l'appareil mesure directement la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours de la transformation ,d'où le nom de la méthode (AED) .

$$dQ = dH$$

II.LA TECHNIQUE OPERATOIRE

L'échantillon est introduit dans une capsule constituée d'une coupelle d'aluminium ,sur laquelle est serti un couvercle bombé ,à l'aide d'une presse. Cette opération doit être effectuée avec précaution pour pas déformer la coupelle , et pour assurer un bon contact thermique avec la cellule .La surface de contact entre la coupelle et l'échantillon doit être maximum pour obtenir un pic étroit . Dans la mesure du possible nous avons utilisé des produits en poudre fine .Nous ne disposons pas de coupelle spéciale pouvant être scellée hermétiquement dans le cas d'échantillon fortement volatil .

La perte de chaleur par émissivité thermique du support , des coupelles et de l'échantillon est limitée , en couvrant les supports des coupelles par des couvercles en platine finement polis .

Pour assurer un bon échange thermique , on fait circuler un gaz vecteur à débit constant dans les deux cellules . L'azote et l'hélium sont respectivement employés à haute et basse température .

Une grande partie des mesures ont été réalisées à basse température . Un rondin d'aluminium , vissé sous le porte-cellules et plongé dans un bac rempli d'azote liquide assure des températures de l'ordre de 100K . Ce système présente les inconvénients de consommer beaucoup d'azote et de ne pas disposer d'une large autonomie .

III. INTERPRETATION D'UN THERMOGRAMME

Pour expliquer les formes des tracés d'AED et évaluer les grandeurs thermodynamiques responsables du phénomène , les modèles utilisés supposent une dépendance linéaire du flux de chaleur (dQ/dt) en fonction de la température [2 à 6] .

J.H.FLYNN [7] propose une théorie plus élaborée , tenant compte des effets de la réponse électronique . Il en déduit des relations quantitatives entre la différence de puissance enregistrée et l'événement enthalpique .

A. Hypothèses

1) On suppose que la ligne de base est linéaire et stable . Les fuites thermiques et les différences de chaleur spécifique entre les cellules (ou calorimètres) vides sont des fonctions linéaires et reproductibles de la température .

2) Les effets de "pulses" transitoires ou de retards , qui affecteraient la stabilité de la ligne de base ou la calibration de la température seront négligées . On supposera donc que l'enregistrement est effectué à partir d'un état d'équilibre .

B. Equations fondamentales

1) Notations

t : temps compté à partir du début de l'expérience

$X(t)$: différence de puissance enregistrée

$\Delta \dot{Q} = (dQ/dt)_E - (dQ/dt)_R$: différence entre les flux de chaleur de l'échantillon (E), et de la référence (R),

(dQ/dt) : flux total entre la surface du calorimètre et le container

$\Delta \dot{Q}$ ne tient pas compte du temps de réponse de l'électronique

τ_x : constante de temps électronique (réponse en puissance)

T_0 : température au temps $t=0$

$T_C(t)$: température programmée pour les deux calorimètres

$T_E(t)$: température du container et de son contenu (échantillon) .

$T_R(t)$: température du container et de son contenu (référence) .

R_R, R_E : résistances thermiques totales entre les calorimètres et les containers (R:référence , E:échantillon)

C_R, C_E : capacités calorifiques du container de la référence (R) et de l'échantillon (E) .

τ_R, τ_E : $= R_R.C_R, R_E.C_E$: Constantes de temps d'interface entre le calorimètre et la référence , l'échantillon

2) Equations

* La température est une fonction linéaire du temps :

$$\text{- au temps } t=0 : T_C = T_R = T_E = T_0 \quad \text{(II-1-a)}$$

$$\text{- au temps } t : T_C = T_0 + \alpha t \quad \text{(II-1-b)}$$

avec α : vitesse programmée ($\alpha = \Delta T / \Delta t$) , de 1K à 320K/min.

* Les flux de chaleur , dissipés à partir des calorimètres, (supposés à la même température T_C) , vers les containers , sont représentés par des lois linéaires (lois de NEWTON) .

$$(dQ/dt)_R = (1/R_R) \cdot (T_C(t) - T_R(t)) \quad \text{(II-2)}$$

$$(dQ/dt)_E = (1/R_E) \cdot (T_C(t) - T_E(t)) \quad \text{(II-3)}$$

$$\Delta \dot{Q}(t) = (dQ/dt)_E - (dQ/dt)_R \quad \text{(II-4)}$$

* Les températures T_E et T_R des containers de l'échantillon et de la référence sont fonction du flux de chaleur *total*, tel que :

$$T_R(t) = T_0 + \int_0^t \frac{(dQ/dt)_R}{C_R} . dt \quad \text{(II-5)}$$

$$T_E(t) = T_0 + \int_0^t \frac{(dQ/dt)_E}{C_E} . dt \quad \text{(II-6)}$$

* La réponse $X(t)$ a été étudiée [2] en envoyant des impulsions faibles rectangulaires sur le calorimètre vide . Cette différence de puissance enregistrée s'amorce et se termine en suivant une cinétique de premier ordre . On écrit alors :

$$d X(t) / dt = (X(t) - \Delta Q) / \tau_X \quad \text{(II-7)}$$

FLYNN [7] analyse, théoriquement, la réponse en AED correspondante à quelques phénomènes thermodynamiques conduisant à une variation de l'enthalpie ou de la capacité calorifique d'un matériau.

Dans chaque cas, il s'agit de calculer les variations au cours du temps des températures $T_C(t)$, $T_R(t)$ et $T_E(t)$ à partir des équations [II-1-a et b], [I-2 et 3] reportées dans [II-5 et 6]. Les réponses $\Delta Q(t)$ ou $X(t)$ sont obtenues grâce aux expressions [II-4 et II-7].

La résolution complète de l'ensemble de ces équations est donnée dans l'article de FLYNN et nous ne donnerons que les résultats les plus significatifs.

C. Thermogrammes sans évènement enthalpique (fig II-3)

Dans ce cas, les capacités calorifiques (C_R, C_E) et les résistances thermiques (R_R, R_E) ne varient pas :

$$C_E, C_R = \text{Cste} ; \quad R_E, R_R = \text{Cste}$$

Supposons que le balayage en température soit effectué de l'instant $t=0$ à l'instant $t=t_2$

La figure II-3 montre l'évolution des fonctions ΔQ et X en fonction du temps

* Durant le balayage

Après une période transitoire, et pour $t \gg \tau_R$ et τ_E , T_R et T_E tendent vers

$$T_R(t) = T_C - \alpha \tau_R \quad \text{et} \quad T_E(t) = T_C - \alpha \tau_E \quad (\text{II-8-a})$$

Pour $t > t_1 \gg \tau_R, \tau_E$ et τ_X , $\Delta \dot{Q}$ et $X(t)$ tendent vers l'équilibre

$$\Delta \dot{Q}_e = \Delta X_e(t) = \alpha (C_E - C_R) \quad (\text{II-8-b})$$

L'enregistrement de deux thermogrammes avec et sans échantillon permet d'évaluer la capacité calorifique de l'échantillon.

On vérifie bien que $X(t)$, ($\forall t \in (0, t_2)$) tend vers $\Delta \dot{Q}(t)$, si la réponse électronique est instantannée ($\tau_X \rightarrow 0$).

* Retour à l'isotherme : $t > t_2$

Au temps t , tel que $(t - t_2) \gg \tau_R, \tau_E, \tau_X$, $T_R(t)$ et $T_E(t)$ tendent vers $T_C(t)$ et le thermogramme retrouve la ligne de base ($\Delta \dot{Q} = X = 0$).

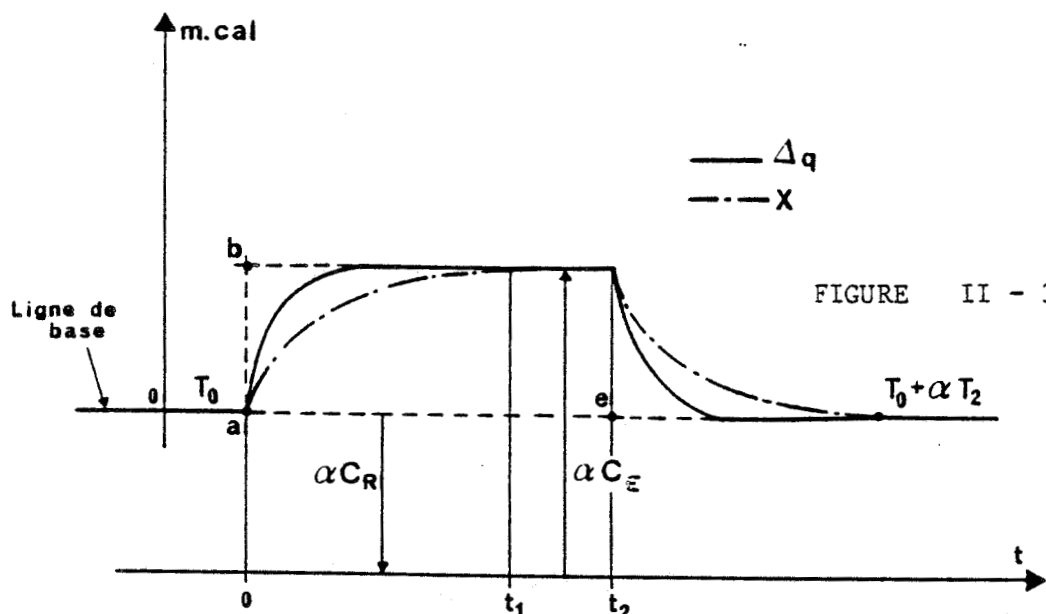


FIGURE II - 3

Remarque

L'hypothèse simplificatrice, supposant que la capacité calorifique de l'échantillon c_E est constante n'est pas souvent vérifiée. Si l'on considère que C_E varie linéairement en fonction de la température, donc du temps :

$$C_E(t) = C_E(0) + a \alpha t$$

on peut montrer que si $aR_E \ll 1$, alors T_E , $(dQ/dt)_E$ et $X(t)$ tendent à l'équilibre, pendant le balayage, vers :

$$T_E = T_C - \alpha R_E C_E(t) / (1 + a \alpha R_E) \quad (\text{II-9})$$

$$(dQ/dt)_E = \alpha C_E(t) / (1 + a \alpha R_E) \quad (\text{II-10})$$

et

$$X(t) + \alpha C_R = \alpha [C_E(t) - a \alpha T_X] / (1 + a \alpha R_E) \quad (\text{II-11})$$

Indépendamment de l'erreur commise sur la mesure de $C_E(t)$ à partir du thermogramme enregistré, la difficulté dans ce cas est d'ordre expérimental. En effet, dans ce cas, la ligne de base présente une dérive de pente $a\alpha^2 / (1 + a\alpha R_E)$.

D. Cas d'une transition de phase

1) Introduction

Les transitions de phase ont été classifiées, d'un point de vue thermodynamique, à partir des propriétés de la fonction caractéristique Enthalpie libre G et de ses dérivées. En effet les changements de phase ne dépendent que de la température et de la pression.

La variation ΔG de G sur l'intervalle ΔT tendant vers 0 autour de la température T_{tr} de transition, peut s'écrire :

$$\Delta G = \Delta(\Delta G / \Delta T) \Delta T + (1/2) \Delta(\partial^2 G / \partial T^2) (\Delta T)^2 + (1/6) \Delta(\partial^3 G / \partial T^3) (\Delta T)^3 + \dots \quad [\text{II-12.a}]$$

qui devient

$$\Delta G = -(\Delta S) (\Delta T) - (1/2) (\Delta C_p / T) (\Delta T)^2 + \dots \quad [\text{II-12.b}]$$

où ΔS est la variation d'entropie et ΔC_p celle de la chaleur spécifique

Pour une phase fermée et à pression constante, une transformation infinitésimale, nécessite une chaleur dQ liée à l'enthalpie H et l'entropie par :

$$dQ = dH = T.dS$$

pour des variations dT et dV de la température et du volume, dQ s'exprime par :

$$dQ = C_p.dT + l.dV$$

l est relié à la chaleur latente de transformation.

Une transition est dénommée du n^{ième} ordre lorsque les dérivées de G sont continues jusqu'à l'ordre (n-1) .

2) Transition du premier ordre

Une transition de 1^{ier} ordre s'effectue de telle façon que la température T_{tr} des deux phases en présence reste constante pendant toute la durée de la transformation de la phase 1 en phase 2 ,qui sont en équilibre .

A T_{tr} , G(T_{tr}) est une constante (G₁=G₂) , par contre l'entropie et le volume subissent une discontinuité . La variation d'enthalpie s'exprime simplement par :

$$\Delta H = L = T \cdot \Delta S = T \cdot \Delta V \cdot (dP/dT) \quad (II-13)$$

L est appelée chaleur latente caractéristique de la transition

3) Transition du second ordre

C'est EHRENFEST en 1933 ,qui définit ce type de transition, dans laquelle on passe continument d'une phase à l'autre ,sans que les deux phases ne soient en équilibre en présence l'une de l'autre . Les transitions magnétique ,vitreuse, superfluide et superconductrice sont souvent de ce type .

Ici l'entropie et le volume ne présente pas de discontinuité à la transition (S = S₁ = S₂ et V = V₁ = V₂ à T_{tr}). La chaleur spécifique subit une discontinuité .

$$\Delta C_p = C_2 - C_1$$

$$\text{où } \Delta C_p = T \cdot V \Delta \gamma (\partial P / \partial T)_S \quad (II-14)$$

$$\gamma = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_P = (1/V) \cdot (\partial^2 G / \partial P \cdot \partial T)_{P,T} \quad (II-15)$$

$$\text{et } \Delta H = m_E \cdot \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (II-16)$$

où m_E est la masse de l'échantillon .

L'entropie subit alors une variation sans chaleur latente de transition. TISZA a montré que la chaleur spécifique et d'autres dérivées secondes ,présentaient à T_{tr} une valeur infinie et non pas une simple discontinuité .Le quartz serait un exemple conforme à cette interprétation.

Il est difficile, expérimentalement, de déterminer le comportement exact de la chaleur spécifique.

La figure II-4 montre le comportement des fonctions G et S pour les transitions du 1^{ier} et du 2^{ieme} ordre :

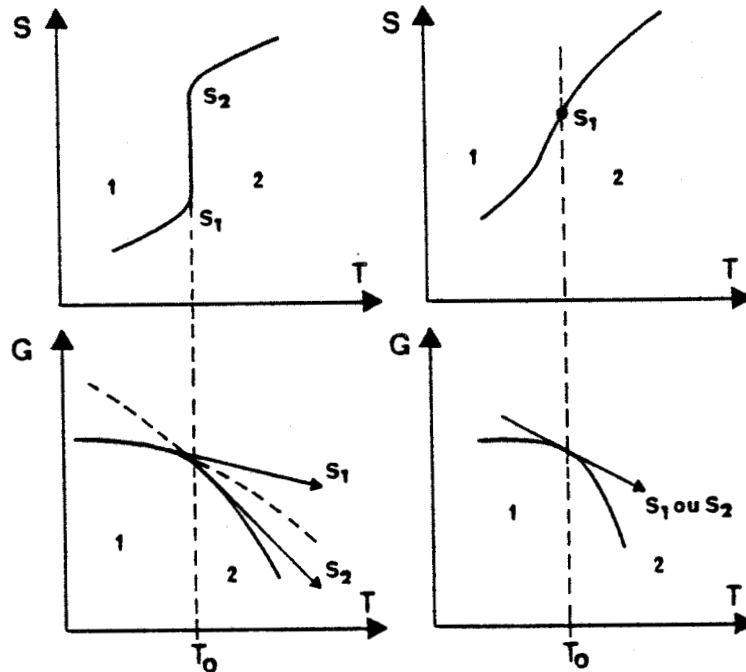


FIGURE II - 4

E. Thermogramme d'une transition de second ordre .

La transition apparait au temps t_1 et correspond à un saut de la chaleur spécifique de l'échantillon de C_E à C'_E .

. On supposera

que l'enregistrement a débuté suffisamment loin de la transition à t_1 , pour que la période transitoire soit terminée . $X(t)$ et $\Delta \dot{Q}(t)$ ont alors leurs valeurs d'équilibre

Interprétation (fig II-5)

On peut définir la température de transition T_{tr} par :

$$T_{tr} = T_E(t_1) = T_0 + \alpha t_1 - \alpha \tau_E \quad [II-17]$$

* Au temps $t > t_1$ tel que $(t-t_1) \gg \tau_X, \tau'_E, \tau_E, \tau_R$, on approche un nouvel état où

$$T_E(t) \rightarrow T_C(t) - \alpha \tau'_E \quad [II-18]$$

$$X(t) \rightarrow \Delta \dot{Q}(t) = \alpha (C'_E - C_R)$$

* Après le retour à l'isotherme et au temps $t > t_2$, tel que $(t-t_2) \gg \tau_X, \tau'_E, \tau_R$

T_E et T_R tendent vers $T_C(t)$ et $\Delta \dot{Q} = X \rightarrow 0$

Pour des transitions du second ordre , la définition de la température de transition est délicate et FLYNN [8] propose son calcul (T'_{tr}) à partir de la courbe expérimentale par :

$$T'_{tr} = T(t_2) - \left[1 / (C'_E - C_E) \right] \cdot \int_{t_1}^{t_2} (X(t) - X(t_1)) dt \quad [II-19]$$

avec

$X(t_1) = \Delta Q^\circ = \alpha (C'_E - C_R)$ [valeur à l'équilibre, après la période transitoire de $X(t)$: $(0 < t < t_1)$].

Le calcul de l'intégrale de t_1 à t_2 , ($t_2 - t_1 \gg \tau_E, \tau'_E, \tau_X$), conduit à

$$\int_{t_1}^{t_2} (X(t) - X(t_1)) dt = \alpha (C'_E - C_E) (t_2 - t_1 - \tau'_E - \tau_X)$$

Finâlement

$$T'_{tr} = T_0 + \alpha t_2 - \alpha \tau'_E - \alpha (t_2 - t_1 - \tau'_E - \tau_X) = T_0 + \alpha t_1 + \alpha \tau_X$$

d'où : $T'_{tr} = T_E(t_1) + \alpha \tau_X \quad [II-20]$

La détermination de T'_{tr} s'effectue alors par l'évaluation de la surface (dfgh) (fig II-5), convertie en enthalpie par étalonnage. Cette définition de T'_{tr} conduit à une valeur relativement différente de celle obtenue par $T_{tr} = T_E(t_1)$, citée précédemment .

Pour simplifier ce problème, dans le cas des transitions vitreuses que nous avons observées , il a été choisi de prendre la température programmée $T_C(t_1)$ comme température de transition après étalonnage.

D'autres auteurs considèrent la température prise sur la courbe (dfg) (fig.II.5) à mi-hauteur .(Cas des transitions vitreuses dans les polymères).

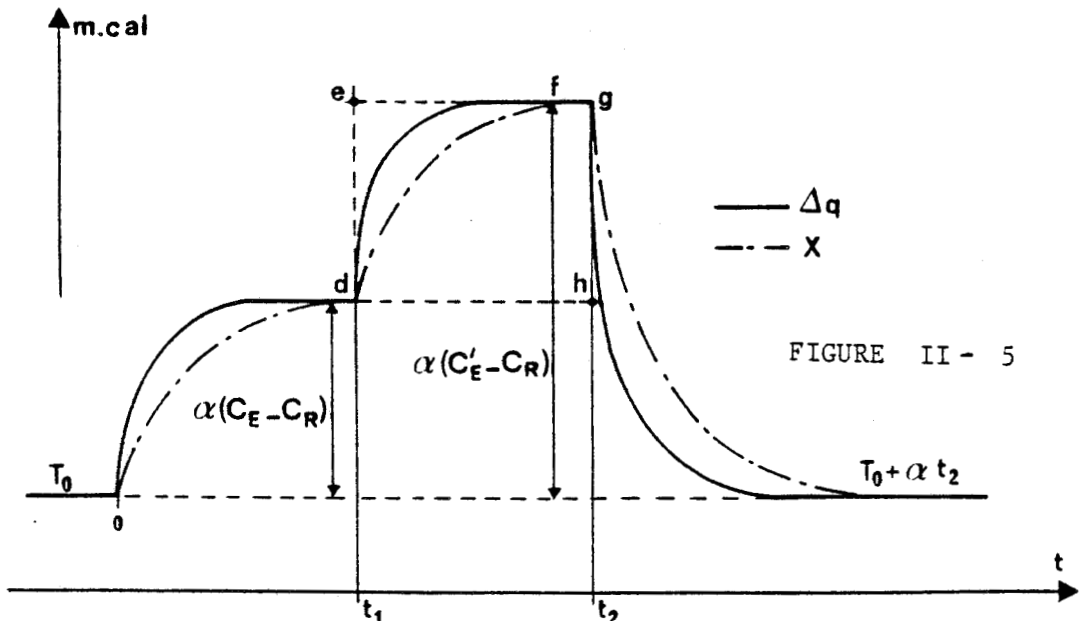


FIGURE II - 5

F.THERMOGRAMME D'UNE TRANSITION DU PREMIER ORDRE

Supposons que cette transition apparaisse à la température T_{tr} et que ΔH_{tr} représente l'enthalpie totale du changement de phase . On supposera une transition "aigue", pour laquelle la variation de température de l'échantillon est beaucoup plus élevée que celle de la température T_C programmée au niveau des calorimètres et durant laquelle se produit l'échange d'enthalpie ΔH_{tr} . La capacité calorifique sera supposée constante pendant le processus . De plus l'expérience aura débutée suffisamment loin de T_{tr} pour que la période transitoire soit terminée

Interprétation

Les variations de $\Delta \dot{Q}$ et $X(t)$ sont représentées sur la figure [II-6]

La courbe $\Delta \dot{Q}$, ne tenant pas compte de la réponse électronique est linéaire pendant toute la durée $t_C = t_{tr}$ de la transition; son intersection avec la ligne de base au point b fournit la valeur de t_{tr} .
Expérimentalement la température du calorimètre au temps t_{tr} vaut $T_C(t_{tr})$ qui diffère de T_{tr} . En effet

$$T_{tr} = T_C(t_{tr}) - \alpha \tau_E$$

Pour des grandes vitesses de balayage et pour des valeurs élevées de la constante de temps de l'échantillon , $\tau_E = R_E \cdot C_E$, le terme correctif peut devenir important .

Après un temps suffisamment long tel que $(t-t_C) \gg \tau_E, \tau_X$, on obtient :

$$\left. \begin{aligned} T_E(t) &\rightarrow T_C(t) - \alpha \tau_E \\ T_R(t) &\rightarrow T_C(t) - \alpha \tau_R \\ X(t) &\rightarrow \Delta \dot{Q} = \alpha (C_E - C_R) \end{aligned} \right\} \quad [II-21]$$

Le thermogramme retrouve la ligne de base d'équilibre atteinte avant la transition (points f pour $\Delta \dot{Q}$, j pour $X(t)$ à t_2 ; Figure II-6))

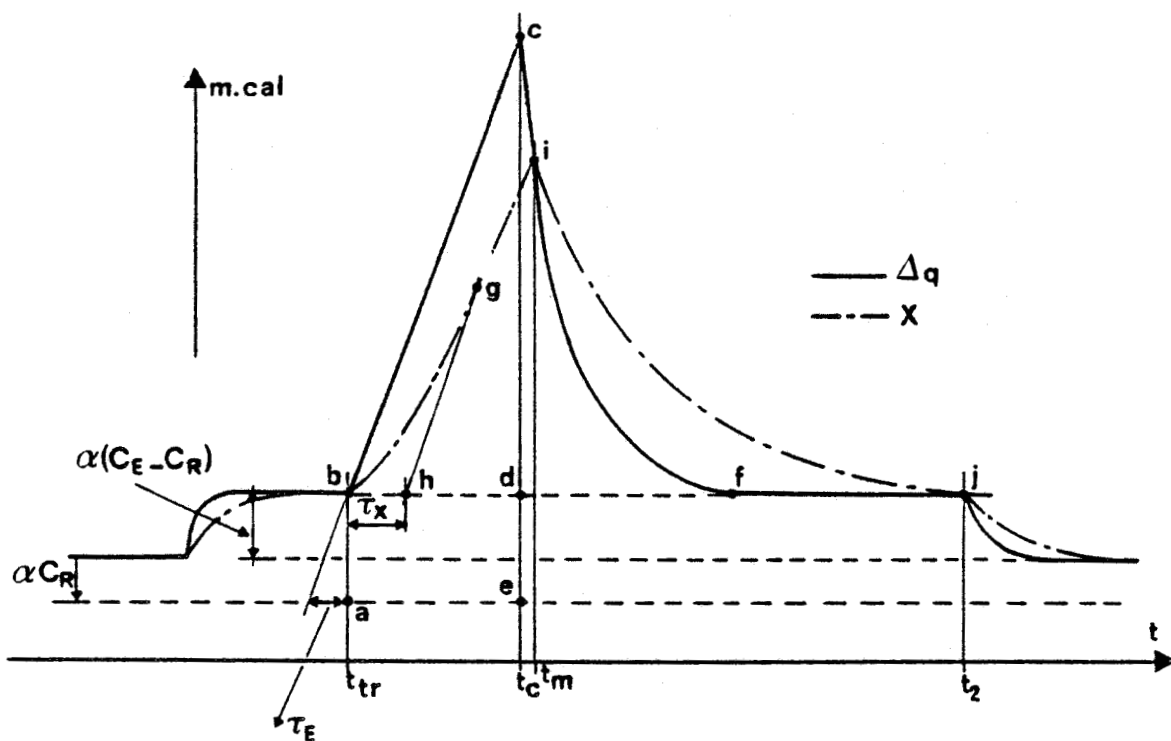


FIGURE II - 6

a) chaleur de transition

L'enthalpie de transition ΔH_{tr} est égale à l'énergie totale fournie à l'échantillon pendant la transition de t_{tr} à t_c , d'où:

$$\Delta H_{tr} = \int_{t_{tr}}^{t_c} (dQ/dt)_E dt = (1/R_E) \int_{t_{tr}}^{t_c} (T_C - T_E) dt \quad [II-22-a]$$

où $T_E(t) = T_{tr} = Cste$

$$d'où: \Delta H_{tr} = (1/2) (\alpha/R_E) (t_c - t_{tr})^2 + \alpha C_E (t_c - t_{tr}) \quad [II-22-b]$$

La mesure de l'aire (abcde) après étalonnage en énergie permet d'évaluer ΔH_{tr} . Malheureusement l'évaluation du deuxième terme de ΔH_{tr} , correspondant à la surface (abde), est difficile, voir impossible.

Par contre la surface (bcf) est facilement mesurable, et est proportionnelle à ΔH_{tr} . En effet, si t_1 est le temps correspondant au retour à la ligne de base (en f) de $\Delta \dot{Q}$, la surface (bcf), notée $S(bcf)$ s'exprime par :

$$S(bcf) = \int_{t_{tr}}^{t_c} (\Delta \dot{Q}_1 - \alpha(C_E - C_R)) dt + \int_{t_c}^{t_2} (\Delta \dot{Q}_2 - \alpha(C_E - C_R)) dt \quad [II-23]$$

$\Delta \dot{Q}_1$ et $\Delta \dot{Q}_2$ sont données respectivement par (II-36) et (II-42)

En admettant que $(t_2 - t_c) \gg T_x$ alors :

$$S(bcf) \approx (1/2) (\alpha/R_E) (t_c - t_{tr})^2 + \alpha C_E (t_c - t_{tr}) \quad [II-24-a]$$

$$d'où \Delta H_{tr} = K S(bcf) \quad [II-24-b]$$

La mesure de (bcf) fournit donc la valeur de l'enthalpie de transition après évaluation, par étalonnage, de K

La surface (bgij) délimitée par la courbe expérimentale $X(t)$ et la ligne de base $\alpha(C_E - C_R)$ est donnée par :

$$S(bgij) = \int_{t_{tr}}^{t_2} (X(t) - \alpha(C_E - C_R)) dt \quad [II-25]$$

où t_2 est le temps où la courbe $X(t)$ rejoint la ligne de base.

Si $(t_2 - t_C) \approx (t_2 - t_m) \gg \tau_E$ (où t_m est l'instant où $X(t)$ est maximum on démontre facilement que :

$$\Delta H_{tr} = K.S(bgij) \quad (II-26)$$

La mesure de cette surface permet donc d'en déduire l'enthalpie de transition qui n'est pas affectée par la déformation due à la réponse électronique .

b- Pente et température caractéristiques .

La pente de la courbe théorique $\Delta \dot{Q}$, pour $t_{tr} \ll t$ vaut α/R_E . Dans ce même intervalle, et pour $(t - t_{tr}) \gg \tau_X$, la courbe expérimentale $X(t)$ tend vers :

$$X(t) = (\alpha/R_E)(t - t_{tr} - \tau_X) + \alpha(C_E - C_R) \quad [II-27]$$

La pente de cette partie linéaire (gi sur la figure II-6) est identique à celle de $\Delta \dot{Q}$ et vaut (α/R_E) . Il est donc toujours possible d'évaluer R_E à partir de ce résultat .

La portion gi coupe la ligne de base en h, au temps $t_h (= t_{tr} + \tau_X)$ correspondant à la température programmée $T_C(t_h)$ avec

$$T_C(t_h) = T_0 + \alpha(t_{tr} + \tau_X) = T_{tr} + \alpha(\tau_X + \tau_E) \quad (II-28)$$

Généralement on détermine facilement $T_C(t_h)$, qui peut être significativement différente de T_{tr} .

L'étalement de la température, dont nous discuterons plus loin s'avère donc d'autant plus nécessaire que l'on désire étudier la transition à différentes vitesses de balayage .

c- Analyse de pureté. (1), [9]

L'analyse du thermogramme de fusion en balayage lent , à priori, permet d'accéder à la mesure de la pureté du produit . Le principe de la méthode utilisée s'appuie sur la mesure de la différence de température entre la fusion du corps pur T_f et celle T_m du composé comportant une impureté en proportion molaire x .

Nous n'avons pas utilisé ces méthodes de détermination de la pureté pour notre travail , car nos produits sont extrêmement volatils près de la fusion .

Le comportement des transitions solide-solide de composés comportant des impuretés , en AED , nécessiterait une étude complète tant expérimentale que théorique , que nous n'avons pas abordée jusqu'alors .

G. Autres thermogrammes (7)

Nous ne donnerons ici que les résultats essentiels concernant des cas particuliers de thermogrammes

1) Cas d'une transition du 1^{ier} ordre avec changement de capacité calorifique pendant la transition

On suppose que la capacité calorifique subit un changement de C_E à C'_E à la température T_{tr} de transition , au temps t_{tr} . La courbe (fig.II.7) donne les variations de ΔQ et $X(t)$ dans ce cas . La ligne de base subit un déplacement pendant la transition .

L'enthalpie de transition est déduite de la mesure des surfaces (bqp) et (qmh) par :

$$\Delta H_{tr} = S_1 (bqp) + S_2 (qmh) + \alpha (C'_E - C_E) Z'_E \quad (II-29)$$

généralement le dernier terme de (II-29) est négligeable devant ΔH_{tr} ;

on mesure alors ΔH_{tr} à $T_{tr} + \alpha Z'_E$

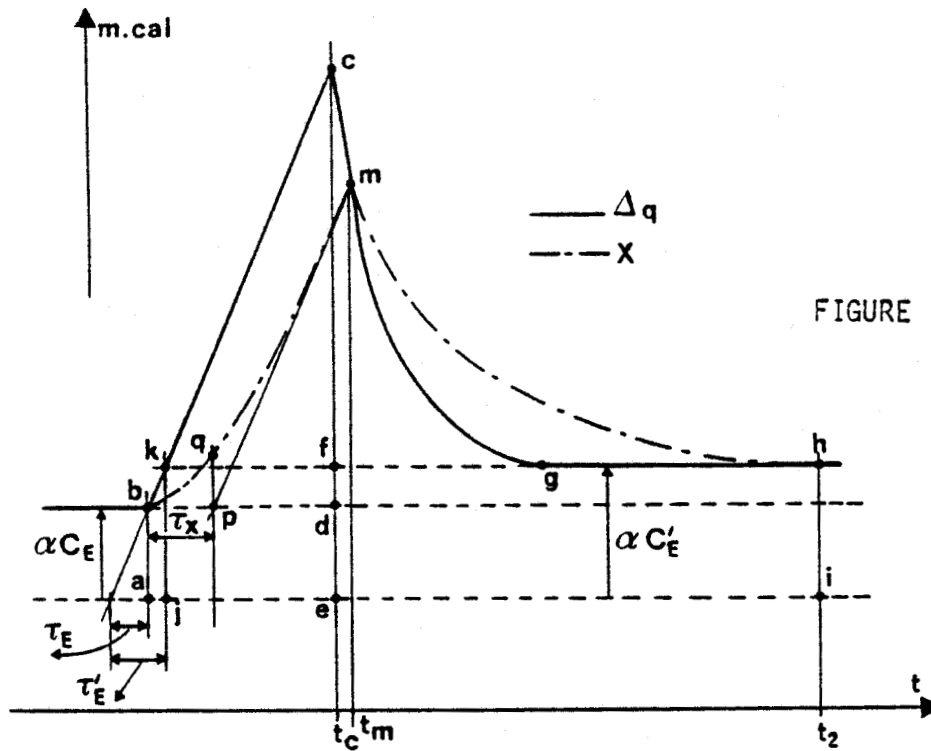


FIGURE I I - 7

2) cas d'une transition de 1^{ier} ordre présentant un retard

a- le phénomène

Lors d'une transition de phase, la substance peut rester dans une phase métastable, au delà de la température de transition T_{tr} . Ce phénomène est souvent rencontré dans le cas de transition gelée d'où le terme surrefroidi ("supercooled")

La transition ne démarre, (au temps t_i), que lorsqu'une quantité de chaleur égale ou supérieure à l'enthalpie de transition a été fournie à l'échantillon. La transition s'effectue alors très rapidement (par rapport aux réponses thermique et électronique). Ce cas correspond à un surrefroidissement total.

Lorsque ce phénomène n'est que partiel, l'échange de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre, avant le début de la transition est insuffisant pour son achèvement.

La température de l'échantillon retourne à T_{tr} et la transition se poursuit si la chaleur continue à être échangée avec l'échantillon. Le changement de phase est terminée au temps t .

b) Les Thermogrammes

Les figures II-8 et II-9 présentent les thermogrammes dans le cas d'un retard partiel (II-8) et total (II-9).

On montre que la mesure de l'aire du pic enthalpique (acde: figure II-8, ou abe : figure II-9) fournit encore l'enthalpie de transition

De plus ,la mesure de oa (figure II-8) donne accès au temps de retard: t_{ret}

$$t_{ret} = t_i - t_{tr} - \tau_x$$

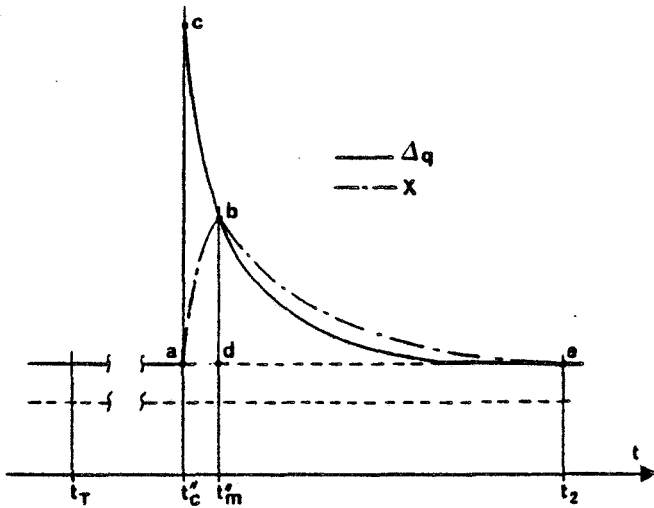


FIGURE II - 9

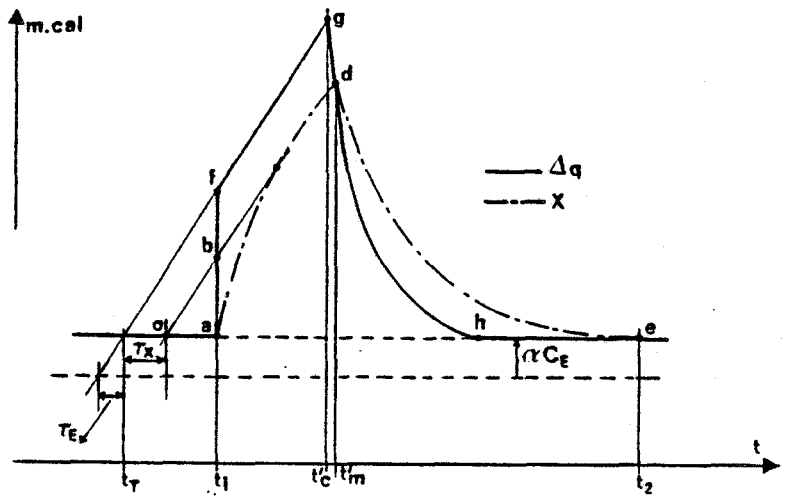


FIGURE II - 8

H. Conclusions

Le modèle proposé par FLYNN a le mérite de rendre compte de l'aspect des thermogrammes obtenus expérimentalement en tenant compte de la réponse électronique .

Il permet une meilleure interprétation et une calibration plus précise .

L'effet des constantes de temps thermiques et électronique est mis en évidence .

Certains phénomènes changent l'allure du thermogramme mais n'affectent pas la mesure de l'enthalpie de transition par celle de l'aire du thermogramme . Par contre , la mesure des températures et des changements de capacité calorifique (en particulier dans les transitions vitreuses) est délicate .

IV. CALIBRATIONS ET REGLAGES [10]

Toute mesure en AED , suppose un étalonnage de l'appareil en température et flux de chaleur .

La fusion de l'indium ($T_f=429.5K$, $\Delta H_f =6.80$ cal/g) est classiquement choisie pour calculer la constante d'étalonnage en énergie (mcal/cm²) et pour fixer une échelle des températures subambiantes. Pour le domaine de température s'étendant de 160K à 350K , nous avons choisi le 1-chloroadamantane ($C_{10}H_{15}Cl$; $T_t=246K$), le succinonitrile ($(CH_2-C=N)_2$; $T_t=233K$) et l'adamantane ($C_{10}H_{16}$; $T_T=208.6K$) dont les transitions solide-solide (du 1^{ier} ordre) sont de même nature que celles qui ont été étudiées .

A. Réglages

Avant toute expérience , il est nécessaire de vérifier que la ligne de base (thermogramme obtenu lorsque les deux calorimètres sont vides, ou contiennent deux capsules identiques) est, dans le domaine de températures étudié, rectiligne et ne présente pas de pente .

Les flux de chaleur sont mesurés en mcals/s , la déviation pleine échelle pouvant être réglée de 20mcals/s à 0.1mcals/s .

Les réglages , évidemment délicats pour les grandes sensibilités , consistent à corriger les déséquilibres de chauffage entre les deux calorimètres , (pente et courbure) .

La courbure résulte en général d'une différence de température .

B. Etalonnage en température

Les températures de transition des étalons , sont mesurées, par l'intersection de l'asymptote de la montée du pic avec la ligne de base , à différentes vitesses de refroidissement et de réchauffement de 0.3125K/min à 80K/min .

On mesure donc la différence ΔT , entre la température vraie et la température programmée T_C . La variation de ΔT , en fonction de $\alpha = (dT/dt)$, est effectivement linéaire : $T = C\alpha + D$. Notons que l'appareil peut être réglé de telle sorte que, pour une valeur de la vitesse de balayage, ΔT soit nulle.

Le coefficient C , déterminé à partir de mesures effectuées à 283K sur une capsule comportant une masse importante de 1-cyanoadamantane, avec balayage à l'hélium, correspond à une constante de temps de 13s. Elle est nettement plus importante que celle donnée par le constructeur (de l'ordre de 5s) et mesurée à partir de la fusion de l'indium avec balayage d'azote.

Lorsque la transition de premier ordre n'est pas isotherme, le pic de transition s'élargit et la température de transition doit être mesurée à l'aide d'un thermogramme obtenu avec un produit très pur et ne présentant pas ce phénomène (fig II-10).

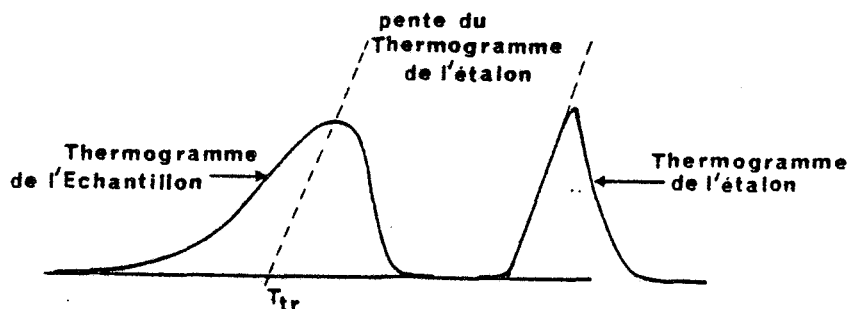


FIGURE II - 10

C. Etalonnage en enthalpie

1) Transitions de premier ordre

Les surfaces des pics ont été mesurées au planimètre avec une précision de l'ordre de 5%, et transformées en calories/gramme à partir de mesures effectuées sur la fusion de l'indium ($\Delta H_f = 6.80$ cal/g) et sur les transitions solide-solide de l'adamantane ($\Delta H_{tr} = 5.93$ cal/g) et du 1-chloroadamantane ($\Delta H_{tr} = 8.40$ cal/g).

Les constantes d'étalonnage, K , déduites de ces mesures sont peu différentes. Pour une sensibilité R_i affichée, K s'exprime par K_i :

$$K_i = \frac{\Delta H \cdot m \cdot v}{S_i \cdot R_i \cdot C} \quad [II - 30]$$

où ΔH : enthalpie de transition de l'étalon

m : masse d'étalon

v : vitesse de défilement

S_i : surface du pic en cm^2

R_i : sensibilité exprimée en mcal/s ($i_{\text{mcal/s}}$ pleine échelle)

C : sensibilité pleine échelle de l'enregistreur (en millivolt)

Si l'appareil est bien calibré, les constantes d'étalonnage, K_i , ne dépendent pas de la sensibilité et $K_i = K$. Il faudra donc vérifier que les produits $S_i R_i$ sont constants, en effectuant les mesures des surfaces aux différentes sensibilités utilisées.

Dans le cas contraire, on devra tenir compte des valeurs des K_i adaptées à chaque sensibilité.

Néanmoins, l'appareil possède un système ("ΔW" calibration), qui permet une calibration de chaque sensibilité pour amener tous les K_i à la même valeur, mais cette opération est délicate et longue.

Compte tenu des conditions expérimentales, on peut estimer la précision relative sur la mesure des enthalpies de transition, calculées à partir de [II-30], de 6% à 8%.

Il est important de noter que l'enthalpie calculée par [II-30] est indépendante de la vitesse (α) et du sens du balayage en température ainsi que de la nature de la transition.

2) Transition de second ordre

La variation de capacité calorifique ($\Delta C_p = C'_E - C_E$) lors d'une transition de second ordre peut être déduite directement de la mesure de la translation de la ligne de base

Une méthode de calibration utilisant le saphir permet une détermination plus précise de ΔC_p .

V. CONCLUSIONS

L'analyse enthalpique différentielle permet de déterminer la nature, de la plupart des transitions de phase et leurs principales caractéristiques thermodynamiques (température, enthalpie, ΔC_p). Des mesures précises nécessitent un certain nombre de réglages, étalonnages et de calibrations préalables. Les appareils récents DSC4 et DSC7 sont conçus pour réduire ces opérations au minimum et sont couplés à un système informatique, qui permet l'exploitation directe du thermogramme (par exemple : mesure de l'aire des pics par intégration). Les résultats de nos mesures en AED seront donnés au fur et à mesure dans le texte.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

Bibliographie du CHAPITRE II

- [1] J.L. McNAUGHTON and C.T. MORTIMER : IRS, Physical Chemistry , Series 2 (1975) , Volume 10 , Butterworths , London . Traduit de l'anglais par G. Garrabe
- [2] A.P. GRAY : "Analytical Calorimetry " , R.S. Poeter and J.F. Johnson , Eds , p 209 , Plenum Press, New York (1968)
- [3] W.P. BRENNAN : "Theory and Practice of Thermoanalytical Calorimetry " , Ph. D. Thesis , Princeton U. (1970)
- [4] J.H. FLYNN : "An Analytical Evaluation of Differential Scanning Calorimetry DSC " , " Status of Thermal Analysis " , O. Menis , Ed , NBS Special Publ = 338 , p119 (1970)
- [5] J.H. FLYNN : " Thermal Analysis (3 ICTA) " , Vol. 1 , p 127 , H.G. Wiedemann, Ed. Birkhauser Verlag , Basel und Stuttgart (1972)
- [6] R.N. GOLDBERG and E.J. PROSEN : Thermchimica Acta , 6 , 1 , (1973)
- [7] J.H. FLYNN : Analytical Calorimetry , R.S. Porter and J.F. Johnson , Eds , Vol 3 , p 17 , Plenum Press , New York (1975)
- [8] J.H. FLYNN : Thermochemica Acta , 8 , 69-81 , (1974)
- [9] A.P. GRAY : Thermal Analysis Application Study N°3, The Perkin Elmer Corp. ; Norwalk , Conn. , (1973)
- [10] Notice d'utilisation de l'appareil DSC2 de Perkin Elmer

CHAPITRE III

CRISTALLISATION - DIFFRACTION DES RAYONS X

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

I -- CRISTALLISATION ADAPTEE AUX MESURES DE DIFFRACTION X

- A) Les méthodes classiques de cristallisation
- B) Cristallisation des phases hautes et basses températures
 - 1) Cas des phases basses températures
 - 2) Cristallisation de la phase plastique à basse température
 - a) cas de l'éthane
 - b) hexaméthyléthane et difluorotétrachloroéthane
 - 3) Cristallisation des phases plastiques à haute température
- C) Conclusions

II -- LA DIFFRACTION DES RAYONS X

- A) Le diffractomètre Philips PW 1100
- B) Détermination des caractéristiques de la maille cristalline
 - 1) Recherche des pics de diffraction
 - 2) Qualité des cristaux, macles
 - 3) Symétrie du réseau, réseau de Bravais, groupe spatial
- C) Mesure des intensités intégrées
- D) Corrections appliquées à l'intensité intégrée
- E) Conclusions

III -- LE SYSTEME CRYOGENIQUE

CHAPITRE III

L'analyse structurale des composés étudiés a été effectuée par Diffraction des Rayons X sur le diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 du Laboratoire.

Nous discuterons les difficultés expérimentales rencontrées lors de la fabrication des mono cristaux dans les différentes phases étudiées et énoncerons les solutions retenues. Nous présenterons les étapes nécessaires au contrôle de la qualité du cristal ainsi qu'à l'obtention et au traitement de "bonnes" données de diffraction X.

I -- CRISTALLISATION ADAPTEE AUX MESURES DE DIFFRACTION X.

Des mesures fiables et complètes de Diffraction X doivent être effectuées sur des germes monocristallins. Pour des cristaux organiques, le volume du monocristal doit être de l'ordre de 1 à $3 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ pour que le pouvoir diffractant soit suffisant et que l'absorption et l'extinction ne jouent pas un rôle prépondérant; ainsi, une correction éventuelle sera facile et fiable.

Trois méthodes classiques de cristallisation ont été adaptées pour l'étude des différentes phases cristallines. Notre propos ne sera pas de traiter le délicat problème de la cristallogénèse, mais de présenter des solutions expérimentales à la croissance de monocristaux à haute et basse température, souvent "in situ".

A) Les méthodes classiques de cristallisation [1], [2]

Nous citerons pour mémoire, la croissance en solution, la méthode de Brigdmann (croissance à partir de la fusion), la sublimation (croissance à partir de la phase vapeur).

Dans la plupart des composés que nous avons étudiés, les transitions de phases désordre \longleftrightarrow ordre sont très fortement du 1^{er} ordre. L'abaissement ou l'élévation de température d'un cristal "fabriqué" à la température ambiante conduit à sa détérioration : l'étude en diffraction X sur monocristal devient impossible.

L'étude de ces phases hautes et basses températures a donc nécessité l'adaptation de ces méthodes classiques de cristallisation à chaque type de composés (§ B).

Dans les autres cas, nous avons généralement utilisé la méthode de croissance en solution, en recherchant les meilleures conditions (nature du solvant, température de cristallisation, solubilité). L'aide compétente en ce domaine,

de M. MULLER, nous a été précieuse. Qu'il soit assuré de notre gratitude.

Pour les Adamantanes substitués, la solubilité dans le méthanol et l'éthanol utilisés comme solvants est de l'ordre de 8 g / 100 g.

Ces composés sont extrêmement peu hygroscopiques, et les cristaux peuvent être conservés dans l'eau pour éviter la sublimation.

Les phases plastiques de ADM, FADM, ClADM, CNADM, des mélanges 1CNADM et 1 ClADM, et les phases semi ordonnées de BrADM et IADM ont ainsi pu être cristallisées.

B) Cristallisation des phases hautes et basses températures

1) Cas des phases basses températures (CNADM, BrADM, ClADM)

a) cristallisation

La cristallisation des phases basses températures, en général ordonnées, ou semi ordonnées, a été obtenue à partir d'une solution saturée dans le méthanol, soit par évaporation lente dans un congélateur ($T \approx 253^\circ\text{K}$) pour BrADM ($T_c = 279^\circ\text{K}$) et CNADM ($T_c = 283^\circ\text{K}$), soit par abaissement de température pour ClADM ($T_c = 246^\circ\text{K}$). Dans ce dernier cas, le montage classique [1], a été adapté par M. MULLER [3].

Le liquide frigorifique est du méthanol, dont la température de solidification (179.2°K) est largement plus basse que celle de l'expérience. La température du liquide est maintenue constante à l'aide d'un appareil de type KT 60 HAAKE.

Une solution sous saturée de ClADM dans le méthanol est préparée à température ambiante (8g/100g). Après saturation de la solution à $T = 235^\circ\text{K}$, la température est ensuite diminuée de 0.1 à 0.2° par jour, de telle sorte que la cristallisation ne soit pas trop rapide (formation d'aiguilles dans le cas contraire).

La récupération des cristaux, la sélection (sur des critères d'habitus et de volume) d'un cristal, s'effectue directement dans le congélateur ou dans une enceinte régulée à basse température (de l'ordre de 223°K) dans laquelle le "pot" de cristallisation est transféré très rapidement.

b) enceinte

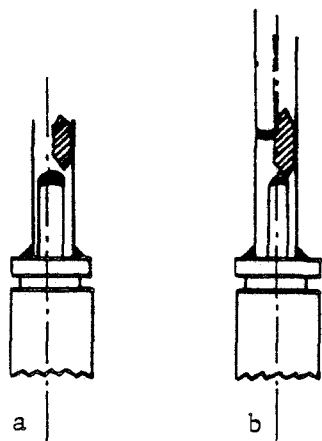
Ce caisson a été conçu pour permettre une manipulation facile des cristaux, pour une bonne stabilité de la température, et pour un transport aisé du cristal sur le diffractomètre.

Le caisson (Fig. III - 1), a été construit en bois et isolé thermiquement. Le refroidissement du caisson est assuré par une circulation de méthanol refroidi à l'aide de l'appareil KT 60 HAAKE, dans un long serpentín de tubes de cuivre sur lequel est fixée une plaque d'aluminium où s'effectuera la récupération des cristaux.

La température dans le caisson et à proximité de l'échantillon est

contrôlée en permanence à l'aide de deux thermocouples reliés à un pont de mesure. La température est stable à $\pm 2^\circ\text{C}$. L'observation des cristaux s'effectue à travers un hublot en plexiglass, à l'aide d'une loupe bino-culaire Wild de grossissement suffisant.

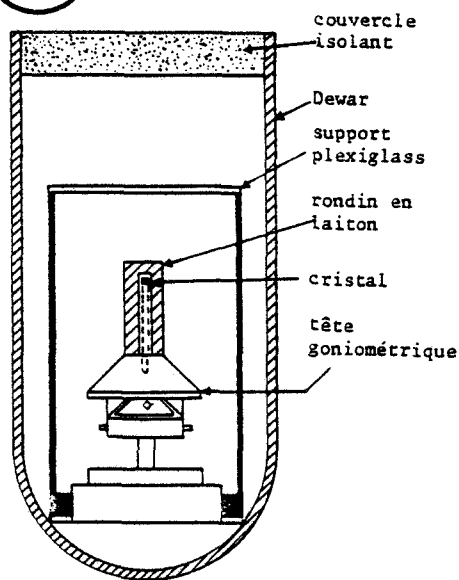
c) préparation du cristal pour le passage au diffractomètre



Fixation du cristal



Figure III - 2



Protection du cristal pendant son transport

Figure III - 3

Enceinte pour sélection des cristaux à basse température

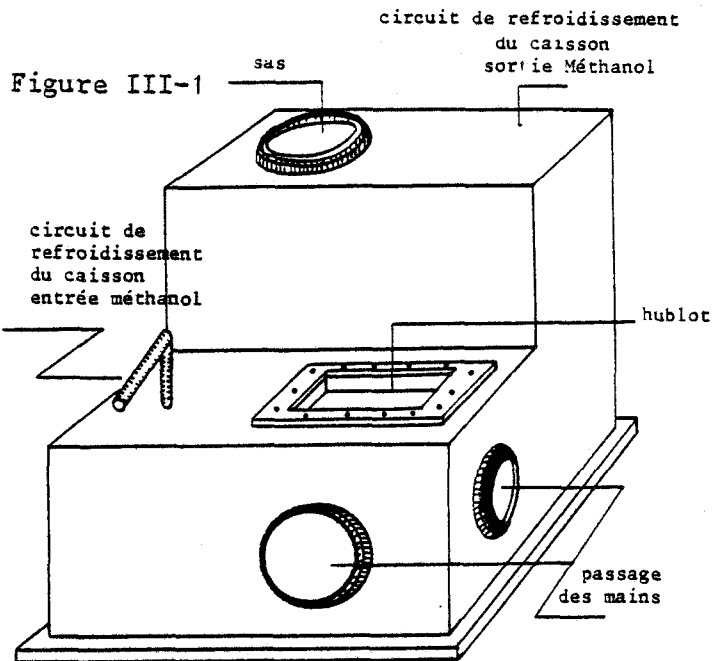


Figure III-1

Le cristal est choisi selon les critères déjà évoqués.

Les procédures classiques de mise en place du cristal, sur une baguette ou un verre de Lindemann, par collage, sont impossibles. On ne connaît pas de colle utilisable et efficace aux températures désirées ($T < -40^\circ\text{C}$, dans le cas du ClADM). Il faut alors se résoudre à utiliser un blocage mécanique du cristal, réalisé soit dans l'enceinte, soit directement sur le diffractomètre (cas du ClADM) à l'aide de capillaires de diamètres 0.5 et 0.3 mm.

Dans un premier temps, le cristal est introduit dans un capillaire (Figure III - 2 a).

Pour son transport du caisson au diffractomètre automatique, il est protégé thermiquement par un rondin en laiton, un support en plexiglass, et un vase Dewar, l'ensemble ayant séjourné longtemps dans le caisson à basse température (Figure III - 3). Eventuellement, le fond du vase Dewar est garni de neige carbonique.

Remarque: Les opérations à effectuer dans le caisson sont évidemment délicates mais on peut espérer pouvoir étudier une phase cristalline à une température de -50°C . La température assurée dans le caisson, de

l'ordre de - 60 à - 65°C, pose des problèmes de durée de maintien des mains dans le caisson.

La tête goniométrique est placée sur le diffractomètre en position horizontale ($\chi = 90^\circ$) de telle façon que le cylindre de laiton puisse être retiré aisément. Le maintien du cristal à basse température est assuré par un jet d'azote gazeux froid, vertical, passant par le centre du goniomètre. Le système cryogénique correspondant sera décrit au paragraphe III.

Vient ensuite l'opération très délicate de blocage du cristal à l'aide d'une baguette de verre de bon diamètre en s'aidant de la lunette visant le centre du goniomètre (Figure III - 2 b).

Une deuxième méthode consiste à introduire, (à l'intérieur du caisson), dans le capillaire une petite quantité d'huile ou de graisse qui ne fige qu'à une température plus basse que celle du caisson. De tels produits existent dans le commerce. Le cristal est alors introduit et son blocage s'effectue naturellement par emprisonnement dans l'huile portée à plus basse température sur le diffractomètre.

Cette technique présente néanmoins quelques inconvénients:

- choix de l'huile qui ne doit pas dégrader le cristal
- cristal difficilement observable, d'où un centrage laborieux
- diffusion parasite importante des rayons X par l'huile

2) Cristallisation de la phase plastique à basse température "in situ"

Beaucoup de composés présentent des phases plastiques à basse température, qui ne prêtent pas à une cristallisation par évaporation. On "fabrique" alors le cristal in situ (c-à-d directement sur le diffractomètre), à partir de la fusion ou par sublimation. Les traitements thermiques sont assurés par un jet d'azote gazeux froid (appareil Leybold). L'intérêt majeur de ces méthodes in situ réside dans la possibilité qu'a l'expérimentateur de contrôler la qualité du cristal pendant sa croissance. Dans tous les cas, un capillaire de quartz non poreux de diamètre 0.3 mm est rempli du composé sous vide.

a) cas de l'Ethane: C_2H_6 [6]

La cristallisation de C_2H_6 dans sa phase plastique est difficile car son domaine d'existence est très limité ($89.82^\circ K < T < 90.27^\circ K$) (Chap. I, [11]).

La procédure utilisée par M. MULLER pour obtenir un monocristal dans la phase plastique a déjà été décrite: [3], [5].

Elle consiste à obtenir un très petit germe à une température très proche de la fusion et à contrôler la croissance du cristal pendant la descente lente (par pas de $0.05^\circ K$), en suivant une ou plusieurs raies de diffraction.

b) adaptation de la méthode de Bridgman : HMDS

M. MULLER [3] propose une méthode de cristallisation intéressante

de type fusion - solidification (Bridgman), dans laquelle le gradient de température est assuré par les flux froid et chaud (servant au dégivrage), de la canne de transfert d'azote gazeux. Le capillaire contenant l'échantillon est translaté horizontalement dans ce gradient.

L'observation de l'interface solide - liquide permet de juger de la qualité de la cristallisation.

Grâce à cette méthode, M. MULLER a obtenu de bons monocristaux de Méthylamine ($\text{CH}_3 \text{NH}_2$; $T_f = 179.5 \text{ K}$) et de Diméthylacétylène ($(\text{C} - \text{CH}_3)_2$; $T_f = 241 \text{ K}$). Les structures de ces deux composés ont alors pu être réaffinées dans de bonnes conditions [3], [10] .

Pour notre part, nous avons utilisé cette technique pour l'Hexaméthylsilane (HMS) dont les températures de fusion et de transition solide - solide sont favorables ($T_f = 287.7 \text{ K}$; $T_c = 221.7 \text{ K}$).

c) cas de l'Hexaméthyléthane et du Difluorotétrachloroéthane

La cristallisation de HME dans sa phase plastique, par la méthode précédente est impossible puisque la température de fusion ($T_f = 373.8 \text{ K}$) ne peut être atteinte avec le système à flux d'azote gazeux. Une sublimation lente, in situ a permis d'obtenir un bon cristal (Figure III - 4)

Grâce aux différentes rotations du goniomètre (θ, χ, φ), on positionne le capillaire de telle façon que les parties haute (effilée) et basse soient baignées respectivement par les flux froid et chaud de la canne de transfert (282 K et 290 K dans le cas d'HME).

Le produit se sublime alors lentement au point froid (dans le cas d'HME, 4 à 12 heures). Le cristal obtenu est de relativement bonne qualité et a pu être amélioré de la façon suivante.

Le capillaire est replacé parallèlement au flux froid et mis en rotation lente autour de son axe (voir description du diffractomètre, Chap.IV)

On constate que, au bout de quelques heures, la mosaïcité du cristal décroît fortement, celui-ci tendant à devenir parfaitement monocristallin.

L'existence d'un léger gradient de température entre les parties basse et haute du capillaire (plus froide) est probablement à l'origine de ce résultat.

Il favoriserait la self diffusion moléculaire mise en évidence par les expériences de RMN, [7], [8]. On peut donc espérer tirer parti de ce phénomène dans les phases à désordre orientationnel, en augmentant la température (si besoin est) lorsque l'appareillage le permet. $(\text{C}(\text{FCl}_2)_3)_2$ a été cristallisé par cette méthode.

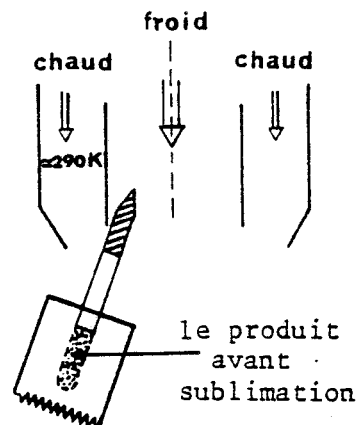


Figure III - 4

Remarque: Lors d'un abaissement de température trop rapide, le cristal peut subir des dommages du fait de son "collage" sur le verre de Lindemann, comme dans le cas de $(C(FCl_2)_2)_2$.

3) Cristallisation des phases plastiques à haute température in situ (Bromoadamantane, mélanges).

Dans le cas des phases plastiques qui cristallisent à des températures supérieures à la température ambiante, la technique du jet gazeux (chaud dans ce cas), doit être abandonnée.

En effet, les composés que nous étudions ont une tension de vapeur importante et se subliment vers la partie basse du capillaire, plus froide que la partie haute dans cette technique.

En collaboration avec M. MULLER, nous avons mis au point un mini four qui répond aux exigences suivantes (Figure III - 5) :

- adaptabilité sur le diffractomètre, avec encombrement minimum.
- possibilité d'obtenir des températures assez élevées pour éventuellement atteindre la fusion du produit.
- stabilité la meilleure possible de la température, au niveau du cristal.

Les méthodes par fusion et sublimation peuvent être alors utilisées en mettant à profit le phénomène de self-diffusion à haute température.

* Un cristal de BrADM ($T_f = 397 K$, $T_c = 310.5 K$) de qualité moyenne a ainsi pu être obtenu par fusion. Après la fusion du produit, on observe le début de cristallisation lors d'un abaissement lent de la température. Le composé est alors soumis à plusieurs cycles fusion-solidification. Enfin, la cristallisation est contrôlée par l'observation de l'interface liquide-solide lors de l'abaissement très lent de la température.

* L'étude des mélanges CNADM + ADM et CNADM + ClADM a été menée en collaboration avec C. GORS et D. MAGNIER.

Avant d'effectuer la cristallisation in situ, le mélange de composition connue, est rendu homogène en effectuant des cycles fusion-solidification, en tube scellé sous vide, dans un bain d'huile. Le mélange est homogène lorsque tout le mélange fond à la même température. La figure III - 6 montre l'évolution des températures de fusion en fonction du nombre de cycles pour un mélange $CNADM_{0.4} + ClADM_{0.6}$.

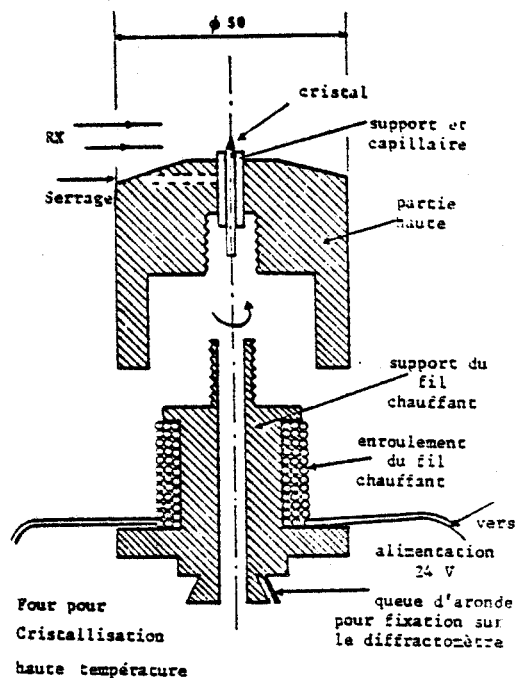


Figure III - 5

La méthode par sublimation in situ a été récemment utilisée avec succès pour un mélange CNADM + ADM.

L'intérêt majeur de cette technique tient dans la connaissance pratiquement exacte de la composition du mélange.

La méthode par évaporation lente, par ailleurs beaucoup plus simple et possible pour les mélanges cités plus haut, devra être progressivement abandonnée. En effet, seule la détermination précise du di-

agramme ternaire du mélange avec le solvant, permettrait d'avoir accès à la proportion exacte des deux composés après cristallisation. La chromatographie donne cette proportion avec un écart non négligeable. La RMN donne des résultats plus précis.

L'utilisation du four pose néanmoins quelques problèmes et impose certaines restrictions à l'expérience de diffraction.

- La température au niveau du cristal, n'est pas mesurable. Elle dépend fortement de sa position (gradient vertical important) et de l'orientation de la tête goniométrique dans le cercle d'Euler ("effet de cheminée"). La mesure de la température en l'absence de cristal, à l'aide d'un thermocouple introduit dans le verre de Lindemann ne donne qu'une valeur approchée.

- Le chauffage à haute température du four introduit des contraintes qui amènent un jeu important dans les translations d'où des dérèglages fréquents.

Pour une étude à température ambiante ou à basse température, on préfère, après cristallisation, sortir le cristal de son support et le replacer sur une tête goniométrique classique.

A haute température, dans le but de limiter les deux effets cités plus haut, le four a été construit avec un diamètre important (50 mm) et le cristal est positionné très près du four. De ce fait, le four ne peut prendre toutes les orientations par rapport au faisceau incident de rayons X, et on perd la possibilité de mesurer un grand nombre de faisceaux diffractés. Dans le cas des phases plastiques, toujours de haute symétrie (cubique), on peut néanmoins toujours trouver une raie équivalente pour laquelle l'orientation du four soit favorable.

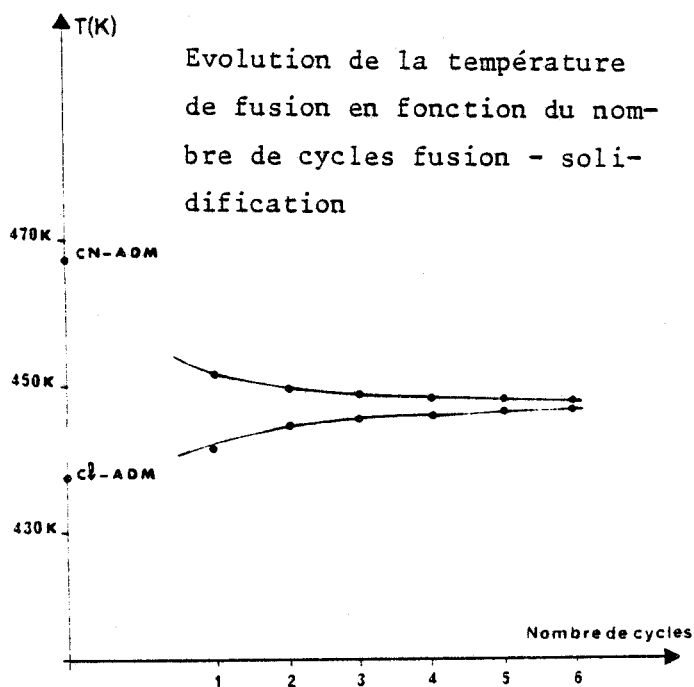


Figure III - 6

4) Cas particulier: phase basse température de l'Adamantane

L'Adamantane ($C_{10}H_{16}$) présente une transition de phase ordre-désordre à $T_c = 208.6$ K (Chap. I [14]). Il n'est donc pas envisageable d'effectuer sa cristallisation directement dans la phase ordonnée, en utilisant une méthode par évaporation lente. Les travaux effectués sur cette phase [9], montrent que le passage de la transition par abaissement de température conduit à casser le cristal et à une détermination assez imprécise de la structure.

Nous avons constaté également à maintes reprises que le monocristal, en phase plastique, placé dans le flux froid avec une orientation quelconque, se détériore fortement à la transition.

Par contre, nous avons obtenu un cristal en phase ordonnée de qualité acceptable en appliquant la méthode suivante: le cristal plastique est orienté de telle sorte que l'un de ses axes d'ordre 4 soit parallèle au flux gazeux froid. La température est abaissée lentement jusqu'à 209 K et laissée constante pendant deux heures. L'échantillon est alors refroidi très lentement jusqu'à 200 K (1 h).

L'analyse de la structure (voir 4^{ème} partie) ainsi que l'existence d'un léger gradient vertical de température permettent d'expliquer le succès de cette méthode.

C) Conclusions

L'adaptation des méthodes classiques de cristallisation pour l'étude des phases hautes et basses températures, permet d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour leur étude en diffraction des rayons X. En particulier, la cristallisation in situ à l'aide du caisson ou du four, permet l'étude de composés présentant des transitions de phase du 1^{er} ordre. Néanmoins, il n'est actuellement pas envisageable de cristalliser un composé à une température inférieure à -55°C (cas du Fluoroadamantane) ou supérieure à 300°C .

II -- LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous décrivons rapidement le diffractomètre Philips PW 1100, sur lequel nous avons effectué toutes les expériences de diffraction X. Puis on montrera dans quelles conditions la qualité du cristal peut être testée. Enfin, on décrira la méthode d'obtention de "bonnes" données de diffraction X, nécessaires à l'analyse de la structure des différentes phases cristallines étudiées.

A) Le diffractomètre Philips PW 1100 [11], [12] (Figure III - 7)

-Le tube à rayons X, à anticathode de cuivre ou de molybdène, est alimenté par un générateur dont la puissance est généralement de 1500 W (50 kV, 30 mA). Le faisceau incident est monochromaté par réflexion sur une lame au graphite et collimaté ($\phi = 0.3, 0.5$ ou 0.8 mm). $\lambda_{Cu,K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$; $\lambda_{Mo,K\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$.

Le diffractomètre Philips PW 1100

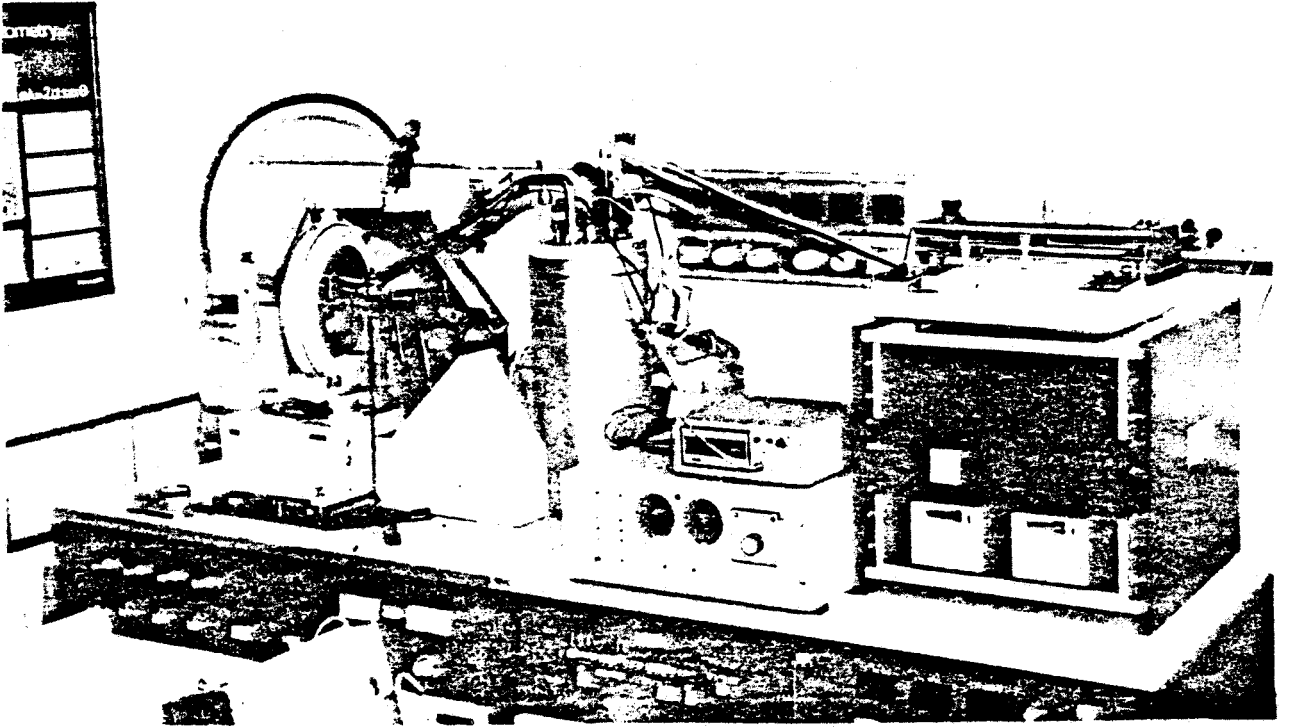
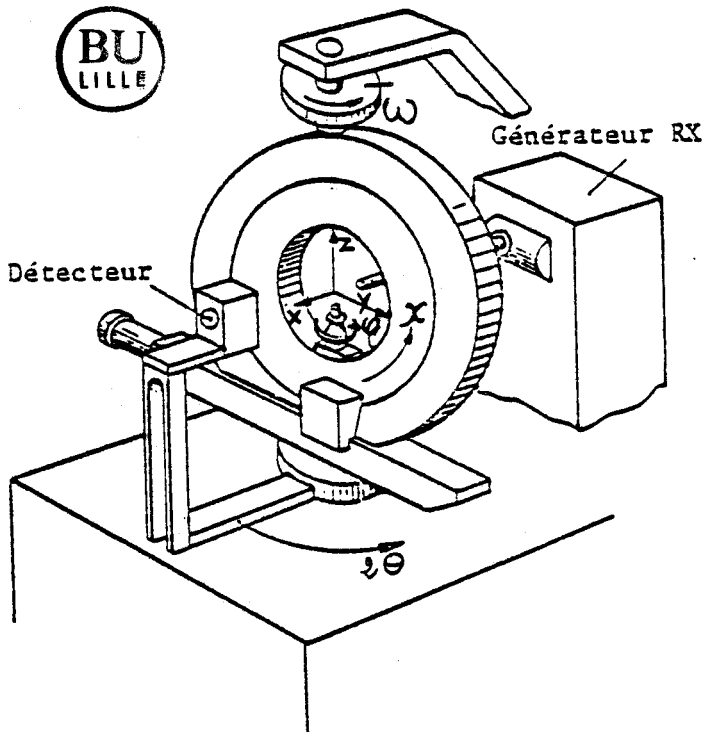


Figure III - 7 d'après [13]



Les rotations ω , χ , ϕ

Figure III - 8

Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement par le faisceau X.

-Les faisceaux diffractés sont détectés par un compteur à scintillations tournant autour d'un axe vertical. Deux fentes, placées avant ce détecteur, permettent de limiter l'ouverture angulaire verticale (de 0.3° à 1.5°) et horizontale (de 0.5° à 6°). Les diffusions parasites sont ainsi éliminées.

-Le cristal est réglé au centre d'un goniomètre à 4 cercles à l'aide d'une lunette pourvue d'un micromètre (1 graduation = $15 \mu\text{m}$ du cristal). Les 3 rotations (Figure III - 8), permettent d'amener le cristal dans n'importe quelle orientation par rapport au faisceau direct ($-49^\circ < \omega < 69^\circ$, $-180^\circ < \chi < +180^\circ$, $0 < \varphi < 360^\circ$, dans des conditions normales d'utilisation).

Le positionnement du détecteur est effectué à l'aide d'une 4^{ème} rotation : ($-133^\circ < 2\theta < 161^\circ$).

-Un ordinateur de faible capacité (8K) met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations, pour accumuler des données, sur bandes magnétiques ou sur disquettes, et les traiter.

B) Détermination des caractéristiques de la maille cristalline

1) Recherche de pics de diffraction

Une exploration rapide et systématique d'une portion de l'espace défini par des limites angulaires sur ω , χ , et φ est effectuée.

Généralement, 25 raies sont ainsi collectées et le calculateur construit la maille réciproque primitive à partir des distances les plus courtes entre les 25 pics.

Si le cristal est de bonne qualité et s'il ne présente pas de macle, l'indexation aboutit à des indices de Miller entiers (à quelques centièmes près). L'ordinateur est alors capable de calculer l'orientation du cristal (ω , χ , φ) pour qu'un plan réticulaire quelconque (hkl) soit en position de réflexion, et d'affiner ces 3 angles par centrage des raies.

2) Qualité des cristaux, macles

L'examen des cristaux à l'œil, à la lunette binoculaire, au microscope polarisant, permettent d'éliminer ceux qui présentent de gros défauts.

La diffraction des rayons X permet une analyse autrement plus fine.

Les paramètres de maille des cristaux que nous étudions sont de l'ordre de 10 \AA . Les faisceaux diffractés ont, le plus souvent, des directions éloignées.

-On peut donc rejeter, dès la recherche des pics, un cristal très polycristallin car on enregistre dans ce cas, beaucoup de raies souvent faibles et très proches.

-Dans le cas où le cristal est constitué de deux ou plusieurs individus d'orientations différentes, on peut parfois "sélectionner" le plus gros d'entr'eux en recherchant les matrices caractéristiques des orientations de chacun d'eux.

-Une expérience sur un cristal maclé peut être également effectuée. La symétrie

liant le cristal et sa macle peut être déduite de leurs orientations. Par contre, l'élimination ou la correction des raies pour lesquelles il y a superposition sont plus délicates que dans le cas précédent.

-Lorsque le cristal est fortement mosaïque, les raies de diffraction sont larges. Pour un bon cristal, la largeur à mi hauteur des raies est comprise entre 0.12° et 0.18° .

Une étude très critique des paramètres (largeur de balayage et fentes compteur), permet parfois, malgré la mauvaise qualité du cristal, d'obtenir les données de la diffraction dans des conditions acceptables.

Il faut en effet, trouver les conditions optimales pour que toutes les raies soient enregistrées de façon cohérente (correspondant au même volume du cristal).

Les raies du BrADM en phase plastique, obtenu in situ à haute température, présentaient ce type d'anomalie (largeurs à mi hauteur : 0.40° , plusieurs pics). Le choix des conditions d'enregistrement était ici compliqué par l'angle mort produit par le four et qui interdisait la mesure de raies dans un domaine d'angle χ important. Une collection de données a néanmoins pu être effectuée et a permis la détermination de la structure et son affinement avec un facteur de mérite acceptable.

Remarque: Dans toutes nos expériences de diffraction X, la qualité des cristaux a été testée en examinant le profil de plusieurs raies et en comparant leurs intensités à des raies équivalentes.

3) Symétrie du réseau, réseau de Bravais, groupe spatial

* La détermination des paramètres de maille est obtenue par l'affinement de la matrice d'orientation.

Remarque: Le choix des 25 raies incluses dans cet affinement est important. On observe de légères différences sur les paramètres affinés en fonction des intensités ou du domaine angulaire choisi: par exemple $\Delta a/a = 1 \times 10^{-3}$ dans les phases plastiques. Dans ce cas, le choix d'un ensemble identique de raies pour tous les composés a permis d'assurer une cohérence relative entre toutes les mesures.

* Le réseau cristallin est déterminé à partir de l'examen des paramètres cristallins et des intensités des raies de Bragg équivalentes.

Notons que dans le cas des phases plastiques cubiques, une étude systématique de ces raies équivalentes permet de déterminer si le réseau contient des axes d'ordre 4 (dans ce cas, $I_{(hkl)} = I_{(\bar{k}hl)}$).

Les extinctions systématiques fournissent le réseau de Bravais, mais le groupe spatial ne sera finalement déterminé qu'après l'affinement de la structure.

C) Mesure des intensités intégrées

Les différents paramètres de la collection de données sont fixés a-

près les tests de qualité et en fonction du nombre et de l'intensité des raies à mesurer : ouverture des fentes [DET] , domaine angulaire du balayage en ω [SWD] , vitesse du balayage [SPE] et portion de l'espace réciproque analysé.

L'enregistrement de l'intensité totale I_t , a toujours été effectué par la procédure classique du balayage continu $\omega - 2\theta$ (pendant un temps t). Les bruits de fond à droite et à gauche de la raie (I_{BF1} , I_{BF2}), sont alors mesurés pendant un temps $t / 2$ en maintenant le compteur fixe.

L'intensité intégrée I_m de la raie de diffraction et sa variance due au comptage (σ_c^2) sont calculées simplement par:

$$I_m = I_t - I_{BF1} - I_{BF2} \quad \text{et} \quad \sigma_c^2(I) = I_{tot} + I_{BF1} + I_{BF2} \quad [\text{III} - 1]$$

D) Corrections appliquées à l'intensité intégrée [13]

1) Nous citerons pour mémoire les corrections de temps mort et d'inhomogénéité du faisceau incident [13] . Elles sont généralement faibles et ne sont appliquées que pour la détermination très précise de la densité électronique.

2) Pendant la collection de données, 3 raies de référence sont régulièrement enregistrées (toutes les 1/2 heures). Elles permettent une remise à l'échelle de l'ensemble des intensités mesurées pour tenir compte par exemple du vieillissement du tube à rayons X ou de la sublimation du cristal.

Les corrections d'absorption ont été appliquées dans le cas du BrADM et de l'IADM. La méthode analytique [15] , consomme beaucoup de temps de calcul et nous lui avons généralement préféré la technique numérique par une intégration de Gauss [16] , [17] .

3) L'extinction primaire et secondaire

Lorsque l'on néglige les perturbations que subit le faisceau à cause de la diffusion multiple, on sait facilement relier l'intensité intégrée d'une raie de diffraction à la structure du cristal (Chap. IV), à l'aide d'une théorie dite cinématique. On admet alors que, dans le processus de diffraction, seules les ondes diffusées interfèrent. Cette approximation est bien vérifiée lorsque le cristal est très petit ou constitué de très petits domaines parfaits mais désorientés ("cristal idéalement imparfait").

Dans le cas contraire, d'une mosaïcité faible (cristal semi parfait), il faut tenir compte du couplage entre les ondes incidentes et diffusées.

Le faisceau diffracté subit alors des phénomènes d'extinction primaire et secondaire. L'intensité intégrée mesurée doit être corrigée de ces effets pour pouvoir la comparer à l'intensité calculée dans le cadre de la théorie cinématique.

Nous ne reviendrons pas sur les aspects théoriques de ces phénomènes et renverrons le lecteur au travail et à la recherche bibliographique de L. DEVOS

[13]. On montre que les raies intenses et de bas indices sont particulièrement affectées par les extinctions primaire et secondaire. Nous ne présenterons ici qu'une étude expérimentale de mise en évidence des conséquences de ces extinctions sur l'intensité intégrée mesurée, et les solutions adoptées pour les minimiser.

a) cas des phases semi ordonnées

Seules quelques raies peuvent être réduites par l'extinction. Ceci n'empêche pas la résolution de la structure. L'examen critique des raies suspectes, et leur élimination (de l'ordre de 5 à 10 pour 1000), en cours d'affinement ne perturbe que très peu les résultats finaux.

b) cas des phases plastiques

Les cristaux en phase plastique sont souvent peu mosaïque, particulièrement lorsqu'ils sont obtenus en solution par évaporation lente. Dans ce type de phases, le nombre de raies indépendantes observées est faible (de 10 à 80) et celles de bas indices comportent une grande partie de l'intensité totale diffractée par le cristal (90% dans le cas du CNADM pour les raies (200), (111), (400) et (311)).

---- exemple: le CNADM

Trois cristaux de même habitus provenant du même "pot" de cristallisation ont été sélectionnés en fonction de leur volume: $v_1 \simeq 8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, $v_2 \simeq 24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, $v_3 \simeq 42 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. On admettra que leurs mosaïcités sont comparables

= mise en évidence de la mosaïcité du cristal

Les intensités intégrées des raies (111) et (311) ont été mesurées pour les 3 cristaux. Le tableau suivant donne les résultats pour le plus volumineux d'entr'eux. La raie (111) est mesurée avec un filtre et son intensité est réellement 30 fois plus forte que celle de la raie (311)

h	k	l	I_m	h	k	l	I_m
1	1	1	384700	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	389500
$\bar{1}$	1	1	293500	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	292500
1	$\bar{1}$	1	381500	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	400000
1	1	$\bar{1}$	316500	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	311500
3	1	1	158415	1	3	1	150649
3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	142100	1	1	3	156370

Le rapport P_1 de la déviation standard à la valeur moyenne d'un ensemble de raies équivalentes mesure la dispersion des mesures. Celle-ci ne peut être attribuée à un phénomène d'absorption pur ($\mu_1 = 0.73 \text{ cm}^{-1}$). On trouve $P_{1(111)} = 0.13$ et $P_{1(311)} = 0.04$.

Pour chaque raie mesurée, l'orientation du cristal est différente

et l'extinction varie en fonction du trajet suivi. La raie (111) de bas indices et très intense, est très fortement affectée.

Par contre, pour le cristal 1 de plus petit volume, les effets de l'extinction sur les raies équivalentes sont beaucoup moins importants. On trouve $P_{1(111)} = 0.012$.

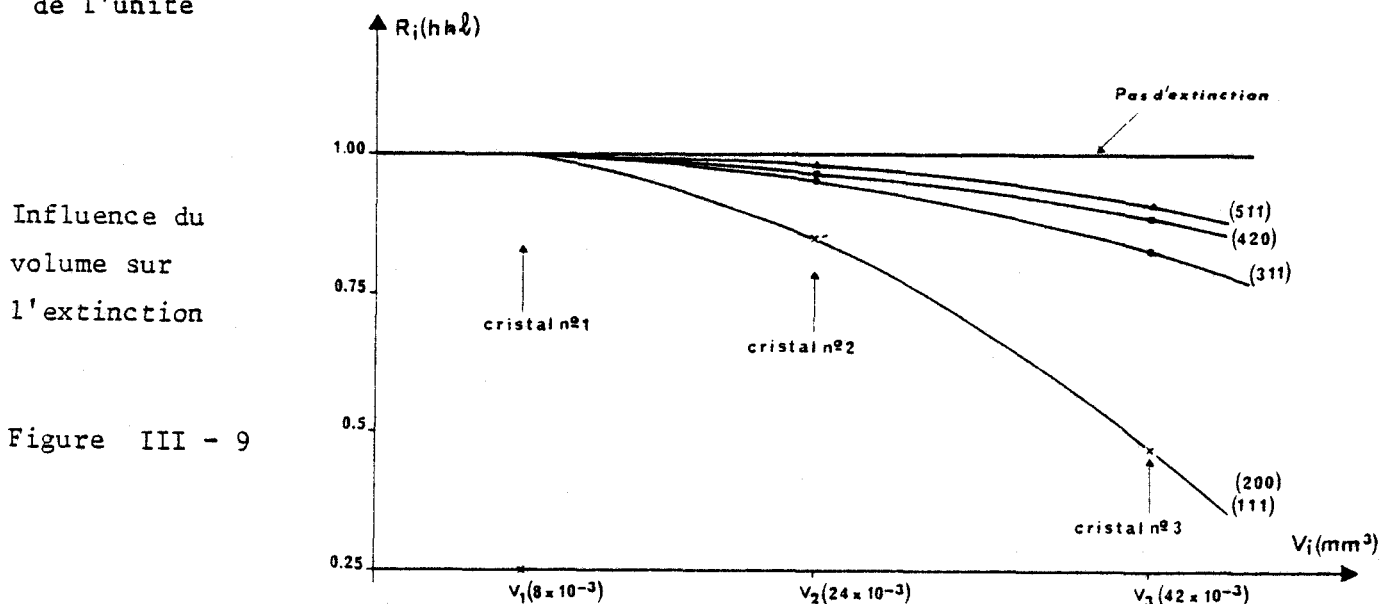
• comparaison des intensités intégrées pour les 3 cristaux

Les intensités intégrées des raies (111), (200), (311), (420) et (511) ont été enregistrées pour les 3 cristaux.

Pour montrer l'influence de l'extinction sur des cristaux de gros volume, nous avons pris cette hypothèse simplificatrice : les intensités mesurées pour le petit cristal n'étaient pas réduites par ce phénomène. Nous avons calculé les rapports $R_{i,1}$ des intensités (ramenées au volume unité) des cristaux 2 et 3 à celle du cristal 1.

$$R_{i,1} = \frac{I_i(hkl)}{v_i} \times \frac{v_1}{I_1(hkl)}$$

Pour des cristaux idéalement imparfaits, ces rapports sont proches de l'unité



La figure III - 9 montre que les raies (200) et (111) sont très fortement affectées par l'extinction ($R_{3,1} = 0.47$).

Les raies dont le module du vecteur de diffusion est plus élevé et d'intensités plus faibles, ne sont par contre, que peu réduites.

---- les solutions adoptées

• Le choix de cristaux de très faibles volumes a été écarté, car si les raies intenses sont mesurées de façon correcte, en revanche les autres sont trop faibles pour être enregistrées. Pour un bon compromis, nous avons été amené à utiliser des cristaux dont les volumes étaient compris entre $9 \cdot 10^{-3}$ et $30 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ (correspondant à des cristaux de forme bipyramidale de 0.3 à 0.45 mm de cotés).

• Une correction des raies intenses peut être effectuée par l'enregistrement

des données sur plusieurs cristaux de même habitus et de même provenance.

- Dans la plupart des cas, cette correction n'a pas pu être effectuée mais la détermination de la structure a toujours été possible. Par contre, l'affinement basé sur le facteur de structure (voir 2^{ème} partie) pose problème.

On peut alors, en supposant l'extinction secondaire isotrope, corriger le facteur de structure calculé F_{calc} , en le réduisant proportionnellement au rapport $I_m / \sin \theta$

$$F_{\text{corrigé}} = F_{\text{calc}} (1 - k I_m / \sin \theta) \quad [\text{III} - 2]$$

Le facteur corrigé pourra alors être comparé, par affinement, à celui qui est déduit de la mesure de l'intensité ($F_{\text{obs}} \propto \sqrt{I_m}$).

Le coefficient k est généralement affiné pour l'ensemble des données. Nous avons tenté, souvent sans succès, d'utiliser cette méthode dans le cas des phases plastiques.

- Pour rendre un cristal plus mosaïque, il suffit parfois de lui faire subir un choc thermique. Dans notre cas, ce type de traitement est généralement impossible à cause des transitions de phases (1^{er} ordre).

Nous avons adopté l'une des deux solutions suivantes :

- Elimination des raies très intenses (généralement (200) et (111) pour les groupes F_{m3m}). Ceci ne présente pas d'ennui majeur pour le type d'étude que nous effectuons.

- Utilisation d'une pondération, fonction de l'intensité, qui réduit la contribution des raies intenses dans l'affinement (voir Chap. IV).

E) Conclusions

L'obtention de "bonnes" données de diffraction X qui aboutiront à la résolution et à l'analyse de la structure d'une phase cristalline n'est pas évidente. Une étude préliminaire essentielle doit comporter des tests et mesures qui permettent de juger de la qualité du cristal, de déterminer les caractéristiques de la maille cristalline et de corriger les intensités mesurées.

III -- LE SYSTEME CRYOGENIQUE

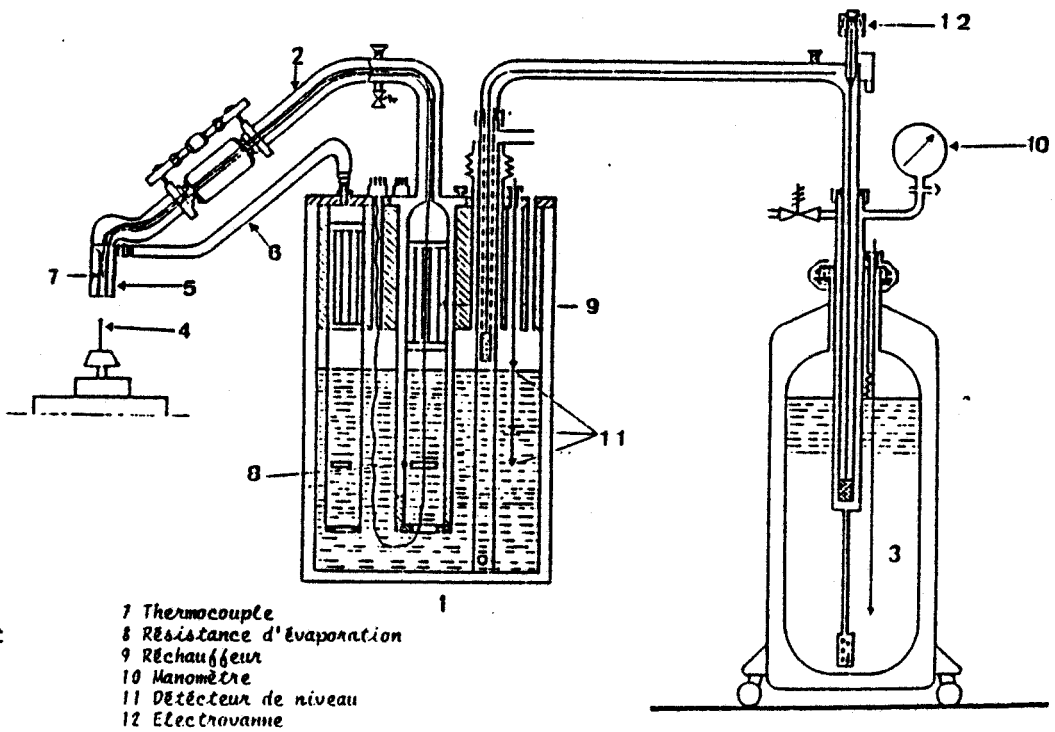
La plupart des études structurales ont été effectuées à basses températures. Celles-ci sont obtenues à l'aide d'un appareil à flux gazeux (figure III-10).

Deux flux concentriques d'azote gazeux sec, produit par évaporation du liquide, circulent dans une canne de transfert isolée thermiquement (vide 10^{-6} mm Hg). La première veine gazeuse est dirigée sur le cristal et sa température est contrôlée par un thermocouple commandant un régulateur "tout ou rien". La tête goniométrique est baignée par la deuxième veine gazeuse ($T > 0^\circ\text{C}$) pour éviter la formation de givre.

Ce système permet d'obtenir des températures comprises entre 90K et 310K avec une fluctuation de l'ordre de $\pm 0.5K$. L'écart "vu" par le cristal est certainement plus petit

La vitesse de descente en température (de 295K à 100K) est de l'ordre de 8 à 10K/mn.

Pour effectuer des trempes nous avons souvent préféré introduire brutalement le cristal dans le flux préalablement fixé à la température basse désirée.



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

Le Système Cryogénique

Figure III - 10



BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III

- [1a] - SCHERWOOD J.N.
[1b] - DAMIEN J.C., DEVOS L., MORE M. } 1972 - Congrès Rennes, Cristallogénèse
[1c] - FONTAINE H., LONGUEVILLE W. } expérimentale.
- [2] - MULLER M. - 1982 - Image de la recherche, C.N.R.S.
[3] - MULLER M. - 1981 - Mémoire Ingénieur C.N.A.M.
[4] - BELGRAND T. - 1983 - Rapport DEA, Université Lille I.
[5] - AMOUREUX J.P., FOULON M., MULLER M. and BEE M. - 1986 - Acta Cryst.; B 42, 78-84
[6] - VAN NES G.J.H. and VOS A. - 1978 - Acta Cryst.; B 34, 1947 - 1956.
[7] - ALBERT S., GUTOWSKY H.S. and RIPMEESTER J.A. - 1972 - J. Chem.Phys.; 56
1332 - 1336.
[8] - CHADWICK A.V., CHEZEAU J.M., FOLLAND R., FORREST J.W. and STRANGE J.H. -1975-
J. Chem. Soc. Faraday Trans ; 1, 1610 - 1622.
[9] - NORDMANN C.E. and SCHMITKONS - 1965 - Acta Cryst.; 18, 764 - 767.
[10] - FOULON M. and MULLER M.; To be published
[11] - Notice technique du Diffractomètre Philips PW 1100.
[12] - MULLER M. - 1981 - Mémoire Ingénieur CNAM , Lille.
[13] - DEVOS L. - 1982 - Thèse de Doctorat d'Etat Lille I, n° d'ordre 540.
[14] - LEHMANN M.S. and LARSEN F.K. - 1974 - Acta Cryst.; A 30, 580.
[15] - DEMEULENAER J. and TOMPA H. - 1965 - Acta Cryst.; 19, 1014.
[16] - BUSING W.R. and LEVY H.A. - 1957 - Acta Cryst.; 10, 180.
[17] - COPPENS P., LEISEROWITZ L., and RABINOVICH D. - 1965 - Acta Cryst.; 18, 103.

PARTIE II

LES STRUCTURES

PAR

DIFFRACTION DES RAYONS X

La deuxième partie de ce mémoire traitera de l'analyse structurale des différentes phases cristallines par diffraction des rayons X.

La diffraction des neutrons n'aurait pas, en général, apporté d'informations supplémentaires et présentait l'énorme inconvénient, expérimental et financier de nécessiter des produits deutérés. De plus, l'accès aux instruments est difficile (ILL, Grenoble ou LLB, CEA Saclay).

Nous rappellerons brièvement comment, dans la théorie cinématique, l'intensité diffractée est reliée à la structure et discuterons les différentes méthodes mises en œuvre pour la résoudre (Chapitre IV).

Le traitement des données expérimentales nécessite l'élaboration d'un modèle, adapté au type de phase cristalline étudiée, pour rendre compte du désordre et de l'agitation thermique moléculaire.

On présentera ces différents modèles en terme de probabilité d'orientation moléculaire discrète (modèle de Frenkel) ou continue (fonctions adaptées à la symétrie). Les modèles de densité cylindrique ou sphérique seront introduits comme des solutions permettant de décrire le désordre

L'analyse de la structure permet de mettre en évidence le désordre moléculaire par la détermination des positions d'équilibre. Une étude qualitative des mouvements moléculaires peut être abordée à partir du coefficient de compacité, de l'étude de l'encombrement stérique ainsi que de l'analyse de l'agitation thermique. L'ensemble de ces résultats devrait permettre d'entamer ou de confirmer une étude quantitative de ces mouvements moléculaires par RMN, Relaxation Diélectrique ou Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons. Chapitre V).



CHAPITRE IV

FACTEURS DE STRUCTURE
RESOLUTION

SOMMAIRE du CHAPITRE IV

Diffraction des Rayons X — Le Facteur de Structure

I -- THEORIE CINEMATIQUE DE LA DIFFUSION COHERENTE ELASTIQUE DANS UN CRISTAL

- A) Diffusion par un atome
- B) Diffraction par un cristal - Facteur de structure
- C) Le facteur de structure observé

II -- RESOLUTION DES STRUCTURES

- A) Introduction
- B) Les méthodes directes de détermination des phases
 - 1) Les facteurs de structure normalisés
 - a) calcul
 - b) statistique de Wilson
 - 2) Les relations et théorie des méthodes directes
 - a) théorie des inégalités
 - b) probabilités associées aux relations Σ_2
 - 3) Ensemble de phases de départ
 - 4) MULTAN (la multiresolution)
 - 5) Résolution de la structure
- C) La méthode de Patterson
- D) Résolution des structures des phases plastiques

I -- THEORIE CINEMATIQUE DE LA DIFFUSION COHERENTE ELASTIQUE DANS UN CRISTAL [1], [2], [3]

La théorie cinématique permet de décrire le phénomène de simple diffusion

A) Diffusion par un atome (Z électrons)

L'intensité diffusée par un atome j, libre, dans une direction faisant un angle 2θ avec le faisceau incident, monochromatique et non polarisé est donnée par

$$I_{\text{coh}}(\vec{S}) = f_j^2(\vec{S}) I_e \quad [\text{IV} - 1]$$

* $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion
avec \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs d'onde des faisceaux diffusé et incident

$$\left. \begin{aligned} |\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 1/\lambda \\ \text{d'où } |\vec{S}| = S = 2 \sin \theta / \lambda \end{aligned} \right\} [\text{IV} - 2]$$

* L'intensité I_e , diffusée par un électron libre s'exprime par

$$I_e = I_0 \left(\frac{re}{R} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [\text{IV} - 3]$$

$re = e^2/mc^2$ est le rayon de l'électron de J.J. Thomson.

Le rapport de l'intensité diffusée par un électron à celle d'un proton vaut 3.4×10^6 ; les rayons X ne "voient" que les électrons.

$P(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ est le facteur de polarisation.

Dans le cas du diffractomètre Philips PW 1100, le faisceau incident est rendu quasi-monochromatique par réflexion sur une lame de graphite perpendiculaire à l'axe de rotation ω , et le facteur de polarisation devient:

$$P(\theta) = (Q + \cos^2 2\theta) / (1 + Q) \quad [\text{IV} - 4]$$

avec $Q = \cos^2 2\alpha$ où α est l'angle que fait le faisceau sortant avec la lame

$Q = 0.9556$ pour $\lambda_{K\alpha}$ Molybdène

$Q = 0.7995$ pour $\lambda_{K\alpha}$ Cuivre

* $f_j(\vec{S})$ est le facteur de diffusion de l'atome j et s'exprime comme la transformée de Fourier de la distribution de charges. Nous avons toujours adopté l'approximation des atomes sphériques; dans ce cas, $f_j(S)$ s'écrit :

$$f_j(S) = \int_V r^2 \rho(r) \frac{\sin(2\pi Sr)}{Sr} dr \quad [\text{IV} - 5]$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique à la distance r du noyau.

$f_j(S)$ est généralement réel sauf dans le cas où la fréquence du rayonnement incident est proche de celle d'une discontinuité d'absorption de l'atome diffuseur. Cette diffusion anormale entraîne que f_j comporte une partie imaginaire dont on doit tenir compte.

B) Diffraction par un cristal - Facteur de structure

Soit \vec{X} un vecteur du réseau réciproque dont les vecteurs de base \vec{A}_i sont définis à partir de ceux du réseau direct (notés ici \vec{a}_j) par

$$\vec{A}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} \quad [\text{IV} - 6]$$

On montre que l'intensité diffusée par le cristal peut s'écrire:

$$I_{\text{diff}}(\vec{D}) = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 \frac{1}{V_m^2} P(\theta) |F(\vec{X})|^2 G^2(\vec{D}) \quad [\text{IV} - 7]$$

* $\vec{D} = \vec{S} - \vec{X}$

* V_m = volume de la maille

* $F(\vec{X})$ est le facteur de structure d'une maille et s'exprime comme la transformée de Fourier de la densité électronique dynamique $\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$.

$$\left. \begin{aligned} \text{d'où} \quad F(\vec{X}) &= \int_{\text{maille}} \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}) \, dv \\ \rho_{\text{dyn}}(\vec{r}) &= \frac{1}{V_m} \sum_{\vec{X}} F(\vec{X}) \exp(-i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \right\} [\text{IV} - 8]$$

$\rho_{\text{dyn}}(\vec{r})$ est la densité électronique en un point du cristal, moyennée dans le temps sur toutes les positions des noyaux

* $G(\vec{D})$ est la fonction d'interférence et s'écrit:

$$G(\vec{D}) = \int_{\text{cristal}} \exp(i 2\pi \vec{D} \cdot \vec{r}) \, dv \quad [\text{IV} - 9]$$

$G(\vec{D})$ n'est donc nulle que pour $\vec{D} \simeq 0$.

Les vecteurs de diffusion des faisceaux diffractés, \vec{S} , sont donc confondus avec les vecteurs du réseau réciproque. L'intensité diffractée I_{Bragg} , s'écrit alors simplement:

$$I_{\text{Bragg}} = I_0 \left(\frac{r_e}{R}\right)^2 P(\theta) N^2 |F(\vec{X})|^2 \quad [\text{IV} - 10]$$

où N est le nombre de mailles

La forme de la fonction d'interférence dépend des dimensions du domaine réfléchissant. Pour les cristaux que nous étudions, sa largeur théorique est extrêmement faible par rapport à la raie observée.

La forme de celle-ci ne dépend que de la mosaïcité du cristal, du profil et de la répartition spectrale du faisceau incident.

C) Le facteur de structure observé

Une mesure du module du facteur de structure est obtenue par intégration (balayage) de l'intensité $I(\vec{D})$ sur un domaine de vecteurs \vec{S} centré sur \vec{X} entre $\vec{X} - \vec{\epsilon}$ et $\vec{X} + \vec{\epsilon}$ ($-\vec{\epsilon} \leq \vec{D} \leq +\vec{\epsilon}$).

On montre que l'intensité intégrée I_m s'exprime par:

$$I_m = \frac{I_0 V_c}{V_m^2} \frac{P(\theta)}{\sin 2\theta} \int^3 |F(\vec{X})|^2 \quad [\text{IV} - 11]$$

Le terme $(1/\sin 2\theta)$ est appelé facteur de Lorentz. Il exprime le fait que les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes lorsque le cristal tourne d'un angle $d\theta = \omega dt$.

On écrit souvent l'intensité intégrée sous la forme:

$$I_m = \frac{I_o V_c}{V_m^2} LP \lambda^3 |F(\vec{X})|^2 \quad [IV - 12]$$

où LP est le facteur de Lorentz- Polarisation

Le facteur de structure, $F(\vec{X})$ ne dépend que du contenu de la maille cristalline et non des conditions expérimentales.

On peut rechercher les conditions optimales pour obtenir une bonne statistique sur les mesures des intensités intégrées en augmentant le coefficient $I_o V_c \lambda^3$

On vérifie bien que I_m est proportionnel au volume du cristal, V_c , mais on sait (Chapitre III, II-D-5) que les phénomènes d'extinction limitent sa valeur.

L'emploi du tube à anticathode de cuivre permet d'obtenir des intensités significativement plus importantes qu'au molybdène mais présente les inconvénients suivants:

- Corrections d'absorption parfois importantes, donc difficiles
- Extinction forte
- Diffusion anormale généralement plus forte
- Sphère d'Ewald plus petite $(\sin \theta / \lambda)_{\text{maximum}} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$
(élargissement des raies aux grands angles, limitation de l'espace réciproque analysé).

Nous avons généralement préféré utiliser le faisceau de rayons X d'un tube au molybdène.

Les conditions expérimentales étant fixées, le facteur de structure observé est obtenu à partir de l'intensité réellement mesurée I'_m telle que

$$|F_o(\vec{X})| = (I'_m / A(\vec{X}) LP)^{1/2} \quad [IV - 13]$$

où $A(\vec{X})$ est le facteur de correction d'absorption

Après l'application des corrections d'absorption et de Lorentz-Polarisation, les facteurs de structure observé et théorique sont liés par une constante appelée facteur d'échelle.

II -- RESOLUTION DES STRUCTURES

A) Introduction

Trois méthodes sont couramment utilisées pour déduire la position des atomes dans la maille à partir des facteurs de structure observés.

Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique, [IV - 8], mais seul son module est accessible expérimentalement par

la mesure de l'intensité intégrée [IV - 8] .

1) Des méthodes dites directes permettent la détermination des phases à partir de relations algébriques et probabilistes.

Les structures (semi)ordonnées ont été généralement résolues par ces méthodes directes.

2) On peut aussi montrer que l'intensité diffractée dans l'espace réciproque est la transformée de Fourier de la fonction de Patterson représentant le produit de convolution des densités électroniques aux points \vec{r} et $\vec{r} + \vec{u}$. La transformation inverse donne accès aux vecteurs liant les noyaux atomiques. Compte tenu de la symétrie du groupe spatial, on peut parfois réussir à déterminer la structure. Cette méthode de PATTERSON a été utilisée avec succès pour résoudre les structures des phases ordonnées comportant des atomes "lourds". (BrADM et IADM).

3) Les structures des phases cubiques plastiques ont été résolues grâce à la symétrie du réseau et de la molécule. En effet, le petit nombre de raies indépendantes observées ne permet pas l'utilisation des deux autres méthodes.

Une étude simple de l'encombrement stérique permet de prévoir les orientations moléculaires préférentielles et on utilise une méthode d'essai-erreur.

Certaines phases plastiques ont pu être étudiées par analogie avec des structures semblables déjà résolues.

B) Les méthodes directes de détermination des phases [4]

1) Les facteurs de structure normalisés

a) Calcul

On montrera au chapitre V, que les facteurs de structure observés déduits de [IV-13] sont affaiblis par les effets de l'agitation thermique des atomes . Dans l'approximation des pseudo-atomes rigides, on écrira $F_o(\vec{X})$ par :

$$F_o(\vec{X}) = k \sum_j f_j(\vec{X}) T_j(\vec{X}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \quad [\text{IV} - 14]$$

où k est le facteur d'échelle entre $F_o(\vec{X})$ et $F(\vec{X})$.

où la somme est étendue à tous les atomes j de la maille et où $f_j(\vec{X})$ et $T_j(\vec{X})$ sont respectivement le facteur de diffusion et le facteur d'agitation thermique de l'atome j.

La détermination de la structure impose que l'on puisse "figer" les atomes en soustrayant les effets de leur agitation thermique et déterminer le facteur d'échelle. On obtiendrait alors le facteur de structure $F(\vec{X})$ sous la forme:

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j(\vec{X}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \quad [\text{IV} - 15]$$

Pour les méthodes directes, on introduit les facteurs de structure normalisés $E(\vec{X})$ pour "ponctualiser" la structure:

$$E(\vec{X}) = F(\vec{X}) / \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2} \implies |E(\vec{X})|^2 = |F(\vec{X})|^2 / \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right) \quad [\text{IV} - 16]$$

A partir de [IV-15], on trouve:

$$|F(\vec{X})|^2 = \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \exp \left\{ i2\pi \vec{X}(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \right\} \quad [IV - 17]$$

Effectuons la moyenne $\langle |F(\vec{X})|^2 \rangle$, de $|F(\vec{X})|^2$, sur un ensemble de vecteurs du réseau réciproque.

$$\langle |F(\vec{X})|^2 \rangle = \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \langle \exp \{ i2\pi \vec{X}(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \} \rangle \quad [IV - 18]$$

Si cette moyenne est prise sur tout l'espace réciproque et si les vecteurs \vec{r}_j et $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ ne s'expriment pas simplement en fonction des vecteurs de base du réseau direct, le deuxième terme s'annule et on obtient:

$$\langle |F(\vec{X})|^2 \rangle = \sum_j f_j^2 \quad \text{et} \quad \langle |E(\vec{X})|^2 \rangle = 1 \quad [IV - 19]$$

Expérimentalement, le nombre de raies enregistrées est limité et ne couvre pas tout l'espace réciproque. De plus, pour des molécules de haute symétrie, les vecteurs $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ sont souvent rationnellement dépendants des vecteurs de base du réseau direct. Les relations [IV - 19] ne sont qu'approchées. On procède alors à une renormalisation des $\langle E^2 \rangle$, par groupes de parités des indices de Miller.

Si l'on suppose que l'agitation thermique est isotrope, la relation liant les facteurs de structure observé ($F_o(\vec{X})$) et théorique (atomes figés, $F(\vec{X})$) est simple:

$$\left. \begin{aligned} |F(\vec{X})|^2 &= K(X) |F_o(\vec{X})|^2 \\ \text{avec } X &= \sin\theta/\lambda \\ \text{et } K(X) &= [k^2 T^2(X)]^{-1} \\ \text{où } T(X) &\text{ peut s'exprimer par} \\ T(X) &= \exp(-BX^2) \end{aligned} \right\} \quad [IV - 20]$$

A l'aide de [IV - 19] et [IV - 20], on déduit la relation suivante :

$$K(X) \langle |F_o(\vec{X})|^2 / \mathcal{E}(\vec{X}) \sum_j f_j^2 \rangle_{\vec{X}} = 1 \quad [IV - 21]$$

où $\mathcal{E}(\vec{X})$ tient compte de l'effet de symétrie du groupe spatial sur $|F(\vec{X})|^2$

Pour déterminer k et B, on découpe l'espace réciproque en l couches sphériques concentriques centrées sur l'origine. Dans chaque domaine i, contenant n_i nœuds, on admet que [IV - 21] est toujours vérifiée et que le terme $\sum_j f_j^2$ est constant; la relation [IV - 21] s'écrit alors sous une forme simplifiée.

$$K_i(\bar{X}_i) = \sum_{p=1}^{n_i} \left\{ \mathcal{E}(\bar{X}_p) \sum_j f_j^2(\bar{X}_i) \right\} / \sum_{p=1}^{n_i} |F_o(\bar{X}_p)|^2 \quad [IV - 22]$$

où \bar{X}_i est le module moyen du vecteur de diffusion dans le domaine i.

On calcule alors les l valeurs de $K_i(\bar{X}_i)$.

La courbe représentative de $\text{Log} \{ K_i(\bar{X}_i) \} = f(\bar{X}_i^2)$ donne accès à k et B par le calcul de la droite des moindres carrés (droite de Wilson).

L'ensemble des modules des facteurs de structure normalisés $E(\bar{X})$ deviennent alors calculables par [IV - 21] et [IV - 16].

b) statistique de Wilson

Wilson [5] calcule la probabilité P pour que le module de $E(\bar{X})$ soit supérieur à une valeur donnée pour une structure centrosymétrique (indice c) ou non centrosymétrique (nc).

$$\left. \begin{aligned} P_{nc}(E) &= \exp(-E^2) \\ P_c(E) &= 1 - \operatorname{erf}(E/\sqrt{2}) \\ \text{avec } \operatorname{erf}(x) &= 2(\pi)^{-1/2} \int_0^x \exp(-t^2) dt \end{aligned} \right\} \quad [IV - 23]$$

Les résultats numériques sont reportés dans le tableau IV - 1 et leur comparaison avec ceux déduits de l'analyse exposée précédemment doit permettre de déterminer le type de structure étudiée.

Les structures que nous avons résolues suivent généralement bien la statistique de Wilson.

2) Les relations et théorie des méthodes directes [4]

a) théorie des inégalités

Une généralisation des inégalités de HARPER et KASPERS [6] par KARLE et HÄUPTMANN [7] conduisent à une relation fondamentale entre les facteurs de structures et leurs phases φ :

$$\left. \begin{aligned} F(\bar{X}) &\simeq \langle F(\bar{Y}) \cdot F(\bar{X}-\bar{Y}) \rangle_{\bar{Y}_r} \\ \varphi(\bar{X}) &\simeq \langle \varphi(\bar{Y}) + \varphi(\bar{X}-\bar{Y}) \rangle_{\bar{Y}_r} \end{aligned} \right\} \quad [IV - 24]$$

où la moyenne est limitée aux vecteurs \bar{Y}_r du réseau réciproque pour lesquels les modules des facteurs de structure sont grands.

En exprimant le carré de la densité électronique, SAYRE [8] obtient des expressions similaires à [IV - 24] dont il déduit la propriété essentielle suivante :

$$\sum_{\bar{Y}} F(-\bar{X}) \cdot F(\bar{Y}) \cdot F(\bar{X}-\bar{Y}) = A \quad [IV - 25]$$

où $F(-\bar{X}) \cdot F(\bar{Y}) \cdot F(\bar{X}-\bar{Y})$ est appelé triplet invariant de structure et A est réel, positif et grand.

Pour un invariant de module élevé, la probabilité qu'il soit réel et positif est grande et on peut alors écrire les relations qui constituent la base des méthodes directes :

E(X) > E	Structure centrée	Structure non centrée
	P(E) (%)	P(E) (%)
0.5	61.7	77.9
1.0	31.7	36.8
1.5	13.4	10.5
2.0	4.6	1.8
2.5	1.2	0.2
3.0	0.3	0.01
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736
$\langle E \rangle$	0.798	0.886
$\langle E^2 \rangle$	1.000	1.000
$\langle E^3 \rangle$	1.596	1.329
$\langle E^4 \rangle$	3.000	2.000

Statistique de WILSON

Tableau IV - 1

$$\begin{aligned}
 F(\vec{-X}) \cdot F(\vec{Y}) \cdot F(\vec{X-Y}) &\in \mathbb{R}^+ & [IV - 26] \\
 s(\vec{-X}) \cdot s(\vec{Y}) \cdot s(\vec{X-Y}) &\approx + \quad (\text{structure centrosymétrique}) & [IV - 27-a] \\
 \varphi(\vec{-X}) + \varphi(\vec{Y}) + \varphi(\vec{X-Y}) &\approx 0 \quad (\text{structure non centrosymétrique}) & [IV - 27-b] \\
 &\text{où } s(\vec{Y}) \text{ est le signe de } F(\vec{Y})
 \end{aligned}$$

Les relations [IV - 27 a et b] sont appelées Σ_2

b) probabilités associées aux relations Σ_2

* Pour une structure centrosymétrique, COCHRAN et WOOLFSON [9], [10] ont montré que la probabilité P_+ pour que le produit des signes de [IV - 27-a] soit effectivement positif s'exprime par

$$\begin{aligned}
 P_+ &= 1/2 + \frac{1}{2} \tan h \left\{ \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} \left| E(\vec{X}) \right| \sum_{\vec{Y}_R} E(\vec{Y}) E(\vec{X-Y}) \right\} & [IV - 28] \\
 \text{où } \sigma_n &= \sum_{j=1}^N (Z_j)^n
 \end{aligned}$$

Le motif contient N atomes de numéros atomiques Z_j .

* Le problème de la détermination des phases dans le cas des structures non centrosymétriques est plus complexe. A partir de l'expression de la distribution de probabilité de $\varphi(\vec{X})$, $P(\varphi(\vec{X}))$, donnée par COCHRAN [11], KARLE et KARLE [12] démontrent la formule de la tangente couramment utilisée:

$$\tan \beta = \frac{\sum_{\vec{Y}_R} |E(\vec{Y}) E(\vec{X-Y})| \sin \varphi(\vec{X}, \vec{Y})}{\sum_{\vec{Y}_R} |E(\vec{Y}) E(\vec{X-Y})| \cos \varphi(\vec{X}, \vec{Y})} \quad [IV - 29 a]$$

avec $\varphi(\vec{X}, \vec{Y}) = \{ \varphi(\vec{Y}) + \varphi(\vec{X} - \vec{Y}) \}$

La distribution de probabilité de $\varphi(\vec{X})$ s'exprime par

$$\begin{aligned}
 P(\varphi(\vec{X})) &= [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \exp[\alpha \cos(\varphi(\vec{X}) - \beta)] \\
 \text{où } \alpha &= \left\{ \left[\sum_{\vec{Y}_R} K(\vec{X}, \vec{Y}) \cos \varphi(\vec{X}, \vec{Y}) \right]^2 + \left[\sum_{\vec{Y}_R} K(\vec{X}, \vec{Y}) \sin \varphi(\vec{X}, \vec{Y}) \right]^2 \right\}^{1/2} & [IV - 29 b] \\
 \text{avec } K(\vec{X}, \vec{Y}) &= 2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{-X}) \cdot E(\vec{Y}) \cdot E(\vec{X-Y})|
 \end{aligned}$$

La variance V de $\varphi(\vec{X})$ permet de mesurer la confiance que l'on doit accorder à la valeur de $\varphi(\vec{X})$ déduite de [IV - 29 a] et s'exprime [12] par :

$$V = \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{I_0(\alpha)} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{I_{2p}(\alpha)}{p^2} - \frac{4}{I_0(\alpha)} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{I_{2p+1}(\alpha)}{(2p+1)^2} \quad [IV - 30]$$

3) Ensemble de phases de départ

L'utilisation de la probabilité P_+ ou de la formule de la tangente suppose la connaissance, a priori, des signes ou des phases de quelques facteurs de structure de départ pour générer les autres (à partir de Σ_2).

* Changer l'origine du réseau cristallin revient à modifier son environnement du point de vue du contenu de la maille et donc à modifier les phases des facteurs de structure. Le choix de l'origine est limité aux points autour desquels la symétrie du groupe ponctuel est conservée et peut être spécifié en fixant arbitrairement les phases de 1, 2 ou 3 facteurs de structure.

* Dans le cas des structures non centrées, changer l'énantiomorphe revient à transformer toutes les phases $\varphi(\bar{X})$ en $-\varphi(\bar{X})$. Les invariants de structure changent alors également de signe. L'attribution d'une valeur comprise entre 0 et π ou π et 2π à la phase d'un invariant permet de fixer l'énantiomorphe.

* Compte tenu des opérations de symétrie du groupe spatial, on montre que les phases de certains facteurs de structure normalisés ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou π . Il s'agit d'invariants dont les indices de Miller sont égaux à 0 (mod 2)

On trouve pour chaque groupe spatial et chaque type de facteur de structure une relation appelée \sum_1 [13]. Par exemple, pour le groupe spatial $P_{2,2,2,2,1}$, le signe d'un facteur de structure de type $E(2h,2k,0)$ est déterminé par

$$S \{ E(2h,2k,0) \} \approx s \left\{ \sum_1 (-1)^{1+k} (|E(h,k,1)|^2 - 1) \right\} \quad [IV - 31]$$

avec la probabilité P_+

$$P_+(2h,2k,0) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ \frac{\sigma}{2} \frac{3}{\sqrt{2}} |E(2h,2k,0)| \sum_1 (-1)^{1+k} (|E(h,k,1)|^2 - 1) \right\}$$

* L'ensemble des phases de départ ainsi constitué est restreint et on le complète par quelques phases inconnues auxquelles il est attribué un symbole (méthode d'addition symbolique) ou une valeur arbitraire (méthode de multisolution). C'est cette deuxième solution que nous avons utilisée à l'aide du programme MULTAN [14].

4) MULTAN (la multisolution)

MULTAN constitue un programme automatique de détermination des phases. Il comprend trois parties (Sigma 2, Converge, Fastan).

* Sigma 2 répertorie toutes les possibilités d'invariants de structure tels que $\bar{X} = \bar{Y} + (\bar{X}-\bar{Y}) = \bar{X}_1 + \bar{X}_2$, et calcule les coefficients $K(\bar{X},\bar{Y})$ de [IV - 29 b].

* Converge choisit les réflexions qui définiront l'origine et l'énantiomorphe. Il recherche les facteurs de structure dont les phases ne peuvent prendre que certaines valeurs (Symétrie du groupe spatial, relations \sum_1) et calcule leurs probabilités [IV - 28] et [IV - 31].

Converge complète l'ensemble des phases retenues par l'analyse précédente avec n phases qui pourront prendre des valeurs particulières (0 ou π , $\pm \pi/2$ ou $\pm \pi/4$ et $\pm 3\pi/4$).

On constitue donc un nombre N d'ensembles de phases de départ :

$$N = 4^{NG} \cdot 2^{NS}$$

NG = nombre de phases générales ; NS = nombre de phases spéciales

* Pour chacun de ces N ensembles, FASTAN génère toutes les phases (limitées à quelques centaines), à partir des relations \sum_2 et de la tangente pondérée [14].

Généralement, l'un (parfois plusieurs) de ces ensembles de phases conduit à la résolution de la structure. Pour diriger son choix, les auteurs de MULTAN introduisent des figures de mérite.

5) Résolution de la structure

La connaissance des modules et des phases d'un ensemble de facteurs de structure permet de déterminer la densité électronique en tout point du réseau direct en calculant la série de Fourier directe suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_m} \sum_{\vec{X}} |F(\vec{X})| \exp(i 2\pi \vec{X} \vec{r}) \exp(i \varphi(\vec{X})) \quad [IV - 32]$$

Le programme J B F effectue ce calcul, recherche les points où la densité électronique est la plus importante et effectue leur projection sur un plan moyen.

L'analyse de quelques uns des ensembles de phases permet le plus souvent de trouver une majorité d'atomes de la structure.

Lorsqu'il reste un faible pourcentage d'atomes à "trouver", on recalcule la densité électronique définie par [IV - 32] en prenant, pour $\varphi(\vec{X})$, la valeur calculée $\varphi_{\text{calc}}(\vec{X})$ à partir de la structure partielle.

Une deuxième méthode consiste à rechercher les pics de densité électronique résiduelle ($\rho_{\text{res}}(\vec{r})$) par série de Fourier différence.

$$\rho_{\text{res}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{X}} |K(\vec{X}) F_{\text{calc}}(\vec{X}) - F(\vec{X})| \exp(i 2\pi \vec{X} \vec{r}) \exp(i \varphi_{\text{calc}}(\vec{X})) \quad [IV - 33]$$

où $K(\vec{X})$ est exprimé en [IV - 21]

et $F(\vec{X})$ est le facteur de structure calculé à partir de la structure.

Cette méthode nécessite généralement une meilleure connaissance de $K(\vec{X})$ que celle qui est donnée par la droite de Wilson, et n'est réellement bien applicable qu'après un affinement préalable.

C) La méthode de Patterson

Cette méthode, historiquement plus ancienne que la détermination directe des phases, est bien connue des cristallographes. La série de Patterson ne fait usage que des quantités expérimentalement connues, c'est-à-dire

$$|F(\vec{X})|^2 = I(\vec{X})$$

$I(\vec{X})$ peut s'exprimer à partir des densités électroniques aux points \vec{r} et \vec{r}' par:

$$I(\vec{X}) = F(\vec{X}) \cdot F^*(\vec{X})$$

$$I(\vec{X}) = \iint_{V_m} \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}') \exp\{i 2\pi \vec{X} (\vec{r} - \vec{r}')\} dv_r dv_{r'} \quad [IV - 34]$$

Le changement de variable $\vec{r}' - \vec{r} = \vec{x}$ conduit à

$$I(\vec{X}) = \int_{V_m} \int_{V_m} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{x}) \exp(-i 2\pi \vec{X} \vec{x}) dv_r dv_x \quad [IV - 35]$$

On introduit la fonction de Patterson $\mathcal{P}(\vec{x})$ comme le produit d'autoconvolution de $\rho(\vec{x})$ et

$$\mathcal{P}(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) \star \rho(\vec{x}) = \int_{V_m} \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{x}) dv_r \quad [IV - 36]$$

L'intégrale $\mathcal{P}(\vec{x})$ divisée par V_m est donc la valeur moyenne du produit des densités électroniques en deux points séparés par le vecteur \vec{x} ($\in V_m$).
 [IV - 35] devient alors :

$$I(\vec{X}) = \int_{V_m} \mathcal{P}(\vec{x}) \exp(-i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{x}) dV_x \quad [IV - 37]$$

L'intensité $I(\vec{X})$ dans l'espace réciproque est donc la transformée de Fourier de $\mathcal{P}(\vec{x})$ définie dans l'espace objet.

Inversement $\mathcal{P}(\vec{x})$ est la transformée de Fourier de l'intensité définie dans l'espace réciproque.

$$\mathcal{P}(\vec{x}) = \int_{V_r} I(\vec{X}) \exp(i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{x}) dV_X \quad [IV - 38]$$

V_r = volume de la maille réciproque

Dans un cristal, les vecteurs \vec{X} pour lesquels l'intensité est non nulle, ont leurs extrémités aux nœuds du réseau réciproque et l'expression [IV - 38] peut être exprimée par une série de Fourier étendue à ces seuls vecteurs \vec{X} :

$$\mathcal{P}(\vec{x}) = \frac{1}{V_m} \sum_{\vec{X}} I(\vec{X}) \exp(i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{x}) \quad [IV - 39]$$

La fonction $\mathcal{P}(\vec{x})$ n'a de valeurs notables que si, simultanément, les densités aux points \vec{r} et $\vec{r}+\vec{x}$ sont élevées. Si on considère des atomes quasi ponctuels, il faut alors que le vecteur x soit équipollent à un vecteur interatomique car

$$\left. \begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_j \quad \text{et} \quad \vec{r}+\vec{x} = \vec{r}_k \\ \implies \vec{x} &= \vec{r}_k - \vec{r}_j \end{aligned} \right\} \quad [IV - 40]$$

(\vec{r}_j, \vec{r}_k : vecteurs de position des atomes j et k dans la maille)

Notons que, pour ponctualiser la structure, il est possible de remplacer $I(\vec{X})$ par le carré du module du facteur de structure normalisé $|E(\vec{X})|^2$.

La fonction de Patterson correspondante jouit des mêmes propriétés que $\mathcal{P}(\vec{x})$. Pour $\vec{x} = \vec{0}$, $\mathcal{P}(\vec{0})$ est maximum et l'analyse de la structure par la méthode de Patterson comporte toujours un pic très important à l'origine.

Les moyens informatiques actuels permettent aisément le calcul de $\mathcal{P}(\vec{x})$ pour un ensemble de vecteurs \vec{x} de la maille cristalline. On obtient alors une carte des vecteurs interatomiques.

La méthode de Patterson est difficilement applicable pour des structures comportant un grand nombre d'atomes dont les numéros atomiques sont voisins. Par contre, l'intensité $I(\vec{X})$ étant proportionnelle à $f_j(\vec{X}) \cdot f_k(\vec{X})$, $\mathcal{P}(\vec{x})$ est d'autant plus importante que ce produit a une valeur élevée, et il est aisé d'attribuer le vecteur \vec{x} correspondant à celui qui joint deux atomes lourds. Il est alors possible, compte tenu des opérations de symétrie du groupe spatial de calculer les positions de ces atomes dans la maille. On peut alors effectuer une série directe ou différence pour trouver les autres atomes de la structure.

La structure du BrADM dans sa phase (semi)ordonnée a été résolue par cette méthode. La molécule ne comporte qu'un seul Brome, beaucoup plus lourd que



les autres atomes. (pour $X = 0.5 \text{ \AA}$, $f^2(\text{brome}) / f^2(\text{carbone}) = 118$). Les vecteurs Br-Br sont facilement calculables compte tenu du groupe spatial $P_{2_1/c}$

D) Résolution des structures des phases plastiques

Les réseaux cristallins sont tous cubiques et les groupes spatiaux, de très haute symétrie (I_{m3m} ou F_{m3m}). La maille primitive contient toujours 1 molécule.

La structure est désordonnée et la molécule de symétrie T_d , C_{3v} ou D_{3h} , doit se placer dans un site de symétrie plus élevée donc en position spéciale.

Une représentation schématique de la molécule peut être obtenue en assimilant les atomes à des sphères dont les rayons sont ceux de VAN der WAALS. Une étude géométrique simple d'encombrement stérique permet de trouver la position de la molécule par rapport à l'origine de la maille, et son orientation par rapport aux axes de symétrie du cristal. Celle-ci est parfois difficile à déterminer (cas des Adamantanes substitués), et on procède par une méthode d'essai-erreur. La molécule, rigide et de géométrie bien connue, est alors introduite dans le réseau, dans une orientation particulière pour laquelle on tente d'affiner la structure.

L'examen critique des paramètres affinés et du facteur de fiabilité permet de trouver la bonne solution.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

- 1 - GUINIER A. - 1964 - Théorie et techniques de la radiocristallographie; Dunod.
- 2 - DEVOS L. - 1982 - Thèse Doctotat d'Etat; Université Lille I.
- 3 - International Tables for X RAY Crystallography.
- 4 - FOULON M. - 1975 - Thèse 3^{ème} cycle; Université Lille I.
- 5 - WILSON A.J.C. - 1949 - Acta Cryst; 2, 318.
- 6 - HARKER D. and KASPERS J.S. - 1948 - Acta Cryst; 1, 70.
- 7 - KARLE J. and HAUPTMAN H. - 1950 - Acta Cryst.; 3, 181.
- 8 - SAYRE D. - 1951 - Acta Cryst.; 5, 60.
- 9 - COCHRAN W. and WOOLFSON M.M. - 1955 - Acta Cryst.; 8, 1.
- 10 - WOOLFSON M.M. - 1954 - Acta Cryst.; 7, 6.
- 11 - COCHRAN W. - 1955 - Acta Cryst.; 8, 473.
- 12 - KARLE I. and KARLE J. - 1966 - Acta Cryst.; 21, 849.
- 13 - KARLE J. and HAUPTMAN H. - 1956 - Acta Cryst.; 9, 635.
- 14 - GERMAIN G., MAIN P. & WOOLFSON M.M. - 1967 - Acta Cryst.; B24, 91.

PARTIE III

LES MOUVEMENTS MOLECULAIRES

Les études structurales donnent accès aux différentes positions d'équilibre accessibles à la molécule ou encore à sa probabilité d'orientation dans le réseau cristallin.

Elles permettent donc de caractériser le désordre et son évolution dans les différentes phases cristallines.

Dans les composés que nous étudions, les mouvements moléculaires de réorientations sont, le plus souvent, à l'origine du désordre. Mais l'analyse des structures ne donne qu'une vue très qualitative de cet aspect dynamique des phénomènes, par le biais de l'agitation thermique des molécules.

Ces mouvements moléculaires sont, soit des rotations autour de l'axe moléculaire, soit des réorientations de cet axe sur les axes cristallins. Dans la suite, et pour éviter toute confusion, nous les nommerons respectivement ; Rotation Uniaxiale et Basculement. Une étude quantitative de ces processus nécessitent la détermination du (des) temps de résidence de la molécule dans une position d'équilibre et son évolution avec la température. Cette variation donne alors accès à l'énergie d'activation associée au mouvement.

Nous abordons, dans cette 3^{ème} Partie, l'étude de quelques techniques les mieux adaptées à la détermination de ces caractéristiques de la dynamique moléculaire.

Nous présenterons, dans un premier temps, les principes généraux de ces méthodes spectroscopiques, qui nous serviront de base à l'exposé de 3 techniques parmi les plus utilisées: la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Relaxation Diélectrique (RD) (Chapitre VI), et la Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (IQNS) (Chapitre VII).

Nous concluerons en comparant les informations et les domaines de fréquences accessibles par chacune de ces techniques.

PLAN 3^{ème} PARTIE : LES MOUVEMENTS MOLECULAIRES
=====

CHAPITRE VI

Principes généraux de l'étude des mouvements moléculaires par spectroscopie

- I -- INTRODUCTION
 - II -- PRINCIPE D'UNE MESURE SPECTROSCOPIQUE
 - A) Définitions
 - B) Calcul de la probabilité W_{nm}
 - III -- CONCLUSIONS
-

Résonance Magnétique Nucléaire : R M N

- I -- INTRODUCTION
 - II -- LARGEUR DE RAIES ET MOUVEMENTS
 - III -- RELAXATION LONGITUDINALE ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE
-

Relaxation diélectrique

- I -- INTRODUCTION
 - II -- THEORIE DE DEBYE
 - III -- FONCTIONS DE CORRELATION EN RELAXATION DIELECTRIQUE
 - IV -- TEMPS DE RESIDENCE DISTRIBUES
 - V -- PROBLEMES EXPERIMENTAUX
-

CHAPITRE VII

Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (I Q N S)

- I -- INTRODUCTION
- II -- LES FONCTIONS DE DIFFUSION NEUTRONIQUE
- III -- LA DIFFUSION INCOHERENTE PAR UN PROTON D'UNE MOLECULE
- IV -- LES MODELES DE DIFFUSION ROTATIONNELLE ET TRANSLATIONNELLE ISOTROPE
 - A) La diffusion rotationnelle isotrope
 - B) La diffusion translationnelle isotrope
 - C) Le facteur de structure élastique incohérent (EISF)

V -- REMARQUES D'ORDRE EXPERIMENTAL

- A) La fonction d'appareil
- B) L'EISF expérimental
- C) Le moment de transfert Q
- D) Comparaisons : modèle - expérience

VI -- MODELES DE ROTATION POUR LES PHASES (SEMI)ORDONNEES ET PLASTIQUES

- A) Modèle de sauts sur p sites d'un cercle
 - 1) Saut d'un site à un proche voisin
 - a) la loi de diffusion
 - b) discussions
 - 2) Généralisation du modèle de rotation uniaxiale
- B) Modèles de réorientation autour des axes cristallins : basculement

VII -- LES INSTRUMENTS D'IONS DE L'ILL

- A) Les conditions expérimentales
- B) L'instrument IN5
- C) L'instrument IN6
- D) L'instrument IN10

VIII -- TRAITEMENT DES DONNEES - AFFINEMENT

- A) Le spectre incohérent diffusé expérimental
- B) Comparaison de la diffusion expérimentale et théorique

CONCLUSIONS GENERALES DE LA 3^{ème} PARTIE

CHAPITRE VI

PRINCIPES GENERAUX
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
RELAXATION DIELECTRIQUE

SOMMAIRE du CHAPITRE VI

Principes Généraux , R M N , Relaxation Diélectrique

I -- INTRODUCTION

II -- PRINCIPE d'une MESURE SPECTROSCOPIQUE

A) Définitions

B) Calcul de W_{nm}

1) Définition

2) La Fonction d'Autocorrélation

III -- CONCLUSIONS

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I -- INTRODUCTION

II -- LARGEUR de RAIE et MOUVEMENTS

A) Le Second Moment de la Raie d'Absorption

B) Cas des Adamantanes Substitués.

III -- RELAXATION LONGITUDINALE et DYNAMIQUE MOLECULAIRE

A) Mesure des Temps de Relaxation Longitudinaux

1) T_{12}

2) T_1

B) Détermination de la Dynamique Moléculaire

1) Principe

2) Les Modèles

a) La Diffusion Rotationnelle

b) Modèle de FRENKEL

RELAXATION DIELECTRIQUE

I -- INTRODUCTION

II -- THEORIE DE DEBYE

III -- FONCTIONS de CORRELATION en RELAXATION DIELECTRIQUE

IV -- TEMPS de RESIDENCE DISTRIBUES

V -- PROBLEMES EXPERIMENTAUX

PRINCIPES

GENERAUX

Avant de traiter Trois techniques d'analyse des mouvements moléculaires, il nous a semblé important de présenter les principes généraux régissant ces études. Nous nous sommes appuyé sur un travail de synthèse publié par F. VOLINO [1].

I -- INTRODUCTION

Les calculs de dynamique moléculaire et les expériences de spectroscopie constituent, actuellement, les deux voies complémentaires de l'étude des mouvements moléculaires. Nous ne discuterons que les méthodes spectroscopiques mais remarquerons que les calculs de dynamique moléculaire fournissent souvent des résultats qui sont en accord avec l'expérience.

Dans toute expérience spectroscopique, on mesure l'interaction d'une "sonde" avec les degrés de liberté du système étudié. Les ondes électromagnétiques, les neutrons, constituent les sondes les plus utilisées.

Le changement d'état de la sonde après interaction reflète les propriétés dynamiques du système. Le signal apparaît généralement sous la forme d'un spectre en énergie, qui est la transformée de Fourier d'une fonction $G(\tau)$ dite de corrélation. Celle-ci s'exprime par la moyenne à l'équilibre thermique, du produit de deux variables de la "sonde" caractéristiques de la dynamique moléculaire, prise au temps initial et au temps τ . Le calcul de $G(\tau)$ nécessite l'élaboration d'un modèle dynamique. Sa confrontation avec les résultats expérimentaux permet la caractérisation des paramètres de ce mouvement (types de mouvements, temps de résidence, distributions...).

On trouve dans la littérature un ensemble de modèles susceptibles de décrire toute une gamme de mouvements moléculaires.

Nous décrirons plus loin, les mieux adaptés à l'étude des cristaux présentant des phases à désordre orientationnel ou (semi)ordonnées.

VOLINO souligne qu'il est important de mettre en concurrence l'ensemble des techniques spectroscopiques pour obtenir une image digne de confiance, de la dynamique moléculaire. Pour cela, la connaissance précise des principes et des limites des techniques utilisées est essentielle. Nous discuterons cet aspect du problème lors de la description des diverses méthodes mises en œuvre.

Notons que les données expérimentales sont en général exploitées individuellement et que l'analyse critique est effectuée par comparaison des différents temps de résidence obtenus. Le traitement simultané de l'ensemble des données expérimentales déduites des différentes techniques est possible [2], et devrait permettre de résoudre ces problèmes.

II -- PRINCIPE D'UNE MESURE SPECTROSCOPIQUE

A) Définitions

Un système de N particules i, dénommé "réservoir" R, à l'équilibre thermique T, est caractérisé par son hamiltonien H_R . La probabilité $P_{m'}$, que "R" soit dans un des états propres $|m' \rangle$ avec l'énergie $E_{m'}$, peut s'écrire:

$$P_{m'} = \frac{1}{Z_R} \exp(-\beta E_{m'}) \quad [\text{VI} - 1]$$

$$\beta = (k_B T)^{-1} \quad (k_B = \text{constante de Boltzmann})$$

$$\text{et } Z_R = \sum_{m'} \exp(-\beta E_{m'}) \quad [\text{VI} - 2]$$

Soit H_S , $|m \rangle$ et E_m , l'hamiltonien, et ses états et valeurs propres, de la sonde ("S"). Le couplage lié à l'interaction entre "S" et "R" sera caractérisé par l'hamiltonien H_C . Ses variations avec le temps doivent permettre d'accéder aux propriétés moléculaires.

Durant l'interaction, la sonde passe de l'état $|m \rangle$ à l'état $|n \rangle$, et ce changement peut être caractérisé par une probabilité W_{nm} par unité de temps, si le couplage est faible ($H_C \ll H_S$ et H_R). Le problème consiste à calculer W_{nm} qui est proportionnelle à une grandeur expérimentale significative de la réponse de l'échantillon à la perturbation créée par la sonde.

B) Calcul de W_{nm} [1]

1) Définitions

La moyenne de l'hamiltonien de couplage, prise entre les états initiaux et finaux de la sonde est un opérateur noté \bar{H}_C qui agit uniquement sur les états du réservoir.

$$H_C = \bar{H}_C(0) = \langle n | H_C | m \rangle \quad [\text{VI} - 3]$$

La différence des énergies des états $|m \rangle$ et $|n \rangle$ de la sonde s'écrit

$$\hbar \omega = E_m - E_n \quad [\text{VI} - 4]$$

L'opérateur $\bar{H}_C(t)$ s'exprime à partir de \bar{H}_C par

$$\bar{H}_C(t) = \exp(-i H_R t / \hbar) \bar{H}_C \exp(i H_R t / \hbar) \quad [\text{VI} - 5]$$

La matrice densité ρ_R de "R" à l'équilibre thermique est définie par

$$\rho_R = \frac{1}{Z_R} \exp(-\beta H_R) \quad [\text{VI} - 6]$$

2) La fonction d'autocorrélation

La probabilité W_{nm} est la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation $G(t)$ caractéristique du réservoir.

$$W_{nm} = 2\pi \hbar^2 J(\omega) = \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad [\text{VI} - 7]$$

avec

$$G(t) = \langle \bar{H}_C^+(0) H_C(t) \rangle = \text{Trace} \{ \rho_R \bar{H}_C^+(0) H_C(t) \} \quad [\text{VI} - 8]$$

Cette expression, tout à fait générale, peut être appliquée d'un

point de vue quantique ou classique selon la nature du "réservoir".

$J(\omega)$ est appelée "densité spectrale"

Remarque : La relation liant la probabilité de transition inverse W_{mn} ($|n\rangle \rightarrow |m\rangle$) à W_{nm} , est connue sous le nom de condition du bilan détaillé et s'écrit

$$W_{mn} = \exp(-\beta \hbar \omega) W_{nm} \quad [\text{VI} - 9]$$

La probabilité de transition par unité de temps d'un niveau à un autre est proportionnelle à la population de ce niveau. Celle-ci n'est en général notablement différente de l'unité qu'à très basse température.

III -- CONCLUSIONS

La description d'une expérience de spectroscopie passe par la définition du réservoir et de la sonde. Il est nécessaire de déduire la probabilité W_{mn} du calcul de la fonction de corrélation $G(t)$ à partir de l'hamiltonien moyen de couplage. La relation, dépendante du type d'expérience, liant une propriété physique mesurable à W_{mn} permet généralement de déduire les informations nécessaires à l'interprétation de la dynamique moléculaire.

RESONANCE

MAGNETIQUE

NUCLEAIRE

I -- INTRODUCTION [4] , [5] , [6] , [7] , [13]

Les principes essentiels de la R M N ont été rappelés au chapitre I. Seule la RMN des liquides a été abordée.

Les interactions dipolaires entre les noyaux créent des champs locaux variant dans l'espace d'un noyau à l'autre. La composante moyenne de ces champs , suivant \vec{H}_0 , est responsable de la largeur de la raie d'absorption.

Pour un même composé, cette largeur peut décroître de plusieurs dizaines de kHz à l'état solide jusqu'à 1 Hz à l'état liquide du fait du déclenchement des mouvements moléculaires.

La composante perpendiculaire à \vec{H}_0 dépend fortement de ces mouvements. Si leurs fréquences sont proches de ν_0 , le retour à l'équilibre de l'aimantation est dû à la variation du champ magnétique effectif. Ces phénomènes de relaxations sont caractérisés par les temps T_1 et T_2 (relaxations longitudinale et transversale). Les caractéristiques des mouvements peuvent être extraites de la largeur de la raie d'absorption par l'intermédiaire de son second moment.

II -- LARGEUR DE RAIE ET MOUVEMENTS

A) Le second moment de la raie d'absorption

Le second moment M_2 de la raie d'absorption $V(\nu)$ est calculé par

$$M_2 = \frac{\int (\nu - \nu_0)^2 V(\nu) d\nu}{\int V(\nu) d\nu} \quad [VI - 10]$$

M_2 s'exprime généralement en (Gauss)².

Dans le cas d'un échantillon monocristallin contenant des noyaux identiques (γ , I) et fixes, le second moment noté M_2^F peut s'écrire

$$M_2^F = \frac{3}{4} \gamma^4 \pi^2 I(I+1) \sum_{k,l} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{kl})^2}{r_{kl}^6} \quad [VI - 11]$$

où \vec{r}_{kl} est le vecteur joignant les atomes k et l

et θ_{kl} est l'angle entre \vec{r}_{kl} et \vec{H}_0

Généralement, les études sont effectuées sur poudre et M_2^F devient simplement:

$$M_2^F = \frac{3}{5} \gamma^4 \pi^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} r_{kl}^{-6} \quad [VI - 12]$$

De façon générale, le second moment peut se décomposer en un terme intramoléculaire et un terme intermoléculaire. Pour une molécule rigide, le premier est facilement calculable et le deuxième (faible) peut être calculé de façon approchée.

Lorsque les molécules se mettent en mouvement, l'interaction est moye-

née, la raie se rétrécit et le second moment diminue. Quand une molécule rigide effectue une rotation uniaxiale ou une rotation endosphérique, les seconds moments correspondants se calculent très facilement. Ils varient de la façon suivante :

- * A l'état solide, les molécules restent localisées dans l'espace et la largeur de raie décroît par paliers au fur et à mesure du déblocage des réorientations avec la température. La courbe représentative du second moment en fonction de la température présente cette structure en paliers. Chacun d'eux est significatif d'un type de mouvement dans un domaine de température donné.
- * A l'état liquide, la délocalisation des molécules dans l'espace, entraîne le rétrécissement de la raie d'absorption.

B) Cas des Adamantanes substitués

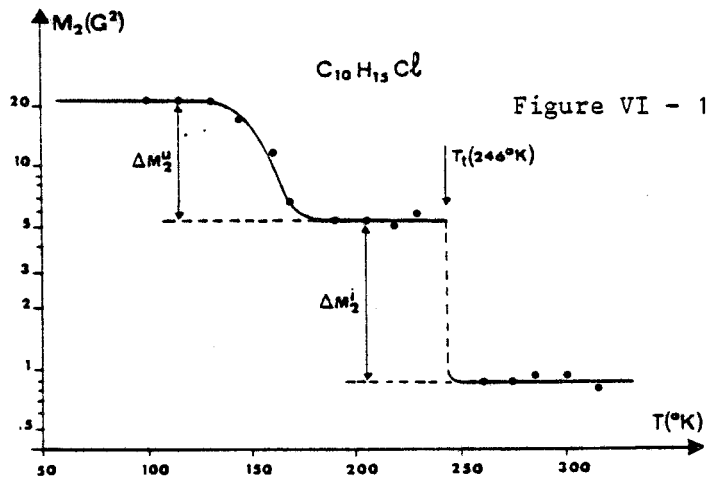
Dans le cas des adamantanes substitués, le calcul du second moment de la raie d'absorption a été effectué pour les trois situations suivantes :

- La molécule se réoriente par basculement ; $M_2 \cong 1G^2$
- La molécule effectue une rotation autour de son axe ; $M_2 \cong 6G^2$
- La molécule est fixe ; $M_2 \cong 22G^2$

Ces valeurs de M_2 sont en bon accord avec les mesures. La figure VI-1 présente les résultats obtenus sur le ClADM

La variation du second moment avec la température permet donc de caractériser le type de mouvement qu'effectue la molécule. Cette technique en "tout ou rien" ne permet pas de détecter des mouvements de fréquences inférieures à 10 kHz environ.

La mesure des fréquences du mouvement par le second moment se révèle impossible. Elle ne devient accessible que par l'intermédiaire de la mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 .



Variation du second moment de la raie d'absorption en fonction de la température (ex: ClADM)

III -- RELAXATION LONGITUDINALE ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE

A) Mesure des temps de relaxation longitudinaux

1) T_{1Z}

Le temps T_{1Z} est caractéristique de la relaxation des niveaux d'énergie Zeeman créés par l'application du champ \vec{H}_0

La détermination de T_{1Z} est effectuée par la mesure de l'évolution dans le temps de la composante $M_z(t)$ de l'aimantation après la mise hors d'équilibre du système.

\vec{M}_0 est amené selon $-Oz$ ou Oy' en appliquant des impulsions RF (champ \vec{H}_1) suivant Ox' (impulsions π ou $\pi/2$). Le champ \vec{H}_1 est alors coupé pendant un temps $\int t$. Le système relaxe vers l'équilibre et M_z varie comme :

$$M_z(\int t) = M_0 \left[1 - \alpha \exp(-\int t/T_{1Z}) \right] \quad [VI - 13]$$

avec $M_0 = M_z(0)$ et $\alpha = 2$ ou 1 (impulsion π ou $\pi/2$)

Au temps $\int t$, l'aimantation $M_z(t)$ est ramenée suivant Oy' pour permettre sa mesure. Pour cela, on applique une impulsion dite de "lecture" de $\pi/2$ et la mesure du FID est effectuée.

L'évolution de la transformée de Fourier du FID en fonction de $\int t$ donne accès à la valeur de T_{1Z} .

2) $T_{1\rho}$

Le temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$, est caractéristique de la relaxation des niveaux d'énergie Zeemann dans le champ tournant \vec{H}_{eff} ($= \vec{H}_1$) à la résonance.

La mesure de $T_{1\rho}$ est effectuée en faisant basculer \vec{M}_0 selon Oy' en appliquant une impulsion $\pi/2$ puis en amenant \vec{H}_1 brutalement selon Oy' par un déphasage de $\pi/2$. L'aimantation ne subit aucun couple puisqu'elle est parallèle à \vec{H}_1 ; elle reste donc bloquée selon Oy' . Ce processus est appelé "Spin locking".

L'aimantation \vec{M}_0 (dirigée selon Oy') relaxe alors vers la valeur d'équilibre, $\frac{H_1}{H_0} M_0$, quasiment nulle ($H_1 \ll H_0$) avec un temps de relaxation $T_{1\rho}$. Si le champ \vec{H}_1 reste appliqué pendant un temps $\int t$, la composante M_y , de l'aimantation selon Oy' évolue comme

$$M_y(\int t) = M_0 \exp(-\int t/T_{1\rho}) \quad [VI - 14]$$

Le FID est enregistré pour un échantillonnage de valeurs de $\int t$ et permet d'accéder à la valeur de $T_{1\rho}$.

Remarque: Le champ de blocage H_1 doit être très supérieur au champ local H_1 d'où

$$H_1^2 = 1/3 M_2 \ll H_1^2 \ll H_0^2$$

B) Détermination de la dynamique moléculaire

Nous ne rappellerons ici que les principes essentiels et décrirons les modèles les plus utilisés pour accéder à la détermination des temps de résidence.

1) Principe

Les vecteurs internucléaires varient en module et direction en fonction des mouvements moléculaires et chaque noyau subit un champ local fluctuant aléatoirement à la vitesse de ces mouvements. Ces fluctuations sont caractérisées par une fonction de corrélation: $G(t) = \langle f(t) \cdot f(t + \tau) \rangle$ où la moyenne est prise

sur tous les spins de l'échantillon ("moyenne d'ensemble"). Parmi les mécanismes permettant la relaxation, celui dû au couplage dipolaire est prépondérant. La fonction fluctuante $f(t)$ s'écrit dans ce cas:

$$f(t) = Y_2^m(\vec{r}_{kl}) / r_{kl}^3 \quad [VI - 15 a]$$

où les Y_2^m sont les harmoniques sphériques d'ordre m des vecteurs internucléaires \vec{r}_{kl} joignant les spins k et l . La fonction d'autocorrélation devient

$$G_{kl}^m(t) = \left\langle \frac{Y_2^{*m}[\vec{r}_{kl}(0)] \cdot Y_2^m[\vec{r}_{kl}(t)]}{r_{kl}^3(0) \cdot r_{kl}^3(t)} \right\rangle \quad [VI - 15 b]$$

La répartition en fréquence des fonctions d'autocorrélation est donnée par leur densité spectrale $J_{kl}^m(\omega)$:

$$J_{kl}^m(\omega) = \int_0^\infty G_{kl}^m(t) \cos(\omega t) dt \quad [VI - 16]$$

Les temps de relaxation longitudinaux T_{1Z} et $T_{1\rho}$, liés aux interactions entre spins identiques s'expriment alors par

$$\left. \begin{aligned} T_{1Z}^{-1} &= \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} \left[J_{kl}^1(\omega_0) + 4 J_{kl}^2(2\omega_0) \right] \\ T_{1\rho}^{-1} &= \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} \left[\frac{3}{2} J_{kl}^0(2\omega_1) + \frac{5}{2} J_{kl}^1(\omega_0) + J_{kl}^2(2\omega_0) \right] \end{aligned} \right\} [VI - 17 a]$$

avec $\omega_1 = \gamma H_1$ et $\omega_0 = \gamma H_0$.

2) Les modèles

a) la diffusion rotationnelle (modèle B.P.P.)

Ce modèle proposé par Blombergen - Purcell et Pound, suppose que la molécule effectue des rotations isotropes (ou uniaxiales) d'amplitudes aléatoires avec un temps caractéristique unique $\tau = \tau_i$ (ou τ_u).

Les fonctions d'autocorrélation $G(t)$ sont alors monoexponentielles et les densités spectrales sont des lorentziennes:

$$J_{kl}^m(\omega) = L(\omega, \tau_i) / r_{kl}^6 \quad \text{où } L(\omega, \tau_i) = \tau_i / (1 + \omega^2 \tau_i^2) \quad [VI - 17 b]$$

τ_i caractérise la "mémoire" des orientations moléculaires. Ce modèle dynamique est très bien adapté aux liquides (mouvement Brownien).

Par sa simplicité et malgré son manque de réalisme, il est couramment utilisé dans les solides.

Dans le cas de spins identiques, les expressions de T_{1Z} et $T_{1\rho}$ sont obtenus à partir de [VI - 17 a et b] .

$$\left. \begin{aligned} T_{1Z}^{-1} &= \frac{2}{3} \Delta M_2 \left\{ L(\omega_0, \tau) + 4L(2\omega_0, \tau) \right\} \\ T_{1\rho}^{-1} &= \frac{2}{3} \Delta M_2 \left\{ \frac{3}{2} L(2\omega_1, \tau) + \frac{5}{2} L(\omega_0, \tau) + L(2\omega_0, \tau) \right\} \end{aligned} \right\} [VI - 18]$$

où $\Delta M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) / r_{kl}^6$

ΔM_2 correspond à la différence entre les seconds moments des molécules fixes ou en rotation.

Les variations de $\text{Log } T_1$ en fonction de $\text{Log } \zeta$ sont représentées par une courbe en forme de V symétrique (figure VI - 2).

Expérimentalement, on effectue un ensemble de mesures à des températures T différentes, et on représente les variations de $T_1(T)$ par $\text{Log}(T_1(T)) = f(10^3/T)$.

Examinons trois domaines particuliers du temps caractéristique

* $\omega_1 \zeta \ll \omega_0 \zeta \ll 1$: cas du rétrécissement extrême. Il s'agit d'un mouvement rapide observé dans le domaine des hautes températures.

A partir de [VI - 18],

T_{1Z} et $T_{1\rho}$ s'expriment simplement par

$$T_{1Z} = T_{1\rho} = 3/10 \zeta \Delta M_2 \quad [VI - 19]$$

* $\omega_0 \zeta \gg \omega_1 \zeta \gg 1$: cas des longues corrélations. Dans ce cas, le mouvement est lent et observé dans le domaine des basses températures. On trouve :

$$T_{1\rho} = 4 \omega_1^2 \zeta / \Delta M_2 \ll T_{1Z} = 3 \omega_0^2 \zeta / 4 \Delta M_2 \quad [VI - 20]$$

* Dans le domaine des temps intermédiaires : T_{1Z} et $T_{1\rho}$ présentent un minimum tel que

$$\left. \begin{aligned} T_{1Z}^{\min} &= \omega_0 / \Delta M_2 \quad \text{pour } \zeta \simeq 0.6 / \omega_0 \\ T_{1\rho}^{\min} &= 4 \omega_1 / \Delta M_2 \quad \text{pour } \zeta \simeq 0.5 / \omega_1 \end{aligned} \right\} [VI - 21]$$

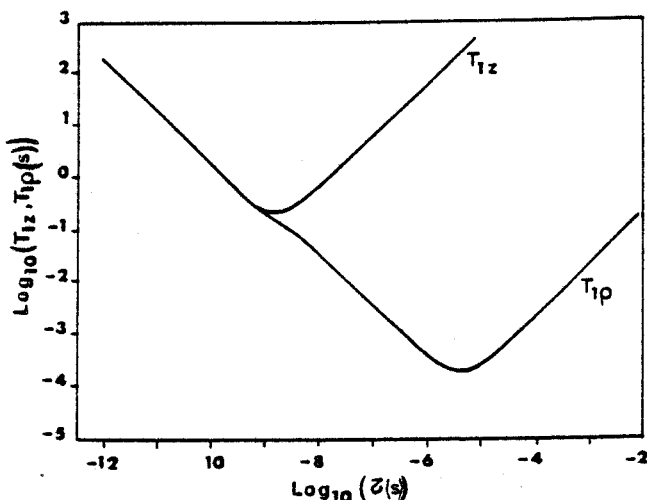
L'observation de ces minima permet de mesurer ΔM_2 . Le temps caractéristique ζ est alors déduit de l'affinement des T_{1Z} et $T_{1\rho}$ expérimentaux sur le modèle BPP (relation [VI - 18]). La mesure de T_{1Z} est bien adaptée aux temps de résidence ζ courts variant de $10^2/\omega_0$ à $10^{-2}/\omega_0$.

L'analyse de mouvements beaucoup plus lents est possible à partir de la mesure du $T_{1\rho}$ (ζ variant de $10^2/\omega_1$ à $10^{-2}/\omega_1$).

L'utilisation simultanée de ces deux temps de relaxation permet de couvrir un domaine très large de temps de résidence (10^{-3} à 10^{-12} s). De ce point de vue, la RMN se présente comme un outil très performant.

Si le temps de résidence suit purement une loi d'Arrhénius en fonction de la température, $\zeta(T) = \zeta_0 \exp(\Delta H/RT)$, les courbes $\text{Log}(T_{1Z}, T_{1\rho}) = f(10^3/T)$ présentent également une forme symétrique en V. La mesure des pentes des deux por-

Figure VI - 2



Variations de $\text{Log}_{10}(T_{1Z}, T_{1\rho})$ en fonction de $\text{Log}_{10}(\zeta(s))$, d'après [7].

tions de droites donne accès à l'énergie d'activation.

Plus généralement, τ_0 et ΔH sont déterminés par affinement des équations [VI - 18] sur les valeurs expérimentales T_{12} et $T_{1\rho}$.

Une dissymétrie des courbes de la figure VI - 2 correspond à plusieurs temps de résidence qui sont liés soit à :

— l'existence de plusieurs mouvements dont les énergies d'activation sont très différentes, et donc apparaissent à des températures très éloignées.

— une distribution des temps de résidence pour le même mouvement moléculaire s'effectuant dans des environnements locaux variables.

Dans ce cas, on peut introduire dans l'affinement, une fonction caractérisant cette distribution.

Ce phénomène a été observé sur le CNADM en phase vitreuse. Des études en RMN et en diffusion quasi élastique incohérente des neutrons [8], [9], conduisent qualitativement aux mêmes conclusions (annexe A - VI - 1)

b) modèle de Frenkel

* modèles dynamiques dans les adamantanes substitués

Dans ces composés, la molécule est rigide et peut a priori effectuer deux types de mouvements :

— une rotation uniaxiale, d'ordre p , de la molécule autour de son axe de plus haute symétrie, lui-même fixe dans le repère cristallin. La symétrie moléculaire C_{3v} limite l'ordre de la rotation aux valeurs 3, 6, ou 12. La molécule effectue alors des sauts de 120° , 60° , ou 30° . Les temps de résidence associés à ces rotations seront notés τ_{mp} . Les mouvements d'ordre égal ou supérieur à 12 pourront être décrits par un modèle de rotation uniaxiale libre.

— un basculement ("Tumbling") de l'axe moléculaire, dans un potentiel de symétrie cubique, caractéristique de ces phases plastiques. Cette réorientation moléculaire peut s'effectuer autour des axes cristallins C_4 , C_3 , C_2 et C_2' ($\langle 110 \rangle$). Les temps de résidence associés à ces processus seront notés $\tau_{C\beta}$ ($\beta = 4, 3, 2, 2'$).

Le modèle de Frenkel suppose que chaque processus de réorientation moléculaire correspond à des sauts discrets sur n positions d'équilibre équiprobables dans lesquelles la molécule reste pendant un temps τ_{mp} ou $\tau_{C\beta}$ unique. Le temps de saut d'une position d'équilibre à une autre est négligé devant le temps de résidence.

La théorie des groupes permet d'effectuer le calcul des fonctions d'autocorrélations intramoléculaires [20], [21], [22]. Celles-ci sont décrites par une suite d'exponentielles

$$G_{kl}^m(t) = r_{kl}^{-6} \sum_{\alpha} A_{kl,\alpha}^m \exp(-t / \tau_{\alpha}) \quad [\text{VI} - 22]$$

Les coefficients $A_{kl,\alpha}^m$ sont caractéristiques de la molécule et de son orientation dans le réseau. Les inverses des temps de corrélation $(\tau_{\alpha})^{-1}$ sont des combinaisons linéaires des inverses des temps de résidence. Leur nombre est fixé par le modèle qui décrit le désordre dynamique.

Les relations liant les temps de corrélation aux temps de résidence lorsque la molécule effectue une rotation uniaxiale ainsi qu'un basculement sont reportées en annexe A - VI - 2 .

Les inverses des temps de relaxation T_{12}^{-1} et $T_{1\rho}^{-1}$ s'expriment encore par une somme de lorentziennes.

* cas particuliers

— Lorsque la molécule n'effectue qu'un mouvement de rotation uniaxiale, les temps de résidence correspondant aux basculements sont supposés infinis. Ce mouvement de rotation uniaxiale est alors décrit par les temps de corrélation, deux dans le cas du modèle de sauts, un dans celui d'une rotation libre.

La dynamique des molécules dans les phases ordonnées ou semi ordonnées dans lesquelles ne subsiste que la rotation uniaxiale, a été analysée grâce à ces modèles.

La RMN du proton, seule, n'est pas capable de déterminer l'ordre de la rotation uniaxiale et doit faire appel à l'analyse structurale pour résoudre ce problème.

— De même, si l'on ne considère que les mouvements de basculement, T_{12} et $T_{1\rho}$ s'expriment en fonction de deux temps caractéristiques. Ce modèle n'est strictement applicable qu'aux molécules de symétrie O_h ou T_d .

La RMN du proton ne permet pas de préciser autour de quels axes la molécule effectue son basculement vers les positions d'équilibre déterminées par l'étude de la structure.

On choisit alors de décrire le mouvement à partir de l'un des temps de résidence ($\tau_{C\beta}$) en admettant que la molécule effectue des sauts sur des positions proches voisines. C'est ainsi que, lorsque l'axe dipolaire s'aligne suivant les directions $\langle 111 \rangle$ (FADM) ou $\langle 001 \rangle$ (CN, Br, ClADM) du cube, on décrit le mouvement par des temps de résidence τ_{C4} et τ_{C3} respectivement.

— Dans les phases plastiques, le mouvement des molécules résulte des deux types de réorientations décrits plus haut.

Généralement, la RMN du proton est incapable de déterminer l'ensemble des paramètres du modèle. Néanmoins, lorsque les deux mouvements s'effectuent à des fréquences très différentes, les caractéristiques dynamiques des deux mouvements peuvent être extraites des mesures des T_1 à des températures très différentes (exemple le CNADM: $\tau_{m12} \ll \tau_{C3} [2]$).

La mesure des temps de relaxation des 4 carbones indépendants des adamantanes substitués (5 dans le cas de CNADM) a permis d'augmenter le nombre d'informations sur les deux mouvements et donc de mieux les caractériser [6] .

Ces mesures sont effectuées par la technique du M A S (magic angle spinning) qui consiste à faire tourner l'échantillon à une fréquence ν_r autour d'un axe incliné d'un angle de $54^\circ 44'$ par rapport au champ \vec{H}_0 . Cette technique permet de diminuer fortement les couplages dipolaires et donc les largeurs de raies qui deviennent analogues à celles observées dans la phase liquide.

RELAXATION

DIELECTRIQUE

I -- INTRODUCTION [5] , [6] , [13]

Les molécules d'adamantane 1 substituées possèdent un moment dipolaire $\vec{\mu}$ porté par l'axe C_3 moléculaire.

Dans les phases plastiques, la polarisation macroscopique à l'équilibre est nulle. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'échantillon, les dipôles tendent à s'aligner parallèlement à celui-ci et donnent naissance à une polarisation \vec{P}_0 .

Lorsque l'on cesse d'appliquer le champ électrique, le système retourne à l'équilibre; ce phénomène est appelé relaxation diélectrique.

Dans un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω , la permittivité diélectrique complexe expérimentale s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad [VI - 23]$$

ϵ' = constante diélectrique ; ϵ'' = facteur de pertes

On note ϵ_s et ϵ_∞ les valeurs de ϵ' (pour $\omega = 0$ et $\omega \rightarrow \infty$) correspondant aux fréquences très petites ou très grandes devant celles des dipôles considérés.

Aux très hautes fréquences, seule intervient la polarisabilité des électrons et l'indice de réfraction n du matériau est lié à ϵ_∞ par

$$\epsilon_\infty \simeq n^2 \quad [VI - 24]$$

ϵ_s et ϵ_∞ sont déterminés précisément à partir de la courbe de COLE et COLE, représentant la variation de $\epsilon''(\omega)$ en fonction de $\epsilon'(\omega)$.

La valeur du moment dipolaire μ_s en phase solide est déduite de celle de la phase vapeur μ_v mesurée expérimentalement par :

$$\mu_s = \mu_v (2 + \epsilon_\infty) / 3 \quad [VI - 25]$$

Dans le cas du CNADM, $\mu_s \simeq 1.6 \mu_v$ [1]

II -- THEORIE DE DEBYE

DEBYE utilise l'hypothèse de dipôles non corrélés effectuant une diffusion rotationnelle isotrope caractérisée par un temps de corrélation τ_D unique. La polarisation $P(\tau)$ varie de façon monoexponentielle. Dans ce cas, on obtient :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau_D) \quad [VI - 26]$$

A chaque température, $\epsilon''(\omega)$ est une lorentzienne dont le maximum correspond à la fréquence critique F_C telle que :

$$F_C = (2\pi\tau_D)^{-1} \quad [VI - 27]$$

La courbe de COLE et COLE est dans ce cas un demi cercle centré sur ($\epsilon'' = 0$, $\epsilon' = (\epsilon_s + \epsilon_\infty) / 2$) et de rayon $(\epsilon_s - \epsilon_\infty) / 2$

III -- FONCTIONS DE CORRELATION EN RELAXATION DIELECTRIQUE

La fonction d'intercorrélation $\gamma(t)$ entre tous les dipôles, qui rend compte de la dynamique pour la relaxation diélectrique, est quasiment impossible à calculer.

Par contre, si on néglige les corrélations entre les différents moments dipolaires, la fonction d'autocorrélation, $G(t)$ correspondante, est très facilement calculable

$$G(t) = \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle / \mu^2 \quad [VI - 28]$$

BORDEWIJK [14] a montré que $G(t)$ et $\gamma(t)$ sont liées par l'intermédiaire du facteur g de corrélation de KIRWOOD - FRÖHLICH [15], [16]

$$\frac{\partial G(0)}{\partial t} = g \frac{\partial \gamma(0)}{\partial t} \quad [VI - 29]$$

$$\text{avec } g = \langle \vec{\mu}_1 \sum_i \vec{\mu}_i \rangle / \mu^2 = 1 + \sum_{i \neq 1} \langle \cos(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_i) \rangle \quad [VI - 30]$$

où la moyenne est prise sur toutes les orientations de tous les dipôles i entourant le dipôle 1, supposé être au centre d'une sphère macroscopique.

Si le processus est monoexponentiel :

$$\frac{\partial \gamma(0)}{\partial t} = -1 / \tau_\gamma \quad [VI - 31]$$

où τ_γ est le temps de corrélation

La valeur de g est expérimentalement accessible grâce à la mesure de ϵ_s et ϵ_∞ :

$$g = \frac{9 V k T}{4 \pi N \mu^2} \cdot \frac{(2 \epsilon_s + \epsilon_\infty)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\epsilon_s (2 + \epsilon_\infty)^2} \quad [VI - 32]$$

avec V = volume de l'échantillon

et N = nombre de dipôles contenus dans V

A partir de [VI - 30], on montre qu'un arrangement local antiparallèle (antiferroélectrique) sera caractérisé par $g < 1$. Un matériau ferroélectrique donnera $g > 1$. Dans le cas de dipôles non corrélés ou arrangés perpendiculairement, $g = 1$.

On sait calculer $G(t)$, donc $\partial G(0) / \partial t$, dans le cas du modèle simple de diffusion rotationnelle isotrope, ou du modèle de Frenkel dans le cas des solides. Dans ce dernier cas, l'analyse structurale fournit les positions d'équilibre de la molécule et on sait exprimer $\partial G(0) / \partial t$ par rapport aux temps de résidence $\tau_{C\beta}$. On trouve : $\partial G(0) / \partial t = -1 / \tau_{C\beta}$.

Le choix du temps de résidence associé au mouvement de basculement a été discuté au § RMN III - B2 b.

L'obtention de $\partial \gamma(0) / \partial t$ à partir de F_C est beaucoup plus délicate car elle fait intervenir le champ interne créé sur 1 dipôle par l'ensemble des dipôles environnants.

On trouve dans la littérature plusieurs expressions différentes. Les

plus utilisées actuellement sont celles que donnent GLARUM et COLE [17] et FATUZZO et MASON [18] :

$$\partial \chi(0) / \partial t = -2\pi F_C \quad [VI - 33]$$

$$\partial \chi(0) / \partial t = -2\pi F_C \cdot 3 \xi_s / (2 \xi_s + \xi_\infty) \quad [VI - 34]$$

Dans tous les cas, la courbe de COLE et COLE ($\xi'' = f(\xi')$) est un demi cercle pour un processus à temps de résidence unique.

IV -- TEMPS DE RESIDENCE DISTRIBUES

** Dans certains cas, la fonction $\xi'' = f(\xi')$ expérimentale présente un seul arc de courbe, mais n'a plus les caractéristiques déduites de la théorie de DEBYE (demi cercle centré sur l'axe ξ').

Pour rendre compte des résultats expérimentaux, COLE et COLE [23] ainsi que COLE et DAVIDSON [24] proposent les expressions suivantes pour la permittivité complexe :

$$\xi_{CC}^*(\omega) = \xi(\infty) + (\xi_s - \xi_\infty) / (1+i\omega\tau)^\gamma \quad \text{COLE et COLE} \quad [VI - 35]$$

$$\xi_{CD}^*(\omega) = \xi(\infty) + (\xi_s - \xi_\infty) / (1 + (i\omega\tau)^\delta) \quad \text{COLE et DAVIDSON} \quad [VI - 36]$$

ξ_{CC}^* permet de rendre compte d'un demi cercle dont le centre se situe en dessous de l'axe ξ' .

Ils admettent alors que la relaxation observée correspond à un processus unique mais dont les temps de résidence sont distribués autour d'une valeur moyenne. Cette distribution devrait être justifiée physiquement en admettant que la dynamique de ce mouvement varie d'une molécule à l'autre en fonction de son environnement local.

D'un point de vue phénoménologique, on peut rendre compte de ce processus en introduisant une fonction de distribution des temps de résidence.

Nous avons reporté dans l'annexe A-VI-1, l'étude des différentes fonctions couramment utilisées et leur influence sur les grandeurs physiques observables en RMN, en relaxation diélectrique et en IQNS.

** Dans d'autres cas, la courbe $\xi'' = f(\xi')$ peut présenter deux ou plusieurs "bosses" bien définies. Il s'agirait alors d'un processus à deux ou plusieurs temps de résidence très différents. Nous avons observé ce type de courbes pour les mélanges syncristallisés de 1 CNADM et 1 ClADM. Les mouvements rapides du 1 ClADM et lents du 1 CNADM ont ainsi pu être mis en évidence [19] .

V -- PROBLEMES EXPERIMENTAUX

De façon générale, on mesure l'admittance complexe d'un condensateur rempli d'échantillon et les méthodes utilisées dépendent de la gamme de fréquence.

** Entre 10^{-5} et 10^6 Hz, on applique une tension sinusoïdale, $V(t)$, sur le condensateur qui est parcouru par le courant $I(t)$. L'échantillonnage de $V(t)$ et $I(t)$ une dizaine de fois par période permet d'obtenir V_o, I_o, φ et donc ϵ^* avec précision. Aux hautes fréquences, cette méthode très précise est limitée par la vitesse des échantillonneurs.

** Aux fréquences intermédiaires (10^3 à 10^6 Hz), on compare l'admittance du condensateur échantillon à celle d'un étalon à l'aide de ponts de mesure.

** Aux très hautes fréquences (10^6 à 10^{10} Hz), on utilise la mesure du taux d'onde stationnaire sur un coaxial fermé par l'échantillon ou en guide d'onde.

En Relaxation Diélectrique et pour des phases plastiques cubiques, l'utilisation de monocristaux n'apporte pas plus d'informations qu'une expérience sur poudre. Par contre on doit, dans ce cas, tenir compte de la compacité de l'échantillon.

Actuellement, à LILLE, la gamme de fréquences exploitable en Relaxation Diélectrique est comprise entre 1 et 3.10^{10} Hz

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VI

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI

- [1] - VOLINO F. - 1985 - Diffusive molecular motion : cours à l' ILL (Grenoble).
- [2] - AMOUREUX et al. - 1986 - Poster Session .
41th International Meeting on Dynamics of Molecular Crystals . Grenoble
- [3] - BEE M. - 1987 - Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications
to Solid State Chemistry, Biology and Material Science. Adam & Hilger Publishers.
- [4] - ABRAGAM A. - 1961 - The principles of nuclear magnetism, Clarendon Press, Oxford
- [5] - SAHOUR . - 1986 - Thèse 3^{ème} cycle ; Université Lille I.
- [6] - DECRESSAIN R. - 1986 - Thèse d'Université ; Université Lille I.
- [7] - HARRIS R.K. - 1983 - Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Longman Scientific & Technical ; Harlow, Essex. England.
- [8] - BEE M., FOULON M., AMOUREUX J.P. - 1986 - Poster session at the 41th International meeting on dynamics of molecular crystals , Grenoble.(30/6 to 4/7/1986).
- [9] - BEE M., FOULON M., CAUCHETEUX C., AMOUREUX J.P., & POINSIGNON C. - 1987 -
J. Phys. C . Solid state phys.; 20, 337 - 349.
- [10] - MEYER M. and COCCOTTI G. - 1985 - Molecular Physics; Vol 56, n° 6, 1235-1248
- [11] - MEYER M., MARHIC C. & CICCOTTI G. - 1986 - Molecular Physics; Vol 58, n° 4
723 - 733.
- [12] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BEE M., BENADDA M.D. & MORE M. - 1985 - Molecular Physics; Vol 55, n° 1, 241.
- [13] - AMOUREUX J.P. - 1980 - Thèse d'Etat; Université Lille I.
- [14] - BORDEWIJK P.Z. - 1980 - Naturforsch Teil; A 35, 1207 - 1217.
- [15] - KIRKWOOD J. - 1969 - J. Chem. Phys.; 7, 911.
- [16] - FROHLICH H. - 1949 - Theory of Dielectrics; Oxford , Clarendon Press.
- [17] - GLARUM S.H. - 1972 - Molecular Physics; 24, 1327.
- [18] - FATTUZO E. & MASON P.R. - 1967 - Proc. Phys. Soc. London; 90, 741.
- [19] - FOULON M., MAGNIER D., AMOUREUX J.P., GORS C. & MULLER M. - 1986 - Poster,
3A 35, at the tenth European Crystallographic Meeting; Wroclaw, Poland(8/1986).
- [20] - RIGNY P. - 1972 - Physica; 59, 707.
- [21] - VIRLET J. - 1971 - Thèse Docteur es Sciences; Université Paris Sud.
- [22] - QUIROGA L. - 1982 - Thèse 3^{ème} cycle; Université P. et M. Curie.
- [23] - COLE K.S. and COLE R.H. - 1941 - J. Chem. Phys.; 9, 341.
- [24] - DAVIDSON D.W. and COLE R.H. - 1951 - J. Chem. Phys.; 19, 1484.

CHAPITRE VII

DIFFUSION INCOHERENTE QUASIELASTIQUE des NEUTRONS

SOMMAIRE du CHAPITRE VII

Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (I Q N S)

- I -- INTRODUCTION
 - II -- LES FONCTIONS DE DIFFUSION NEUTRONIQUE
 - III -- LA DIFFUSION INCOHERENTE PAR UN PROTON D'UNE MOLECULE
 - IV -- LES MODELES DE DIFFUSION ROTATIONNELLE ET TRANSLATIONNELLE ISOTROPE
 - A) La diffusion rotationnelle isotrope
 - B) La diffusion translationnelle isotrope
 - C) Le facteur de structure élastique incohérent (EISF)
 - V -- REMARQUES D'ORDRE EXPERIMENTAL
 - A) La fonction d'appareil
 - B) L'EISF expérimental
 - C) Le moment de transfert Q
 - D) Comparaisons : modèle - expérience
 - VI -- MODELES DE ROTATIONS POUR LES PHASES (SEMI)ORDONNEES ET PLASTIQUES
 - A) Modèle de sauts sur p sites d'un cercle
 - 1) Saut d'un site à un proche voisin
 - a) la loi de diffusion
 - b) discussions
 - 2) Généralisation du modèle de rotation uniaxiale
 - B) Modèles de réorientations autour des axes cristallins : basculement
 - VII -- LES INSTRUMENTS D'IQNS DE L'ILL
 - A) Les conditions expérimentales
 - B) L'instrument IN 5
 - C) L'instrument IN 6
 - D) L'instrument IN 10
 - VIII -- TRAITEMENT DES DONNEES - AFFINEMENT
 - A) Le spectre incohérent diffusé expérimental
 - B) Comparaison de la diffusion expérimentale et théorique
- CONCLUSIONS GENERALES DE LA 3^{ème} PARTIE

CHAPITRE VII

Diffusion quasiélastique incohérente des neutrons (IQNS)

I -- INTRODUCTION [1] , [2]

Une expérience de diffusion consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau d'intensité I_0 monochromatique auquel on associe une onde plane caractérisée par un vecteur d'onde \vec{k}_0 et une énergie E_0 . On mesure le nombre I de neutrons diffusés (par seconde) dans un angle solide $d\Omega$ et dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$.

Ces neutrons diffusés ont un moment compris entre \vec{k} et $\vec{k} + d\vec{k}$ tel que

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad [\text{VII} - 1]$$

Dans le processus de diffusion, le neutron perd (ou gagne) l'énergie de transfert E_t et subit un changement de direction caractérisé par le vecteur \vec{Q}

$$E_t = E - E_0 = \hbar \omega = \hbar^2 (k^2 - k_0^2) / 2m \quad [\text{VII} - 2]$$

$$\text{et } \vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad [\text{VII} - 3]$$

La section efficace de diffusion σ_i d'un noyau i comporte un terme de diffusion cohérente (coh) et un terme de diffusion incohérente (inc) et s'exprime simplement en fonction des longueurs de diffusion b_i^{coh} et b_i^{inc} par :

$$\sigma_i^{\text{coh}} = 4 \pi (b_i^{\text{coh}})^2 \quad [\text{VII} - 4]$$

$$\sigma_i^{\text{inc}} = 4 \pi (b_i^{\text{inc}})^2$$

Dans le cas de composés hydrogénés, la diffusion cohérente est négligeable devant la diffusion incohérente. Dans la suite nous ne considérerons que la diffusion incohérente. Pour alléger la notation, nous supprimerons l'indice (inc) dans toutes les relations.

II -- LES FONCTIONS DE DIFFUSION NEUTRONIQUE

Le potentiel d'interaction, H_C , entre les neutrons et les N particules i de l'échantillon s'écrit :

$$H_C = (2\pi\hbar^2 / m) \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad [\text{VII} - 5]$$

où \vec{r} et \vec{r}_i repèrent les positions du neutron et de la particule i . m est la masse du neutron.

L'hamiltonien moyen de couplage, \overline{H}_C , (relation [VI - 3]) se calcule alors par :

$$\overline{H}_C = \frac{1}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \sum_i b_i \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \quad [\text{VII} - 6]$$

où V = volume irradié

La fonction de corrélation G(t) déduite de [VI - 8] s'écrit :

$$G(t) = \frac{1}{N} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mV} \right)^2 \sum_i \sum_j \langle b_i b_j \exp \left\{ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t) \right\} \exp \left\{ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0) \right\} \rangle \quad [VII - 7]$$

Si l'on ne considère que la diffusion incohérente des protons, H, et sachant que la longueur de diffusion b_H , est indépendante de la position \vec{r}_H , G(t) devient

$$G(t) = \frac{1}{N} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mV} \right)^2 \sum_H b_H^2 \langle \exp \left\{ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(t) \right\} \exp \left\{ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(0) \right\} \rangle \quad [VII - 8]$$

Dans cette expression, les vecteurs \vec{r}_H dans les opérateurs exponentiels décrivent la position du même proton au temps 0 et au temps t.

On montre que l'intensité diffusée par unité d'énergie et d'angle solide (Ω) appelée section efficace différentielle double, $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$, s'exprime par :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{N} \sum_H b_H^2 \langle \exp \left\{ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(t) \right\} \exp \left\{ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(0) \right\} \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad [VII - 9]$$

La fonction intermédiaire de diffusion $I(\vec{Q}, t)$ est introduite sous la forme

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_H b_H^2 \langle \exp \left\{ i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(t) \right\} \exp \left\{ -i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(0) \right\} \rangle \quad [VII - 10]$$

La loi de diffusion $S(\vec{Q}, \omega)$, dans l'espace (\vec{Q}, ω) , est définie comme la transformée de Fourier temporelle de $I(\vec{Q}, t)$

$$S(\vec{Q}, \omega) = (2\pi N)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad [VII - 11]$$

et VII - 9 s'écrit simplement

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} S(\vec{Q}, \omega) \quad [VII - 12]$$

La mesure du nombre I de neutrons diffusés donne directement accès à $S(\vec{Q}, \omega)$ puisque

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{d\Omega d\omega} \frac{I}{I_0} \quad [VII - 13]$$

La fonction de diffusion intermédiaire $I(\vec{Q}, t)$, VII - 10, assure la liaison entre l'expérience et la fonction de corrélation G(t), [VII - 8].

$$I(\vec{Q}, t) \propto G(t)$$

La loi de diffusion neutronique $S(\vec{Q}, \omega)$, se présente comme une fonction de densité spectrale dépendante de \vec{Q} .

III -- LA DIFFUSION INCOHERENTE PAR UN PROTON D'UNE MOLECULE

Le calcul de la diffusion incohérente nécessite l'évaluation du terme $\langle \exp(+i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(t)) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{r}_H(0)) \rangle$.

Ce calcul est très compliqué (voire irréalisable) si l'on tient compte de tous les mouvements. Il est donc nécessaire de prendre quelques hypothèses simplificatrices. Nous considérerons un échantillon constitué de molécules identiques et rigides contenant un atome d'hydrogène.

La molécule est repérée par le vecteur $\vec{r}_{Tr}^G(t)$ joignant son centre de masse à l'origine du réseau cristallin.

La position au temps t du proton dans la molécule dépend de l'orientation de celle-ci. Si Ω désigne l'ensemble des 3 angles d'Euler qui définissent cette orientation, le vecteur $\vec{r}_R(\Omega, t)$ donne la position du proton par rapport au centre de masse immobile de la molécule. Le module de $\vec{r}_R(\Omega, t)$ est constant.

Le vecteur $\vec{u}(t)$ mesure le déplacement de l'atome H, par rapport à sa position moyenne dans la molécule, dû aux vibrations.

La position d'un proton au temps t définie par $\vec{r}(t)$ est donnée par

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_{Tr}^G(t) + \vec{r}_R(\Omega, t) + \vec{u}(t) \quad [\text{VII} - 14]$$

Lorsque l'on fait l'hypothèse que les mouvements de translations, de rotations et de vibrations internes sont totalement découplés, le calcul de $I(\vec{Q}, t)$ devient possible.

On montre que la fonction de diffusion intermédiaire s'exprime simplement par le produit de 3 termes caractéristiques de ces mouvements.

$$I(\vec{Q}, t) = I^{Tr}(\vec{Q}, t) \cdot I^R(\vec{Q}, t) \cdot I^V(\vec{Q}, t) \quad [\text{VII} - 15]$$

(Tr : translation; R : rotation; v : vibration)

Pour un solide, la loi de diffusion s'exprime sous la forme d'un produit de convolution:

$$S(\vec{Q}, \omega) = S^{Tr}(\vec{Q}, \omega) \otimes S^R(\vec{Q}, \omega) \otimes S^V(\vec{Q}, \omega) \quad [\text{VII} - 16]$$

Les vibrations internes sont généralement de hautes fréquences et entraînent des transferts d'énergie (de l'ordre de 100 meV) beaucoup plus grands que ceux qui sont associés aux mouvements de réorientation (inférieurs au meV).

Cette remarque permet d'écrire VII - 16 sous une forme simplifiée :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \left\{ S^R(\vec{Q}, \omega) + S^I(\vec{Q}, \omega) \right\} \quad [\text{VII} - 17]$$

où $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome correspondant aux vibrations internes et externes.

Le facteur $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$ se présente donc comme un terme de Debye - Waller.

$S^R(\vec{Q}, \omega)$ est la loi de diffusion de rotation et correspond à la partie quasiélastique du spectre. On écrira

$$S^{quasi}(\vec{Q}, \omega) = S^R(\vec{Q}, \omega) \quad [\text{VII} - 18]$$

$S^I(\vec{Q}, \omega)$ est un terme de diffusion inélastique dont la contribution dans la région quasiélastique est faible.

Si les déplacements translationnels sont à longue portée, (exemple des liquides), la partie quasiélastique s'exprime par :

$$S^{\text{quasi}}(\vec{Q}, \omega) = S^R(\vec{Q}, \omega) \otimes S^{\text{Tr}}(\vec{Q}, \omega) \quad [\text{VII} - 19]$$

Dans ce qui suit, nous ne considérerons que la diffusion incohérente quasiélastique dans le but d'analyser les mouvements monomoléculaires.

Remarques: * L'hypothèse d'une faible influence des mouvements de rotation et des vibrations de réseau sur les vibrations intramoléculaires est généralement bien fondée. Par contre, l'hypothèse du couplage négligeable entre les mouvements de translation et de rotation dans le solide est moins satisfaisante.

* Lorsque la molécule contient des protons non équivalents, les relations précédentes doivent être moyennées sur l'ensemble des protons. Dans de tels cas, de molécules non rigides, extraire les caractéristiques des mouvements des différentes parties de la molécule devient un problème très complexe. Lorsqu'une deutériation sélective des divers groupements moléculaires est possible, on peut analyser le mouvement d'un seul type de protons indépendamment des autres et ainsi, résoudre ce problème. BEE et LONGUEVILLE [3], [4], [10], [14], ont appliqué cette méthode avec succès pour l'étude de l'acide Pivalique en phase plastique.

IV -- LES MODELES DE DIFFUSION ROTATIONNELLE ET TRANSLATIONNELLE ISOTROPE

Nous rappellerons ici les conditions dans lesquelles ces deux modèles permettent de décrire des mouvements de rotation ou de translation. Nous ne donnerons que les résultats essentiels et renvoyons le lecteur à la littérature pour les détails des calculs [1], [2]. Par la suite, nous n'envisagerons que la diffusion par des échantillons pulvérulents.

A) La diffusion rotationnelle isotrope

Ce modèle suppose que la molécule effectue des rotations au hasard d'angles petits. Le proton saute sur des positions équiprobables situées sur une sphère de rayon $|\vec{r}_R(\Omega)| = \rho$. Ω caractérise l'orientation de la molécule à l'instant t .

La fonction de diffusion intermédiaire s'exprime par :

$$I(Q, t) = j_0^2(Q\rho) + \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Q\rho) \exp\{-l(l+1) D_R t\} \quad [\text{VII} - 20]$$

où les $j_l(Q\rho)$ sont les fonctions de Bessel sphériques et D_R est la constante de diffusion rotationnelle isotrope

$$S^R(Q, \omega) \text{ est obtenue par la transformée de Fourier temporelle de } I(\vec{Q}, t):$$

$$S^R(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(Q) L(\omega, \delta_l) \quad [\text{VII} - 21 a]$$

$$\text{où les } L(\omega, \delta_l) = \frac{1}{\pi} \times \frac{\delta_l}{1 + \omega^2 \delta_l^2} \text{ sont des lorentziennes VII - 21 b}$$

$$\text{et } A_0(Q) = j_0^2(Q\rho) \quad [\text{VII} - 21 c]$$

$$A_1(Q) = (2l+1) J_1^2(Q\rho)$$

Le temps de corrélation $\bar{\sigma}_1$ est relié à D_R par :

$$\bar{\sigma}_1 = [1(1+1) D_R]^{-1} \quad [\text{VII} - 21 \text{ d}]$$

Le spectre (figure VII - 1 a) comporte donc une partie purement élastique et une partie quasiélastique dont la largeur est proportionnelle au coefficient de diffusion D_R . Le coefficient $A_0(Q)$ est appelé facteur de structure élastique incohérent (EISF). Les coefficients $A_1(Q)$ sont les facteurs de structure quasiélastiques.

B) La diffusion translationnelle isotrope ou self - diffusion

Le calcul de la loi de diffusion est effectué à partir de la probabilité $P(\vec{d}, \vec{d}_0)$ de trouver la particule à \vec{d} au temps t alors qu'elle se trouvait en \vec{d}_0 au temps 0. On trouve

$$I_{\text{inc}}(Q, t) = \exp(-D_T Q^2 t) \quad \text{et} \quad S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_T Q^2}{(D_T Q^2)^2 + \omega^2} \quad [\text{VII} - 22]$$

où D_T est la constante de diffusion translationnelle.

La figure de diffusion ne présente plus de pic élastique mais seulement une partie quasiélastique de largeur à mi hauteur proportionnelle à D_T et Q^2 (figure VII - 1 b)

Remarque : Si l'on suppose que la molécule effectue un mouvement de rotation et un mouvement de translation isotropes et indépendants, la loi de diffusion dans le domaine quasiélastique est donnée par [VII - 19].

Le spectre observé contient une somme de lorentziennes dont les largeurs dépendent des deux mouvements et dont les amplitudes $A_1(Q)$ sont fonction de Q .

Il est alors difficile d'extraire les paramètres caractéristiques de la translation et de la rotation; ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on doit tenir compte expérimentalement de la fonction d'appareil.

C) Le facteur de structure élastique incohérent (EISF)

De façon générale, on montre que la valeur de l'EISF, fonction de Q , dépend du type de rotation qu'effectue le proton. Le calcul de l'EISF à partir de modèles décrivant la dynamique moléculaire doit permettre, après comparaison avec sa valeur expérimentale, de caractériser le type de mouvement.

De plus, on démontre que les facteurs de structure sont liés par :

$$A_0(Q) + \sum_1 A_1(Q) = 1 \quad \forall Q \quad [\text{VII} - 23]$$

V -- REMARQUES D'ORDRE EXPERIMENTAL

Le traitement des données expérimentales, pour leur affinement sur un modèle, nécessite la connaissance exacte de la fonction d'appareil et du vecteur \vec{Q} de diffusion (son module Q dans le cas d'une étude sur poudre).

A) La fonction d'appareil

Les modèles présentés précédemment supposent que les neutrons "incidents" (sur l'échantillon) ont une énergie E_0 et donc que la distribution en énergie est un pic de Dirac indépendant de Q .

Expérimentalement, ces conditions ne sont pas réalisables.

* La résolution en énergie (élastique) dépend de l'appareil, et peut être caractérisée par sa demi largeur à mi hauteur ΔE notée HWHM (nous l'appellerons résolution instrumentale) ou encore par $\Delta E/E_0$.

Cette fonction d'appareil a la forme d'un triangle pour l'instrument IN5, d'une gaussienne pour IN6 et doit être mesurée point par point pour IN10.

La résolution instrumentale limite le domaine d'exploration des temps caractéristiques des mouvements moléculaires étudiés.

Des temps compris entre 10^{-9} et 10^{-12} s sont aisément mesurables sur les appareils de l'ILL, IN10 : 10^{-9} à 10^{-10} s, IN5 : 10^{-10} à 10^{-11} s et IN6 : 10^{-11} à 10^{-12} s.

* La résolution instrumentale dépend généralement de Q .

Chaque instrument sera caractérisé par :

- l'énergie E_0 des neutrons incidents
- sa résolution en énergie
- le domaine des vecteurs de diffusion accessibles
- la résolution en Q
- le flux de neutrons sur l'échantillon

B) L'EISF expérimental

On peut extraire des spectres expérimentaux, les parties purement élastique (\mathcal{I}^{el}) et quasiélastique (\mathcal{I}^{quasi}) et ainsi, mesurer l'EISF expérimental $A_0^{exp}(Q)$ par : $A_0^{exp}(Q) = \mathcal{I}^{el}(Q) / (\mathcal{I}^{el}(Q) + \mathcal{I}^{quasi}(Q))$ [VII - 24]

Sa comparaison avec les EISF calculés à l'aide de différents modèles doit permettre de préciser le type de mouvement qu'effectue la molécule.

C) Le moment de transfert \vec{Q}

Les fonctions de la diffusion incohérente font intervenir le vecteur \vec{Q} . Expérimentalement, on mesure l'intensité diffusée pour différentes valeurs de l'angle de diffusion $\varphi = 2\theta$.

Le moment de transfert $|\vec{Q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0|$ varie, dans un spectre donné avec l'énergie de transfert :

$$Q = Q(\varphi, \omega) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left\{ 2E_0 + \hbar\omega - 2(E_0(E_0 + \hbar\omega))^{1/2} \cos \varphi \right\} \right]^{1/2} \quad [VII - 25]$$

E_0 = énergie du neutron incident

m = masse du neutron

La valeur de Q au pic élastique ($\omega = 0$), $Q(\varphi, 0)$ est classique

$$Q(\varphi, 0) = 4\pi \frac{\sin(\varphi/2)}{\lambda_0} \quad [VII - 26]$$

La détermination graphique de l'EISF pour un angle \emptyset de diffusion moyen ($A_0(\emptyset)$), peut différer légèrement de la valeur théorique ($A_0(Q)$), obtenue à partir d'un modèle, puisque Q varie en fonction \emptyset et $\pi \omega$ (relation [VII - 25]).

Enfin il faut noter que le spectre est forcément limité du coté des pertes d'énergie par $\pi \omega_1 = -E_0$.

D) Comparaison modèle - expérience

La détermination complète des caractéristiques du mouvement sera obtenue par affinement de la loi de diffusion théorique(modèle) sur les spectres expérimentaux.

Le modèle de diffusion rotationnelle isotrope n'est pas bien adapté à la description des mouvements de rotation uniaxiale et de basculement qu'effectue la molécule dans les phases (semi)ordonnées et plastiques des composés que nous étudions. Nous envisageons maintenant de décrire les modèles couramment utilisés dans ces deux cas.

VI --MODELES DE ROTATIONS POUR LES PHASES (SEMI)ORDONNEES ET PLASTIQUES

Nous ne présenterons ici que les modèles de sauts sur des positions d'équilibre équiprobables (modèle de FRENKEL). Chaque type de saut est caractérisé par un temps de résidence τ_i .

Rappelons qu'il s'agit de déterminer la probabilité, $P(\Omega, \Omega_0, t)$, que la molécule ait l'orientation Ω au temps t si au temps 0 elle était à Ω_0 .

A) Modèle de sauts sur p sites d'un cercle

La molécule tourne autour d'un axe par saut discret d'un des p sites à un autre.

1) Saut d'un site à un proche voisin

a) la loi de diffusion

L'angle de rotation est donc $\pm 2 \pi / p$ et on admettra que le temps de résidence τ_{mp} est unique.

La probabilité $P_j(t)$ de trouver la molécule dans le site j au temps t s'exprime [5] par :

$$\frac{d P_j(t)}{dt} = \frac{1}{2\tau} \left\{ P_{j-1}(t) - 2 P_j(t) + P_{j+1}(t) \right\} \quad [\text{VII} - 27]$$

et la loi de diffusion devient :

$$S^R(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \bar{G}(\omega) + \sum_{l=1}^{p-1} A_l(\vec{Q}) \frac{1}{\pi} \frac{\tau_l}{1 + \omega^2 \tau_l^2} \quad [\text{VII} - 28]$$

avec pour un échantillon pulvérulent, $(Q = |\vec{Q}|) :$

$$A_l(Q) = \frac{1}{p} \sum_{n=0}^{p-1} j_0(Q r_n) \cos \left(\frac{2\pi l n}{p} \right) \quad [\text{VII} - 29]$$

Les r_n sont les distances entre deux positions après rotations de $\frac{2\pi n}{p}$. Donc :

$$r_n = 2 r \sin \left(\frac{n\pi}{p} \right) \quad \text{[VII - 30]}$$

où r est la distance du proton à l'axe de rotation.

Les temps de corrélation ζ_1 s'expriment facilement à partir du temps de résidence

$$\zeta_1^{-1} = 2 \zeta_{mp}^{-1} \sin^2 \frac{\pi l}{p} \quad \text{[VII - 31]}$$

ζ_1^{-1} représente la demi largeur à mi hauteur de la lorentzienne d'ordre 1.

La valeur $1/\zeta_0 = 0$ correspond à la diffusion purement élastique. Nous noterons que la forme générale de l'expression [VII - 28] de la loi de diffusion est analogue à celle obtenue avec le modèle de diffusion rotationnelle isotrope [VII - 21 a].

Les expressions des temps de corrélation ζ_1 et des facteurs de structure ont été explicitées pour les modèles de rotation uniaxiale d'ordre 2, 3, 4, 6 et 12 et reportées en annexe A - VII - 1.

b) discussions :

Nous discuterons les propriétés de la loi de diffusion pour une rotation uniaxiale d'ordre p en choisissant l'exemple de la molécule de 1 CNADM dans sa phase plastique [11]. En effet, le mouvement de basculement de la molécule est très lent ($\zeta \approx 10^{-7}$ s) et sa contribution à la diffusion quasiélastique est tout à fait négligeable. [12], [13].

La géométrie moléculaire est bien connue. Les EISF correspondant aux modèles de rotation d'ordre 2, 3, 4, 6 et 12 sont donc facilement calculables à partir des distances à l'axe de rotation des trois types de protons que contient la molécule (Fig. VII - 3 a).

* La valeur limite des vecteurs de diffusion expérimentalement accessibles se situe à environ 2.4 \AA^{-1} (IN6 : $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$). Dans ces conditions, on remarque que les EISF des modèles de rotation uniaxiale d'ordre 6 ou 12 sont très peu différents. Il sera donc difficile de trancher entre ces deux types de mouvements.

Par contre, le domaine de valeurs de Q , pour discerner des rotations d'ordre 2, 3, 4 ou 6 (12) est situé entre 1.5 et 2.3 \AA^{-1} .

* La contribution quasiélastique au spectre de diffusion incohérente dépend fortement du modèle.

Pour les modèles de rotation uniaxiale d'ordre 2 ou 3, l'élargissement du spectre n'est fonction que d'un seul temps de corrélation ζ_1 . L'amplitude de la contribution quasiélastique ne dépend que du facteur de structure $A_1(Q)$.

Pour les trois autres modèles ($p=4, 6, 12$), la partie quasiélastique est décrite par plusieurs lorentziennes de largeurs croissantes, et d'amplitudes $A_1(Q)$. La largeur de la contribution quasiélastique varie ici fortement avec Q . Les variations des facteurs de structure en fonction de Q pour le modèle $p = 12$ ont été tracées sur la figure VII - 3 b.

* Dans le cas où le nombre de positions d'équilibre moléculaire est important ($p > 12$)

le modèle de diffusion rotationnelle isotrope est satisfaisant et on pourra assimiler la demi largeur de la 1^{ère} lorentzienne ($1/\tau_1$) à la constante de diffusion rotationnelle isotrope D_R (relation [VII - 21 d]): $1/\tau_1 = D_R$.

2) Généralisation du modèle de rotation uniaxiale

Le modèle décrit précédemment impose que la molécule (le proton) saute d'un site j à un site proche voisin. Si la rotation (d'ordre p) peut s'effectuer sur l'une quelconque des positions d'équilibre (rotation $\frac{2\pi n}{p}$), la théorie des groupes permet de trouver les relations entre les différents temps de relaxation et de résidence.

Dans le cas d'une rotation sur 6 positions d'équilibre par exemple, on trouve:

$$\left. \begin{aligned} (\tau_0)^{-1} &= 0 \\ (\tau_1)^{-1} &= (\tau_5)^{-1} = (\tau_{m6})^{-1} + 3(\tau_{m3})^{-1} + 2(\tau_{m2})^{-1} \\ (\tau_2)^{-1} &= (\tau_4)^{-1} = 3(\tau_{m6})^{-1} + 3(\tau_{m3})^{-1} \\ (\tau_3)^{-1} &= 4(\tau_{m6})^{-1} + 2(\tau_{m2})^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ [VII - 32]}$$

B) Modèles de réorientations autour d'axes cristallins. "Basculement"

Ce type de mouvement a été défini au chapitre VI. THIBAUDIER et VOLINO [7] ont donné une méthode de calcul par la théorie des groupes [6].

Dans le cas du groupe de symétrie O du cube, on trouve les relations suivantes entre les temps de corrélations et les temps de résidence associés aux rotations autour des axes C_4 , C_3 , C_2 et C_2' :

$$\left. \begin{aligned} (\tau_1)^{-1} &= 0 \\ (\tau_2)^{-1} &= 2\tau_{C_2'}^{-1} + 2\tau_{C_4}^{-1} \\ (\tau_3)^{-1} &= \tau_{C_2'}^{-1} + \frac{3}{2}\tau_{C_3}^{-1} + \tau_{C_4}^{-1} \\ (\tau_4)^{-1} &= \frac{4}{3}\tau_{C_2}^{-1} + \frac{2}{3}\tau_{C_2'}^{-1} + \tau_{C_3}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{C_4}^{-1} \\ (\tau_5)^{-1} &= \frac{4}{3}\tau_{C_2}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{C_2'}^{-1} + \tau_{C_3}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{C_4}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ [VII - 33]}$$

Le calcul des facteurs de structure est compliqué : il dépend de la géométrie moléculaire et du groupe de symétrie cristalline.

A titre d'exemple, les facteurs de structure correspondant aux réorientations du Chloroadamantane entre les axes d'ordre 4 du réseau cubique (phase plastique) ont été tracés sur la figure VII - 4. On remarquera qu'il existe une zone de valeurs de Q où l'EISF s'annule (contribution élastique nulle) et où il sera donc intéressant d'effectuer des mesures.

THIBAUDIER et VOLINO [7] ont proposé un formalisme pour tenir compte des deux types de mouvements lorsqu'il sont observables en même temps, mais non couplés.

VII -- LES INSTRUMENTS D'IONS DE L'ILL [1] : IN5, IN6, IN10.

A) Les conditions expérimentales

Les neutrons incidents sont extraits du faisceau provenant de la source froide ($3 \text{ \AA} < \lambda < 12 \text{ \AA}$).

Au niveau de l'échantillon, les neutrons incidents seront sélectionnés de telle façon que leur distribution en énergie ($E_0 \pm d E_0$), centrée sur E_0 , et en angle solide (autour de \vec{k}_0), soit de largeur faible par rapport aux phénomènes que l'on cherche à mettre en évidence.

Généralement, l'énergie finale E_f des neutrons diffusés par l'échantillon est mesurée par la technique du temps de vol (IN5, IN6).

A la distance L de l'échantillon, le temps de vol Δt d'un neutron de vitesse v s'exprime tout simplement :

$$\Delta t = L/v = L / (2E/m)^{1/2} \quad [\text{VII} - 34]$$

Cette mesure de Δt donne accès à l'énergie de transfert .

Le nombre de neutrons diffusés est mesuré par des détecteurs (^3He), reliés à un système électronique (base de temps de vol) qui permet le découpage du temps de vol en canaux de $0.5\mu\text{s}$.

La position du détecteur par rapport au faisceau incident et à l'échantillon définit la direction du vecteur d'onde des neutrons diffusés et donne accès au vecteur \vec{Q} de diffusion.

L'échantillon, monocristallin ou sous forme de poudre, est contenu dans un container cylindrique plat en aluminium fermé hermétiquement. La surface utile est d'environ 20 cm^2 et l'épaisseur de produit est choisie en fonction de sa diffusion. On cherche un compromis pour que le flux de neutrons diffusés soit suffisamment important tout en restant faible pour éviter les problèmes de diffusion multiple. Une transmission de l'ordre de 0.92 correspondant à une épaisseur de l'ordre de 0.3mm (dans nos expériences) est le plus souvent adoptée.

Le spectromètre est généralement rempli d'hélium pour éviter l'absorption et la diffusion des neutrons pendant leur trajet de l'échantillon aux détecteurs.

B) L'instrument IN5 (Figure VII - 5)

Le faisceau incident est rendu quasi-monochromatique par sélection mécanique des vitesses des neutrons.

Le faisceau incident est "haché" par 4 disques percés d'une ou plusieurs fentes et tournant à des vitesses comprises entre 6000 et 20000 tours/mm. Le déphasage entre le premier "chopper" et le dernier définit la vitesse (v_0) des neutrons (donc leur énergie E_0) qui sont susceptibles de traverser le système. Les deux autres "choppers" permettent d'éliminer les neutrons de vitesses sous multi-

ples de v_0 et d'éviter le recouvrement de neutrons diffusés, ralentis ou accélérés, provenant de deux paquets émis consécutivement.

La résolution de IN5, de forme triangulaire varie peu en fonction de Q et est comprise entre 10 et 50 μeV selon les conditions expérimentales. La diffusion peut être analysée jusqu'à un angle de diffusion égal à 132° .

C) L'instrument IN6 (Figure VII - 6)

Cet instrument utilise une méthode de focalisation spatiale et temporelle [8], [1] .

Un premier monochromateur, constitué de trois groupes de cristaux de graphite pyrolitique, assure la sélection de la longueur d'onde ainsi que la focalisation sur l'échantillon. Les trois groupes de cristaux peuvent être positionnés pour réfléchir sélectivement l'une des quatre longueurs suivantes : 4.1, 4.6, 5.1 ou 5.9 \AA .

Cette technique permet d'obtenir un flux de neutrons important sur l'échantillon aux dépens de la résolution en énergie. En effet, la focalisation spatiale nécessite que les trois groupes de cristaux ne soient pas parallèles et la longueur d'onde du faisceau réfléchi est comprise entre λ_A et λ_B correspondant aux angles de diffraction θ_A et θ_B (figure VII - 6, détail b).

L'amélioration de cette résolution est obtenue grâce à une focalisation en temps.

Les neutrons provenant du cristal A sont plus lents que ceux qui proviennent de B. Un chopper de FERMI, tournant à la fréquence ν , autour d'un axe vertical, permet de "hacher" le faisceau de neutrons en paquets, dans lesquels les neutrons lents passent avant les rapides. A la sortie du chopper, les neutrons rapides rattrapent les neutrons lents à une distance L du chopper, nommée distance de focalisation élastique. La vitesse de rotation du chopper est généralement réglée de telle façon que cette focalisation s'effectue au niveau des détecteurs. La largeur de la résolution en énergie, de chaque paquet de neutrons, obtenue par cette technique, est alors trois fois plus faible que la dispersion en énergie de l'ensemble du faisceau primaire.

La résolution de IN6 a une forme gaussienne. Sa largeur à mi hauteur (FWHM) dépend de l'angle de diffusion, de l'orientation de l'échantillon; et de la longueur d'onde ($50\mu\text{eV} < \text{FWHM} < 170\mu\text{eV}$).

D) L'instrument IN10 (Figure VII - 7)

Cet instrument a été construit pour l'analyse de phénomènes mettant en jeu de faibles énergies de transfert (quelques μeV). La technique de rétrodiffusion permet d'obtenir une résolution en énergie de très faible largeur. L'analyse des énergies de transfert est basée sur un principe de spectroscopie inverse.

Une longueur d'onde λ_0 , du faisceau primaire est tout d'abord sélectionnée

par diffraction sur un monochromateur M sous un angle de BRAGG θ_M , voisin de 90° . La largeur, ΔE_0 , de la résolution en énergie est alors minimum et ne dépend que de la mosaïcité du cristal M : $\Delta E_0 / E_0 = 2 \Delta \lambda_0 / \lambda_0 \approx 2 \Delta d / d$ (d = distance interréticulaire des plans réflecteurs ; $\lambda_0 = 2d$).

Le faisceau rétrodiffusé monochromatique est alors diffracté dans la direction de l'échantillon par un cristal de graphite. Les faisceaux diffusés par l'échantillon sont ensuite rétrodiffusés par les cristaux analyseurs A, vers les 8 détecteurs situés près de l'échantillon. On peut ainsi analyser les spectres correspondant à 8 valeurs différentes de Q .

Dans ces conditions, la résolution en énergie est excellente. Ainsi, l'énergie finale ($E_f \approx E_0$) des neutrons détectés, a une valeur bien définie, comprise dans une bande étroite d'énergie.

Le principe de spectroscopie inverse consiste à faire varier l'énergie initiale des neutrons autour de E_0 .

Sur IN10, cette variation, ΔE_0 , est produite par un mouvement DOPPLER imprimé au monochromateur M.

Seuls les neutrons ayant perdu (gagné) dans l'échantillon ce gain (cette perte) d'énergie seront détectés, d'où la possibilité de mesures des énergies de transfert connaissant ΔE_0 .

Cinq ensembles de cristaux, monochromateur et analyseurs, sont utilisables et fournissent une gamme assez large de caractéristiques. Par exemple, pour des cristaux de silicium polis et taillés parallèlement aux plans (111), on a $\lambda_0 = 6.275 \text{ \AA}$, $E_0 = 2.08 \text{ meV}$, $\Delta E_0 = 0.35 \text{ \mu eV}$, $-15 \text{ \mu eV} < \Delta E_0 < 15 \text{ \mu eV}$ et $0.07 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$.

L'inconvénient majeur de IN10 réside dans le fait que les flux de neutrons sont très faibles, comparés aux flux mesurables sur IN5 et IN6.

Des mesures pour lesquelles une statistique correcte est nécessaire, demandent plusieurs jours d'expériences. L'accès à cet instrument est donc relativement limité.

VIII -- TRAITEMENT DES DONNEES

Les données brutes d'expérience sont constituées d'un ensemble de spectres $S^{\text{exp}}(\phi, \omega)$ pour différentes valeurs de l'angle de diffusion $\phi = 2\theta$. ϕ est généralement l'angle moyen correspondant à plusieurs détecteurs.

Nous ne nous intéresserons qu'à la partie quasiélastique du spectre.

A) Le spectre incohérent diffusé expérimental

Une expérience d'IQNS nécessite l'enregistrement de 3 séries de spectres : $S_{\text{vana}}(\phi, \omega)$, $S_V(\phi, \omega)$, et $S_E(\phi, \omega)$. S_{vana} est obtenu avec une plaque de vanadium diffusant de façon purement élastique. S_V et S_E sont les spectres enregistrés avec le container respectivement vide et rempli d'échantillon.

Ces 3 mesures donnent accès à la fonction d'appareil, $R(\emptyset, \omega)$, à l'efficacité des détecteurs ainsi qu'au canal correspondant à $\omega = 0$.

Finalement, on en déduit l'ensemble des spectres $S^{\text{exp}}(\emptyset, \omega)$ diffusés par l'échantillon seul, et remis à l'échelle d'un nombre de neutrons incidents identique.

Remarque : La diffraction localisée à des angles particuliers est parfois intense et conduit à l'élimination de certains spectres.

L'élaboration de modèles susceptibles de rendre compte des mouvements monomoléculaires conduit à une loi de diffusion théorique $S^{\text{th}}(Q, \omega)$, qui sera comparée aux spectres expérimentaux $S^{\text{exp}}(\emptyset, \omega)$ par affinement.

B) Comparaison de la diffusion expérimentale et théorique

Nous renvoyons le lecteur à la littérature [9] pour les détails concernant les procédures d'affinement couramment utilisées.

* On sait, (relation VII - 25), que le moment de transfert $|\vec{Q}|$ dépend de l'énergie de transfert $E_t = \hbar\omega$. De ce fait, il devient très difficile de "soustraire" la fonction d'appareil $R(\emptyset, \omega)$ du spectre expérimental.

On préfère donc convoluer la loi de diffusion théorique $S^{\text{th}}(Q, \omega)$ par $R(\emptyset, \omega)$ on obtient $S_C^{\text{th}}(\emptyset, \omega)$ par :

$$S_C^{\text{th}}(\emptyset, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S^{\text{th}}(Q(\emptyset, \omega), \omega') \cdot R(\emptyset, \omega - \omega') d\omega \quad [\text{VII} - 35]$$

* La valeur de l'EISF ($A_0(Q)$) permet de caractériser le type de mouvement et peut être déduite de l'expérience.

La séparation graphique des parties élastique et quasiélastique permet souvent d'obtenir les valeurs approchées de l'EISF et d'un temps de corrélation.

L'EISF est obtenu de façon plus précise par affinement d'un modèle phénoménologique comportant une ou deux lorentziennes. Notons que les temps de corrélation déduits de ces affinements n'ont à priori aucune signification physique.

* L'affinement est alors entrepris à partir du modèle choisi à partir des résultats précédents.

L'affinement de chaque spectre, séparément, permet de contrôler la validité du modèle. L'affinement de tous les spectres ensemble, termine l'étude et fournit le(s) temps de corrélation(s) desquels on extrait le(s) temps de résidence.

Une étude complète en fonction de la température donne accès à l'énergie d'activation caractéristique du mouvement.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VII

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VII

- [1] - VOLINO F. - 1985 - Diffusion Molecular Motion ; cours à l'Institut Laue - Langevin, Grenoble (4 au 6 mars).
- [2] - BEE M. - 1987 - Quasielastic Neutron Scattering : Principles and Applications to Solid State Chemistry, Biology and Material Science ; Adam & Hilger publishers. in press.
- [3] - BEE M., LONGUEVILLE W., AMOUREUX J.P. and FOURET R. - 1986 - J. Physique; 47, 305 - 320.
- [4] - LONGUEVILLE W., BEE M., AMOUREUX J.P. and FOURET R. - 1986 - J. Physique; 47, 291 - 304.
- [5] - DIANOUX J., VOLINO F. and HERVET H. - 1975 - Mol. Phys.; 38, 809.
- [6] - RIGNY P. - 1972 - Physica ; 59, 707.
- [7] - THIBAUDIER C. and VOLINO F. - 1973 - Mol. Phys.; 26, 5, 1281
- 1975 - Mol. Phys.; 30, 4, 1159.
- [8] - BLANC Y. - Notice de l'instrument IN6 de l'ILL; 83 BL 21 G.
- [9] - BEE M. - Technical Report ILL; 84 BE 05 T.
- [10] - LONGUEVILLE W. - 1987 - Thèse Doctotat d'Etat; Université Lille I.
- [11] - BEE M. and AMOUREUX J.P. - 1980 - Molecular Physics; Vol.41, N°2, 325 - 339.
- [12] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BEE M., ARNAUD B. et SHOUTEENTEN M.L. - 1981 - Molecular Physics; Vol.42, N°1, 119 - 127.
- [13] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BENADDA M.D., BEE M. and SAUVAJOL J.L.; - 1983 - J. Physique; 44, 513 - 520.
- [14] - LONGUEVILLE W. and BEE M.; - 1987 - J. Physique, in press.

CONCLUSIONS

GENERALES

PARTIE III

CONCLUSIONS GÉNÉRALES DE LA 3^{ème} PARTIE

Après un rappel des principes généraux et des lois régissant l'analyse des mouvements moléculaires par des méthodes spectroscopiques, nous avons présenté trois de ces techniques parmi les plus utilisées. Elles sont généralement bien adaptées aux phénomènes que nous cherchons à caractériser. Ces trois méthodes diffèrent néanmoins par le domaine des temps caractéristiques accessibles et par les informations sur le mouvement qu'elles sont susceptibles de fournir.

* La relaxation magnétique nucléaire permet d'explorer une gamme très large de fréquence. La RMN du proton, seule, ne fournit pas suffisamment d'informations pour une caractérisation précise des mouvements et nécessite de connaître la structure cristalline et (ou) d'émettre un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. L'analyse de la relaxation d'autres noyaux, tels que ^{13}C , grâce à la technique récente du MAS, doit permettre d'aller plus loin dans ce type de problèmes après l'élaboration des formalismes adéquats.

* La relaxation diélectrique constitue une méthode sélective d'analyse des mouvements puisqu'elle n'est sensible qu'au mouvement des dipôles donc au basculement de la molécule. Elle permet, comme la RMN, d'explorer une gamme de fréquences très large (10^{-2} à 3×10^{-10} Hz).

La valeur du facteur de corrélation de KIRKWOOD - FRÖHLICH, déduite des mesures, caractérise l'ordre local.

* La diffusion incohérente quasiélastique des neutrons est parfaitement adaptée à l'étude des mouvements monomoléculaires dès lors que les temps caractéristiques sont compris entre 10^{-9} et 10^{-12} s. Dans ce domaine étroit, l'IQNS fournit plus d'informations que la RMN et la relaxation diélectrique et permet généralement de préciser les caractéristiques du (des) mouvements.

A l'énoncé des avantages et inconvénients de ces trois techniques, il devient évident qu'une étude complète des mouvements monomoléculaires nécessite leur analyse par ces trois méthodes et la mise en commun des résultats obtenus.

PARTIE IV

ADAMANTANE - FLUOROADAMANTANE IODOADAMANTANE BROMO ET CHLOROADAMANTANE

EXEMPLES DE COMPOSES NE PRESENTANT PAS
DE PHASE VITREUSE (au-dessus de 90 K)

Nous abordons, dans cette quatrième partie, la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation. Nous nous intéresserons à quatre molécules présentant une phase plastique et une ou plusieurs phases (semi) ordonnées. Par contre, il a été impossible d'obtenir une phase gelée ou "vitreuse" par refroidissement rapide vers 90K des phases plastiques de ces composés.

Dans le chapitre VIII, nous regrouperons les travaux effectués sur l'Adamantane et le FADM qui présentent à bien des égards les mêmes caractéristiques. Il en est de même pour le ClADM et le BrADM (chapitre X). L'Iodoadamantane est un cas particulier puisqu'il n'a pas de phase plastique (chapitre IX).

Dans la suite de ce mémoire, et pour chaque type de composé étudié, nous rapporterons d'abord les résultats connus, susceptibles d'être confrontés avec notre contribution pour aider à une meilleure connaissance des caractéristiques de ces phases cristallines. Nous exposerons ensuite nos résultats en précisant les techniques expérimentales, les hypothèses et les modèles utilisés pour les obtenir. Nous discuterons enfin les interprétations physiques de ces résultats en soulignant les points qui permettent une meilleure compréhension des phénomènes physiques étudiés. Nous insisterons plus particulièrement sur les mécanismes des transitions de phases par le biais des changements de structures et de la dynamique moléculaire.

CHAPITRE VIII : ADAMANTANE - FLUOROADAMANTANE

I -- INTRODUCTION

II -- RESULTATS ANTERIEURS

- A) Thermodynamique
- B) Analyse structurale
- C) Mouvements monomoléculaires
- D) Simulation de la dynamique moléculaire

III -- NOTRE ETUDE

- A) Les objectifs
- B) Etude thermodynamique en AED
- C) La phase basse température de l'ADM
- D) La phase basse température du FADM
- E) Les méthodes d'analyse des structures des phases plastiques

IV -- CONCLUSIONS

CHAPITRE IX : IODOADAMANTANE

I -- INTRODUCTION

II -- PARTIE EXPERIMENTALE - RESULTATS ANTERIEURS

- A) Purification , Cristallisation
- B) Etude Thermodynamique
- C) Mouvements monomoléculaires

III -- STRUCTURE DE LA PHASE I PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

- A) Partie expérimentale
- B) Correction d'Absorption
- C) Système Cristallin , Groupe Spatial
- D) Résolution de la Structure
- E) Procédures d'affinements

IV -- RESULTATS DE L'ETUDE STRUCTURALE

- A) Description du Désordre
- B) Discussions

V -- ARRANGEMENT MOLECULAIRE ET ENCOMBREMENT STERIQUE

- A) Arrangement Moléculaire
- B) Absence de Phase Plastique pour l'IADM

VI -- DENSITE ELECTRONIQUE RESIDUELLE

VII -- CONCLUSIONS

CHAPITRE X : CHLOROADAMANTANE et BROMOADAMANTANE

I -- INTRODUCTION

II -- LES ETUDES ANTERIEURES

- A) Thermodynamique
- B) Structure de la Phase Plastique de CLADM
- C) Mouvements Moléculaires

III -- LES DIFFERENTES TRANSITIONS DE PHASE EN A E D

- A) CLADM
- B) BRADM

IV -- STRUCTURES DES PHASES PLASTIQUES

- A) Chloroadamantane
- B) Bromoadamantane
- C) Comparaisons

V -- STRUCTURES DES PHASES III ORDONNEES

- A) Le Chloroadamantane
- B) Le Bromoadamantane

VI -- STRUCTURES DES PHASES II ET IV DU BROMOADAMANTANE

- A) La Phase II
- B) La Phase IV
- C) Variations des Paramètres de maille - Effets Prétransitionnels- Domaines

VII -- MELANGES CHLORO ET BROMOADAMANTANE

VIII -- CONCLUSIONS GENERALES

CHAPITRE VIII

ADAMANTANE ET FLUOROADAMANTANE

CHAPITRE VIII

PLAN

I) INTRODUCTION

II) RESULTATS ANTERIEURS A NOTRE ETUDE

- A) Thermodynamique
- B) Analyse structurale
 - 1) les phases plastiques
 - 2) les phases basse température
- C) Mouvements monomoléculaires
 - 1) adamantane
 - 2) fluoroadamantane
- D) Simulation de la dynamique moléculaire

III) NOTRE ETUDE

- A) Les objectifs
- B) Etude thermodynamique en AED
- C) La phase basse température de l'ADM
 - 1) les paramètres du réseau
 - 2) analyse de la structure
 - 3) agitation thermique
- D) La phase basse température de FADM
 - 1) résultats d'une expérience sur poudre
 - 2) étude récente sur cristal
 - a) le cristal en phase basse température
 - b) la collection de données - le réseau
 - c) le réseau en fonction de la température
 - d) résolution et affinement de la structure à $T = 217$ K
 - e) géométrie moléculaire et packing
 - f) encombrement stérique
 - g) l'agitation thermique
- E) Les méthodes d'analyse des structures des phases plastiques
 - 1) modèle de FRENKEL
 - 2) développement sur les fonctions adaptées à la symétrie (FAS)
 - 3) comparaisons entre les deux modèles
 - 4) les résultats dans les phases plastiques

IV) CONCLUSIONS

I-- INTRODUCTION

L'Adamantane $C_{10}H_{16}$ a fait l'objet de beaucoup d'études depuis sa découverte par LANDA & MACHACEK en 1933 [1]. Sa préparation ainsi que celle du Fluoradamantane a été décrite au chapitre I. Les atomes forment une cage de haute symétrie (T_d) rappelant la structure diamant, d'où son nom. La substitution d'un hydrogène tertiaire par un atome de fluor (FADM) modifie peu la forme quasi sphérique (globulaire) de la molécule mais amène un abaissement de sa symétrie (C_{3v}) et crée un moment électrique dipolaire aligné selon l'axe C_3 moléculaire et égal à 2.11 Debye ($7.04 \times 10^{-30} \text{Cm}$) [2].

II--RESULTATS ANTERIEURS A NOTRE ETUDE.

A) Thermodynamique

Les caractéristiques thermodynamiques [3], [5], sont reportées ci-dessous

ADM	Phase ordonnée	$T_t = 208.6\text{K}$	Phase plastique	$T_f = 541\text{K}$	Phase liquide
		$\Delta H_t = 3.38 \text{ kJ / mole}$			
FADM	?	$T_t = 221.6\text{K}$	Phase plastique	$T_f = 525\text{K}$	Phase liquide
		$\Delta H_t = 1.50 \text{ kJ / mole}$			

Les variations d'entropie ΔS , isotherme, respectivement égales à 16.20 et 6.77 $\text{JK}^{-1}\text{MOL}^{-1}$ pour ADM et FADM à la transition plastique, mesurent les modifications des degrés de liberté moléculaire de part et d'autre de ce changement de phase.

Dans le cas de ADM, DESCAMPS [4] décompose ΔS en 4 termes :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{conf}} - \Delta S_{\text{dés}} - \Delta S_{\text{corr}} + \Delta S_{\text{vibr}} \quad [\text{VIII} - 1]$$

où ΔS_{conf} mesure le gain d'entropie dû à la libération des degrés de liberté
 $= R \text{Log} (N_1 / N_2)$ (N_i : nombres de configurations dans la phase i)

ΔS_{des} tient compte du désordre éventuel dans la phase basse température

ΔS_{corr} tient compte des corrélations à courte portée

ΔS_{vibr} est le terme correspondant aux vibrations

DESCAMPS montre que $\Delta S_{\text{vibr}} = 8.5 \text{ J.K}^{-1} \text{ Mole}^{-1}$

Le terme ΔS_{conf} ne peut correspondre qu'à un rapport N_1 / N_2 égal à 4 au maximum. L'enthalpie de sublimation mesurée [10] dans la phase plastique interpolée à la température de transition est très élevée : 62,3 kJ/mole.

Pour le FADM, la variation d'entropie ΔS à la transition est faible, comparée à celle de l'ADM. Pour le FADM, le nombre de configurations ne varierait donc que dans un rapport au maximum égal à 2.

B) Analyse structurale

a) Les phases plastiques

Plusieurs études de la structure de la phase plastique de ADM ont été publiées [6], [7], [8], [9]. Après quelques hésitations, sur la symétrie du groupe spatial, la structure désordonnée correspond à deux positions d'équilibre obtenues par rotation de la molécule autour de l'axe 4 cristallin. La molécule individuelle occupe un site $\bar{4}3m$ (axes $\bar{4}$ moléculaires confondus avec les axes 4 cristallins). Plus récemment [11], AMOUREUX et al, tentent d'améliorer les résultats précédents dans le but de mieux définir les paramètres d'agitation thermique et les caractéristiques du désordre. Cette étude a été effectuée par le modèle de FRENKEL avec des translations ($\langle U_i^2 \rangle$) et librations ($\langle \theta_i^2 \rangle$) isotropes. Aucune correction du raccourcissement des liaisons n'avait été effectuée. On trouvera dans le tableau VIII-1 les principaux résultats obtenus. Si la description du désordre par NORDMAN et SCHMITKONS [8] est confirmée, par contre, l'amplitude des translations est six fois plus importante que celle, déduite de cette étude antérieure. Les facteurs de reliabilité ne sont pas excellents. Les auteurs expliquent ce relatif succès de description de la structure par l'importance des librations, et évoquent le problème du couplage des mouvements. Le terme $\langle U_i^2 \rangle$, calculé à partir des vitesses de propagation du son [11] (longitudinale et transversale) est en bon accord avec celui qui est déduit de l'analyse structurale.

L'analyse de la structure par les fonctions adaptées à la symétrie [14], confirme les deux orientations moléculaires et donne des facteurs de reliabilité bien meilleurs ($R = 10.3\%$ avec 6 paramètres affinés ($4 A_{11}^1$) et $R = 2.4\%$ avec 10 paramètres affinés (dont $5 A_{11}^1$, $1 A_{21}^1$ et $2 A_{22}^1$))

Les facteurs d'agitation thermique déduits de cette étude sont en bon accord avec ceux obtenus par le modèle de FRENKEL.

Le modèle des fonctions adaptées à la symétrie incluant implicitement les effets anharmoniques pour les librations, les auteurs concluent que pour l'ADM, ce phénomène n'intervient pas dans le facteur de structure.

- La structure de la phase plastique de FADM est connue depuis 1982 [13]. Les résultats obtenus par le modèle de FRENKEL (tableau VIII-1) ou par les fonctions adaptées à la symétrie sont équivalents. La molécule peut occuper 8 positions d'équilibre pour lesquelles les axes 3 moléculaires et cristallins sont confondus. L'excentrement, défini comme la distance entre l'origine du réseau et le centre de masse des 4 carbones tertiaires (centre de l'adamantyl) est ici nul. Le groupe adamantyl occupe donc un site de symétrie $\bar{4}3m$.

La molécule n'occupe qu'une position d'équilibre autour de son axe 3. Les auteurs concluent que cette analyse est compatible avec un désordre dynamique correspondant à une rotation uniaxiale d'ordre 3 rapide et une réorientation par basculement plus lente.

b) Les phases basse température

--La phase basse température de l'ADM a été étudiée par NORDMAN et SCHMITKONS [8] sur des échantillons polycristallins dans lesquels l'axe \vec{C} (axe $\bar{4}$) des domaines quadratiques correspond à un axe 4 du cristal plastique. Les auteurs signalent les difficultés d'obtention d'un cristal de bonne qualité et donc d'un cliché de diffraction exploitable. L'étude sur une chambre de précession a permis de mesurer visuellement 53 raies. L'affinement a été conduit par atomes indépendants avec un facteur d'agitation thermique global pour tous les atomes (tableau VIII-1). L'étude des phases des facteurs de structure permet à DONOHUE [9] de résoudre l'anomalie rencontrée par NORDMAN sur les distances interatomiques.

Il nous a semblé nécessaire de reprendre cette étude pour préciser cette structure, en particulier au niveau de l'agitation thermique et des orientations moléculaires.

--La structure de la phase basse température du FADM est inconnue.

C) Mouvements moléculaires

a) Adamantane

C'est STOCKMEYER et STILLER [15], [16] qui montrent par diffusion neutronique l'existence des mouvements de réorientation de la molécule d'ADM à des fréquences de l'ordre de 10^{11} Hz. Cette étude a été confirmée plus tard par LECHNER et HEIDEMANN [17].

Une étude en RMN, de RESING [18], montre que des mouvements de réorientations existent encore dans la phase basse température avec un ralentissement de l'ordre de 50 à la transition. Les temps de résidence et les coefficients

de diffusion moléculaire sont exprimés par des lois d'ARRHENIUS (tableau VIII-2). Le temps de résidence d'une molécule sur un site avant de sauter sur un autre site (self diffusion) est déduit du coefficient de diffusion D par:

$$\tau_D = r^2 / 6D \quad (\text{s}) \quad [\text{VIII} - 2]$$

où $r = a / \sqrt{2}$ (a paramètre de la maille)

Ce temps de résidence translationnel est toujours très important par rapport au temps τ_R caractéristique de la réorientation. Notre mesure [25] du paramètre a du réseau cubique en fonction de la température conduit aux valeurs suivantes pour τ_D :

$$\text{à } T_t = 209 \text{ K} : \tau_D = 4.2 \times 10^{17} \text{ s} , \tau_R = 1.5 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$T = 330 \text{ K} : \tau_D = 3.2 \times 10^3 \text{ s} , \tau_R = 1.0 \times 10^{-11} \text{ s}$$

$$T_f = 541 \text{ K} : \tau_D = 1.1 \times 10^{-6} \text{ s} , \tau_R = 1.6 \times 10^{-12} \text{ s}$$

Cette dernière valeur (τ_D) peut être comparée à celle de l'eau ($\tau_D = 1.3 \times 10^{-11}$ s) ou à celle de l'Hexaméthylène tétramine ($\tau_D > 10^{-2}$ s).

Une étude simultanée en RMN et IQNS par AMOUREUX et BEE [19], [20], [23], [24] utilisant des modèles plus élaborés a permis de préciser le mécanisme de ces mouvements.

Les expériences d'IQNS (IN5, ILL) effectuées sur monocristal à 301 K et 373 K prouvent que les réorientations s'effectuent principalement autour des axes d'ordre 4 du réseau cubique. L'étude en ^1H -RMN, du T_{1Z} , confirme le résultat précédent. Les temps de corrélation, τ_{C4} , déduits de ces deux types d'expériences et de travaux antérieurs [17] sont en très bon accord. (tableau VIII-2)

b) Fluoroadamantane

* Les expériences d'IQNS réalisées à l'ILL sur l'instrument IN5 [21] ont permis de caractériser les deux mouvements moléculaires dans la phase plastique. Cette étude a été effectuée sur poudre à 6 températures différentes (253, 273, 303, 333, 373, et 413 K) avec la longueur d'onde incidente $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ et une résolution expérimentale (FWHM) de $17 \mu\text{eV}$

L'analyse du facteur EISF montre que le mouvement de basculement sur les directions $\langle 111 \rangle$ du cube n'est observable qu'au dessus de 300 K compte tenu de la résolution de l'appareil.

Les auteurs supposent que ce mouvement s'effectue par des rotations autour des axes d'ordre 4 du réseau. En dessous de 300 K, l'élargissement quasi élastique n'est dû qu'à un mouvement attribué à la rotation uniaxiale d'ordre 3.

L'affinement des données expérimentales dans la phase plastique sur la base de ce modèle à deux mouvements conduit aux temps de résidence τ_{C_4} et τ_{m_3} reportés dans le tableau VIII- 3.

Les caractéristiques des mouvements en phase basse température n'ont pu être déterminées par IQNS. En effet, les réorientations sont trop lentes et aucune contribution quasi élastique n'est observable. Des mesures sur l'instrument IN 10, dont la résolution est beaucoup plus fine que celle d'IN5 devraient permettre de mesurer τ_{m_3} en phase basse température.

* L'analyse des propriétés diélectriques de FADM [22] a permis l'étude du mouvement de basculement dans les deux phases. L'étude de la relaxation diélectrique a été effectuée sur poudre. L'indice de réfraction déduit de la mesure de ϵ_{∞} est pratiquement constant en fonction de la température ($103 \text{ K} < T < 395 \text{ K}$); $n = 1.5$. Le facteur de corrélation de KIRKWOOD, g , montre qu'il existe un ordre local antiparallèle dans les deux phases aux températures expérimentales. La valeur extrapolée à la fusion ($g=1$) peut signifier que la fusion apparaît lorsque cet ordre local est complètement détruit.

Le mouvement de basculement est décrit par des rotations autour des axes d'ordre 4 du réseau. Les temps de résidence τ_{C_4} correspondants ont été déduits de la mesure des fréquences critiques F_C (maximum de ϵ'') en admettant que le processus de réorientation s'effectue de façon non distribuée

$$\tau_{C_4} = (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty}) (3\epsilon_s \times 2\pi F_C g) \quad [\text{VIII} - 3]$$

Les résultats correspondants sont reportés dans le tableau VIII-3.

Le mouvement de basculement de la phase plastique subsiste à basse température et suit une loi d'ARRHENIUS jusqu'à 130 K. Notons que le ralentissement à la transition est beaucoup plus faible que pour l'ADM : τ_{C_4} varie dans un rapport 8.

L'interprétation du désordre dynamique de l'axe C - F ($T < 222 \text{ K}$) en terme structural devra être confirmée. Les auteurs de ce travail proposent une structure tétragonale par une déformation du réseau cubique, du même type que pour l'ADM. De ce fait, le mouvement de basculement s'effectue avec deux temps caractéristiques dont les valeurs diffèrent de plus en plus lorsque la température diminue. Dans ce cas une interprétation en terme de distribution de temps de relaxations devrait être mieux adaptée.

Le comportement de FADM est donc très différent de celui de beaucoup de cristaux à désordre orientationnel. En effet, le mouvement de réorientation se bloque ici progressivement à la descente en température, contrairement à la majorité des autres cristaux plastiques dans lesquels ce blocage s'effectue de façon brutale à la transition. De plus, aucune autre transition solide - solide

n'a été observée jusqu'à 4 K avec un refroidissement lent.

Notons que les valeurs de τ_{C4} déduites de cette étude en relaxation diélectrique diffèrent légèrement de celles obtenues en IQNS.

Une étude très récente en ^1H , ^{13}C et ^{19}F - RMN des temps de relaxation [32] a permis d'obtenir directement les valeurs de τ_{m3} et τ_C dans la phase plastique. La méconnaissance de la structure de la phase basse température n'a pas permis l'élaboration du modèle dynamique correspondant.

Les résultats sont reportés dans le tableau VIII-3 .

D) Simulation en dynamique moléculaire

L'analyse de la structure et des mouvements de réorientation de l'ADM dans sa phase plastique par simulation est simplifiée pour deux raisons principales :

- La molécule peut être considérée comme rigide
- Les coefficients des potentiels interatomiques (H et C) sont connus de façon suffisamment précise.

* Le travail effectué par MEYER et CICCOTI confirme les études structurales de la phase plastique [26] . Les forces et énergies sont calculées à partir d'un potentiel atome - atome en $-A / r^6 + B \exp(-Cr)$ dont les coefficients sont tirés de la littérature [28] . Leur simulation est effectuée sur 32 ou 108 molécules ($r_{\text{max}} = 9.45 \text{ \AA}$ ou 14 \AA) pour $310 \text{ K} < T < 425 \text{ K}$ et confirme que :

- La molécule est dans un site de symétrie $\bar{4}3m$ et occupe en moyenne, deux positions d'équilibre équiprobables obtenues par symétrie autour de l'axe 4 cristallin.
- Localement l'orientation de deux molécules voisines dépend de la température. A 425 K les deux positions T_d sont équiprobables mais à température ambiante les premières voisines sont préférentiellement dans des orientations T_d différentes (rotation de $\pi/2$ autour de $\bar{4}$)

Ce dernier résultat corrobore l'hypothèse utilisée par DAMIEN [29] pour l'analyse des courbes de dispersion de phonons.

Remarque : Une analyse simple de l'encombrement stérique par le calcul des distances intermoléculaires devrait permettre de confirmer cette configuration locale préférentielle. Bien sur, cette étude ne tient pas compte des phénomènes dynamiques et en particulier du couplage translation - rotation.

Pour l'ADM, l'environnement stérique entre molécules proches voisines ne fait intervenir que les atomes d'hydrogène.

Appelons O^+ et O^- les deux orientations moléculaires possibles. Une molécule à l'origine est fixée au départ dans l'orientation O^+ et entourée de ses douze premières voisines dans les deux orientations possibles (24 molécules voisines)

Le tableau VIII-4 donne les distances minimums H - H, (d_{min}^+ , d_{min}^-) en fonction de l'orientation O^+ et O^- des premières voisines et pour 4 températures. (les paramètres cristallins ont été déduits de notre étude [25]). (la position

des atomes est définie à partir des distances intramoléculaires suivantes : $C - C = 1.535 \text{ \AA}$ et $C - H = 1.08 \text{ \AA}$). Lorsque les molécules proches voisines sont en O^- , l'encombrement stérique avec la molécule centrale est toujours faible ($d_{\min}^- \gg \sum$ rayons de VAN DER WAALS) et l'environnement par des molécules O^- est très probable.

Mais au dessus de la température ambiante, d_{\min}^+ n'est pas significativement plus faible que la somme des rayons de VAN DER WAALS pour pouvoir accorder une probabilité très faible aux configurations O^+ et pour corroborer l'ordre local trouvé par simulation.

Près de la transition, les contacts de VAN DER WAALS entre molécules de mêmes orientations deviennent plus forts ($d_{\min}^+ = 2.329 \text{ \AA}$) et la probabilité d'avoir des configurations de mêmes orientations diminue et on pourrait penser qu'elle s'annule dans la phase basse température. On montrera plus tard qu'il n'en est rien. Par contre, le passage de deux positions d'équilibre en un site à une seule en dessous de $T = 208.6 \text{ K}$ a probablement une origine stérique.

Dans la phase plastique, l'amplitude quadratique moyenne de translation isotrope à l'approche de la transition peut être estimée à 0.035 \AA^2 . Le déplacement moléculaire correspondant, comparé aux écarts à la somme des rayons de VAN DER WAALS est important. De ce point de vue, il ne semble donc pas évident que la probabilité de trouver des molécules proches voisines dans la même orientation, soit faible.

* Les amplitudes quadratiques moyennes des librations et translations déduites de la simulation sont en bon accord avec celles trouvées par l'analyse de la structure par diffraction X.

* Les caractéristiques dynamiques des mouvements moléculaires déduits de la simulation diffèrent sur certains points des résultats obtenus en RMN et IQNS. Rappelons que les modèles utilisés dans ces deux techniques, pour le traitement des données expérimentales, supposent que le temps de saut d'une orientation à une autre est négligeable par rapport au temps de résidence. MEYER et al [27] montrent, comme les études expérimentales, que les mouvements de réorientations peuvent s'effectuer autour des axes 4 cristallins, mais également avec la même probabilité autour des axes 3 avec des fréquences comparables. Ils confirment que le mouvement de rotation est activé thermiquement. Les énergies d'activation déduites de cette étude sont en bon accord avec les études expérimentales rapportées plus haut, mais les temps de résidence cumulés (temps de résidence + temps de saut) sont plus élevés (doubles) (tableau VIII-2). Le résultat probablement le plus inattendu tient dans l'évaluation du temps moyen de saut (T^S). En effet celui-ci n'est pas du tout négligeable devant le temps

de résidence T^R , (à $T = 309$ K et 403 K; $T^S/T^R = 0.14$ et 0.35). Si à basse température on peut admettre que le temps de saut est négligeable, par contre, il faudrait à l'avenir pouvoir tenir compte de cet effet dans les modèles utilisés pour le traitement des données expérimentales obtenues aux hautes températures.

III-- NOTRE ETUDE

A) Les objectifs

--L'affinement des structures de ADM et de FADM par le modèle de FRENKEL est susceptible d'être amélioré.

--Des études à plusieurs températures doivent permettre de comparer la validité des modèles de FRENKEL et des fonctions adaptées à la symétrie.

--Dans ce dernier modèle, on sait qu'une bonne valeur initiale des coefficients A_{mm}^1 , est nécessaire pour que l'affinement converge. Nous proposons [25] une méthode d'évaluation des coefficients A_{mm}^1 , à partir des amplitudes de libration affinées par le modèle de FRENKEL

--Une étude plus précise que celle de NORDMANN et SCHMITKONS sur la phase basse température de ADM est nécessaire pour discuter le processus de transition ordre - désordre.

--La détermination de la structure de la phase basse température de FADM obtenue à $T < 220$ K pose de gros problèmes expérimentaux. La détermination du système cristallin apporterait une première information sur la structure de cette phase cristalline.

B) Etude thermodynamique en AED

L'AED confirme les températures et enthalpies de transition trouvées dans la littérature. Aucune autre transition n'a été mise en évidence jusqu'à 100 K. En particulier une trempe de ADM et FADM de $T = 295$ K à $T = 100$ K, effectuée à une vitesse moyenne de 150 K/mm ne révèle pas de transition de type vitreux.

Une étude récente de diffraction des rayons X sur un monocristal de FADM trempé rapidement à 92 K montre que le cristal a transité dans la phase basse température tétragonale (voir § D). Une expérience à plus basse température devra être effectuée sur le diffractomètre très basse température conçu par M. MORE et G. ODOU, pour conclure ou non à l'existence d'une phase vitreuse pour le FADM.

C) La phase basse température de l'Adamantane : Structure

La technique utilisée pour obtenir un "bon" cristal de ADM dans sa phase basse température a été décrite au chapitre III. L'élargissement des raies au passage de la transition est faible (FWHM = 0.25° à 295 K et 0.34° à 188 K) et prouve que la mosaïcité du cristal a augmenté mais que celui-ci n'est pas très polycristallin. 365 raies indépendantes ont été mesurées par la technique de balayage $\theta - 2\theta$ avec la longueur d'onde incidente $\lambda_{K\alpha} \text{ Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$.

1) Les paramètres du réseau

La phase basse température de ADM cristallise dans le système tétragonal avec le groupe spatial $P \overline{4}_2, c$, en accord avec l'étude de NORDMANN et SCHMITKONS [8]. Les principaux résultats cristallographiques sont reportés dans le tableau VIII-5.

Pour caractériser les modifications du réseau au passage de la transition, on peut construire un réseau pseudo-cubique, $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ à partir du réseau tétragonal $(\vec{a}_T, \vec{b}_T, \vec{c}_T)$.

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a}_T + \vec{b}_T \\ \vec{b}' &= \vec{b}_T - \vec{a}_T \\ \vec{c}' &= \vec{c}_T \end{aligned} \quad [\text{VIII} - 4]$$

Dans la suite, on utilisera les indices T, C, et ' pour spécifier les grandeurs exprimées dans les réseaux : tétragonal, cubique, et pseudocubique.

Les paramètres a_T et c_T ont été mesurés à plusieurs températures ($120\text{K} < T < 295\text{K}$). Les variations de $a' = a_T \sqrt{2}$ et de c_T ont été reportées sur la figure VIII-1.

L'axe d'ordre $\overline{4}$ (\vec{c}_T) préservé dans la transition subit une diminution importante ($c_T/a_C = 0.960(2)$ à 208.6K ; a_C = paramètre de la phase cubique à $T = 208.6\text{K}$). Cette forte contraction explique certainement les difficultés pour obtenir un bon monocristal en abaissant la température. Notons que la direction \vec{c}_T correspond à l'axe 4 de la phase cubique qui a été placé parallèlement au flux d'azote gazeux froid. L'obtention de ce domaine orienté est probablement due au très faible gradient de température parallèle à son axe.

La variation de c_T avec la température est peu différente de celle de la phase plastique.

$$\alpha(c_T) = 1.36 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ et } \alpha(a_C) = 1.21 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Par contre, le paramètre pseudocubique $a' = a_T \sqrt{2}$ ne subit qu'une légère variation à la transition. ($a'/a_C = 1.006$ à 208.6K)

Dans la phase tétragonale, le coefficient de dilatation de a_T est trois fois plus petit que celui de c_T .

$$\alpha(a_T) = 0.42 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad [\text{VIII} - 5]$$

La transition de phase a donc moins d'influence sur l'arrangement moléculaire dans le plan (\vec{a}_T, \vec{b}_T) que le long de \vec{c}_T .

Le rapport $c_T/a_T \sqrt{2}$, mesurant l'écart avec le réseau pseudocubique, augmente

avec la température pour être égal à 0.95 à la transition.

La figure VIII-2 montre les variations des volumes des mailles cubique (V_C) et tétragonale ($2V_T = V'$). La contraction volumique à la transition est importante ($V_C/V' = 1.030(6)$), et la différence entre les pentes de $V_C(T)$ et $V'(T)$ significative ($\alpha(V_C)/\alpha(V') = 1.73$).

En considérant une molécule statique, les coefficients de compacité (ϵ^S), de part et d'autre de la transition valent $\epsilon_C^S = 0.714$ et $\epsilon_T^S = 0.735$ que l'on peut comparer à celui d'un empilement de sphères $\epsilon = 0.74$.

L'ensemble de ces observations confirme bien qualitativement qu'un mouvement moléculaire ralenti peut encore exister dans la phase basse température.

Si on introduit dans un site de la phase plastique une molécule fictive pour laquelle les deux orientations coexistent, le coefficient de compacité ϵ_C^{Dyn} devient 0.813 à 208.6 K et 0.723 à 503 K. On montre donc que si à haute température le mouvement de réorientation endosphérique est quasi libre, l'encombrement stérique à basse température empêche qu'une molécule puisse se réorienter sans perturber fortement son environnement local.

2) Analyse de la structure

A $T = 188$ K, 211 raies indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$ ont été introduites dans les affinements effectués en partant de la structure donnée par NORDMAN et SCHMITKONS [8].

Les affinements par atomes indépendants dont les positions et facteurs d'agitation thermique sont contraints par la symétrie du site, ont été effectués à l'aide du programme SHELX.

Pour le modèle de groupe rigide, les tenseurs \hat{T} , \hat{L} , \hat{S} sont décrits par 6 coefficients au total (symétrie $\bar{4}$).

* Les résultats obtenus pour ces deux modèles sont en bon accord (tableau VIII-6)

Du fait des librations relativement importantes, les distances entr'atomes sont raccourcies d'en moyenne $9 \times 10^{-3} \text{Å}$ (distance corrigée moyenne = $1.538(1) \text{Å}$). La géométrie moléculaire est tout à fait conforme à la symétrie T_d et peut être considérée comme rigide.

Une étude de la densité électronique résiduelle, par série de FOURIER différence, montre que la molécule n'occupe qu'une seule position d'équilibre dans un site ($\rho_{\text{Max}} = -0.2 \text{ e/Å}^3$, $\rho_{\text{Min}} = +0.23 \text{ e/Å}^3$). Les pics de densité résiduelle ρ_{Max} sont situés au milieu des liaisons C - C. Ce résultat est assez classique dans le cas de structures organiques parfaitement résolues à partir de bonnes données de diffraction X.

* Les centres de masse moléculaires sont situés en $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, correspondant aux sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 0)$ du réseau cubique faces centrées de la phase plastique.

Un axe S_4 moléculaire coïncide toujours avec l'axe 4 cristallin. Les deux autres axes S_4 , situés sur les axes 4 ($\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$) dans la phase plastique, ont tourné dans le plan (001) d'un angle de 8° autour de l'axe $\overline{4}$. (ce "tilt" moléculaire est comparable à celui trouvé antérieurement [8] et égal à celui déduit d'un calcul de l'énergie potentielle [31]).

Les deux molécules indépendantes dans la maille se déduisent l'une de l'autre par une rotation autour de $\overline{4}$ de 74° .

Les figures VIII-3 et VIII-4 montrent une vue de la structure projectée respectivement parallèlement à $\overline{C_T}$ et à la direction $\langle 110 \rangle$ (axe $\overline{4}$ pseudo cubique).

La structure peut être décrite par deux plans de molécules perpendiculaires à $\overline{C_T}$ en $z = 0$ et $z = 1/2$.

Le réseau formé par les centres de masse est pseudo-cubique faces centrées.

Dans un plan ($z = 0$ par exemple) une molécule, notée 1 sur la figure VIII-3 est entourée de 4 premières voisines notées 2, à une distance 6.64 \AA à $T = 208.6 \text{ K}$.

Dans ce plan, les molécules ont toutes la même orientation. Celle-ci coïncide avec l'une des deux orientations dans la phase plastique, à une rotation de 8° près autour de l'axe 4. Appelons cette orientation 0^+ . Par contre, les huit autres premières voisines, (molécules notées 3), appartenant aux plans $z = \pm 1/2$, sont à 6.49 \AA à $T = 208.6 \text{ K}$ et ont une orientation de type 0^- . Il suffit donc d'une rotation des molécules de 8° autour des axes $\overline{4}$ moléculaires ($// \overline{C_T}$) pour permettre ces orientations identiques (plan $z = 0$) ce qui semblait improbable, a priori.

Par contre, l'empilement des plans moléculaires, $//$ à z où les orientations sont différentes, est beaucoup plus compact, et conduit à la contraction importante du paramètre $\overline{C_T}$. Rappelons que, par abaissement de la température, la contraction de $\overline{C_T}$ est 3 fois plus forte que celle de a_T .

Il semble donc que l'encombrement stérique entre plans de molécules soit plus important que celui entre les molécules d'un même plan.

Dans le but d'évaluer les distances minimales, r^{++} et r^{+-} , entre les centres de masse des molécules correspondant aux 2 configurations $0^+ - 0^+$ et $0^+ - 0^-$, nous avons fait l'hypothèse grossière que les paramètres de réseau variaient linéairement avec la température. A la température OK, pour laquelle on peut admettre que les mouvements de réorientation n'existent plus, on trouve :

$$a'(OK) = 9.32 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad C_T(OK) = 8.71 \text{ \AA}$$

et

$$r^{++} = 6.59 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad r^{+-} = 6.38 \text{ \AA}$$

Il reste néanmoins hasardeux de tenter, à la vue de ces seules informations, de formuler une hypothèse sur le mécanisme des réorientations moléculaires.

On doit pourtant noter que si celles-ci s'effectuent autour des axes $\bar{4}$ moléculaires, elles correspondent à des rotations de 180° . Ces mouvements sont possibles en supposant des processus complexes d'engrenages.

En effet, nous avons calculé les distances entre les hydrogènes d'une molécule se réorientant, et ceux des douze premières voisines. Les distances minimales obtenues à $T = 208.6$ K pour la rotation de 0 à 180° de la molécule autour des axes S_4 moléculaires, parallèle à z ou dans le plan (\vec{a}_T, \vec{b}_T) , sont respectivement 2 \AA ou 1.92 \AA (avec les molécules du plan (\vec{a}_T, \vec{b}_T)) et 1.84 \AA ou 1.80 \AA (avec les molécules des plans $z = \pm 1/2$). On peut estimer à 0.02 \AA^2 l'amplitude quadratique moyenne isotrope de translation à la transition; soit un déplacement moyen, dans une direction, largement insuffisant pour expliquer la réorientation de la molécule.

Le même calcul a été effectué pour une rotation autour d'un axe C_3 moléculaire. On trouve $d_{\min} = 2.00 \text{ \AA}$ pour les molécules du plan (\vec{a}_T, \vec{b}_T) et $d_{\min} = 1.86 \text{ \AA}$ pour les molécules des plans ($z = \pm 1/2$).

La rotation autour des axes C_3 moléculaires n'est donc pas plus libre qu' autour des axes S_4 .

Les informations fournies par la structure devraient favoriser une étude par simulation de la dynamique moléculaire dans cette phase basse température. Elle devrait permettre de décrire les processus mis en jeu dans les mouvements pour lesquels les techniques expérimentales (RMN par exemple) ne sont pas capables de donner une solution unique. Les mécanismes de la transition de phase pourraient également être mieux compris.

* On verra au § E que l'amplitude moyenne de libration isotrope dans la phase plastique ($\sqrt{L_i}$) à l'approche de la transition peut être estimée à 7.5° , valeur proche du "tilt" des molécules dans la phase basse température. De plus, les centres de masse des molécules proches voisines sont distants de 6.60 \AA que l'on peut comparer à 6.64 \AA dans le plan (\vec{a}_T, \vec{b}_T) de la phase tétragonale. On peut donc ajouter ces arguments aux doutes que nous avons émis sur les orientations mutuelles des molécules proches voisines dans la phase plastique à basse température.

3) Agitation thermique ($T = 188$ K)

-- Les translations sont quasiment isotropes, $T_i = 0.019$ (1) \AA^2 . Notons que, dans la phase plastique (§ E), ce terme suit une loi linéaire dont la valeur extrapolée à 188 K est beaucoup plus grande ($T_i = 0.031$ (2) \AA^2). La différence (0.012 \AA^2) provient probablement d'une déformation locale du réseau cubique qui correspond à un désordre statique [26].

-- Le tenseur \tilde{L} est également quasi isotrope avec $\sqrt{L_i} = 4.1$ ($0^\circ 6$). Cette valeur relativement importante par comparaison à des structures totalement

ordonnées, peut être significative de mouvements moléculaires quasi isotropes.

L'augmentation de cette amplitude de libration à la transition ($\sqrt{L_1^0} = 7.5^\circ$) marque l'accélération du mouvement de réorientation.

L'ensemble de ces résultats corrobore les études des mouvements moléculaires dans les deux phases.

D) La phase basse température de FADM

1) Résultats d'une expérience sur poudre

Cette étude a été effectuée en collaboration avec C. GORS, sur un montage nouvellement installé et mis au point au laboratoire par MORE et ODOU.

Il s'agit d'un diffractomètre sur poudre muni d'un détecteur courbe (de marque INEL), permettant d'enregistrer simultanément les raies de diffraction jusqu'à 120° en 2θ . Pour obtenir une meilleure précision, la trace du faisceau direct est fixée au milieu du détecteur courbe et on mesure l'angle 4θ entre 2 raies symétriques. 15 raies ont ainsi pu être détectées; le rayonnement incident du tube au cuivre est monochromatique (lame de graphite). Seule la première raie a une intensité forte, ce qui laisse penser qu'il existe effectivement un désordre dynamique dans cette phase.

Les résultats, reportés sur le tableau VIII-7, prouvent sans ambiguïté que le réseau cristallin à $T = 173$ K est tétragonal, de paramètres $c = 8.90 \text{ \AA}$ et $a = 6.80 \text{ \AA}$. Les intensités des raies rapportées à celles de la première, ne sont pas suffisamment significatives pour aborder une analyse, même très qualitative de la structure.

Dans le domaine angulaire exploré, les raies suivantes semblent être éteintes: (100), (200), (300), (120), (130), (220), (001), (003), (111), (221).

On peut éliminer les groupes corps centrés car des raies pour lesquelles $h + k + l = 2n + 1$ existent. Les extinctions ci-dessus peuvent correspondre au groupe spatial $P_{421}^1 c$ identique à celui de la phase basse température d'ADM ou encore au groupe P_{42}^1/nmc . Une étude dans un domaine angulaire plus large avec le rayonnement $\lambda_{K\alpha}$ du Molybdène, devrait permettre de confirmer cette hypothèse. Si tel est le cas, la structure du FADM basse température serait désordonnée. En un site, la molécule pourrait occuper 4 positions d'équilibre.

2) Etude récente sur cristal

Les bons résultats obtenus sur la phase basse température de ADM et son analogie avec celle de FADM déduite de l'étude précédente nous a incité très récemment à tenter une expérience sur monocristal. Une étude par chromatographie en phase gazeuse montre que le produit est pur à 99.2%. Les cristaux sont obtenus par évaporation dans le méthanol.

a) Le cristal en phase basse température

La phase basse température de FADM a été obtenue par la méthode déjà utilisée pour ADM, dont nous rappelons ici les étapes essentielles :

-- vérification de la qualité du cristal en phase plastique ici: largeur à mi hauteur 0.11°)

-- abaissement lent de la température jusqu'à 2 à 3 K de la transition

-- le cristal est laissé à 226 K pendant 3 heures

-- descente très lente (2h) de 225 K à 220 K en laissant un axe $\bar{4}$ moléculaire parallèle au flux gazeux d'azote froid

-- le cristal transite à 223.5 K. Le maximum de la raie (002) suivie tout au long de la manipulation, chute alors dans un rapport 5.

La recherche des pics de diffraction montre que le cristal présente plusieurs domaines dont les orientations sont reliées entr'elles. Le plus "gros" d'entr'eux a pu être sélectionné et son réseau est tétragonal. Son axe 4 ou $\bar{4}$ est resté pratiquement parallèle à celui positionné parallèlement au flux gazeux. Les raies de diffraction sont fortement élargies (0.27° à mi hauteur). Certaines raies $\{101, 110, 220, 002\}$ présentent de plus, deux ou plusieurs pics parasites.

Une étude fine de l'orientation des différents domaines, montre que ces parasites sont dus à des petits domaines d'axe 4 ou $\bar{4}$ perpendiculaires (// axes 4 cubique) à celui du gros individu.

Une étude précise des paramètres d'enregistrement montre que pour la majorité des raies diffractées, une collection de données peut être effectuée avec une précision suffisante pour affiner la structure.

b) La collection de données — le réseau

--- vitesse de balayage : $0.024^\circ/\text{s}$

--- largeur du scan $\theta - 2\theta = 1.8^\circ$

--- $\sin \theta/\lambda$ (maximum) = 0.595\AA^{-1}

--- $0 \leq h, k \leq 9$ $0 \leq l \leq 11$

--- température: $T = 217 \text{ K}$

--- mesure de 3 raies de référence toutes les $30'$:

$$(\sigma(I)/I)_{\max} = 1.6 \times 10^{-2}$$

--- paramètres affinés à partir de 20 raies

(110, 101, 002, 102, 202, et 303)

--- 472 raies mesurées au total, dont 236 indépendantes et 169 d'intensités non nulles

--- toutes les raies $h k l$ et $k h l$ d'intensités significatives sont égales. Le groupe de LAUE est donc $4/mmm$.

--- seulement 90 raies sont telles que $I > 3\sigma(I)$ et 87 utilisées dans l'affinement. (Les raies "suspectes", (110), (002), et (101) ont été éliminées)

--- l'examen des extinctions systématiques montre que

$$h\ 0\ 0; h = 2n$$

$$0\ 0\ 1; l = 2n$$

$$h\ h\ 1; l = 2n$$

et conduit au groupe $P\ \bar{4}_2\ C$

De plus, les raies $h\ k\ 0$, telles que $h + k = 2n + 1$ sont très faibles
((520) $\Rightarrow F = 11.14, \mathcal{V}(F) = 2.05$; (630) $\Rightarrow F = 11.43, \mathcal{V}(F) = 4.25$)

La structure est donc sûrement compatible avec le groupe spatial $P_{4_2/nmc}$.
Il sera certainement difficile de trancher entre ces deux groupes spatiaux.

Notons que si la molécule admet le plan (010) comme plan de symétrie, l'affinement en $P_{\bar{4}_2}C$ sera identique à celui en $P_{4_2/nmc}$ et la molécule occupe quatre positions discernables, caractérisées par quatre orientations du dipole C - F dans un site. Par contre, si comme l'ADM, la molécule subit un "tilt", le groupe $P_{\bar{4}_2}C$ génère encore 4 positions d'équilibre, alors que pour $P_{4_2/nmc}$, on obtient 8 positions symétriques par rapport aux plans cristallographiques (100) et (010).

Les raies telles que $h + k + l = 2n + 1$ ne sont pas systématiquement éteintes, le réseau n'est donc pas corps centré et les orientations de la molécule dans les sites (000) et (1/2 1/2 1/2) sont donc distinctes.

Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau VIII-8.

c) Le réseau en fonction de la température

Les paramètres du réseau ont été mesurés à plusieurs températures dans les phases plastiques et basse température. Leurs évolutions et celle du volume de la maille ont été tracées sur les figures VIII-5 et VIII-6 pour lesquelles les notations sont identiques à celles utilisées pour l'ADM.

Comme pour l'ADM, on peut construire un réseau pseudo cubique (relations [VIII-4])

A la transition, la contraction de l'axe $\bar{4}$ préservé, est plus importante que pour l'ADM. Ici $(C_T/a_C)_{223\ K} = 0.949$.

Comme pour l'ADM, cette contraction importante explique les dommages que subit le cristal à la transition.

Pour FADM, la décroissance de C_T et $a' = a_T \sqrt{2}$ avec la température, jusqu'à 150 K est plus importante que pour l'ADM, mais la variation de a' est, comme pour l'ADM, beaucoup plus lente que celle de C_T .

$$(\alpha_{C_T} = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \alpha_{a'} = 0.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \alpha_{a_C} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})$$

On remarquera de plus, qu'à la transition, le paramètre C_T est peu différent de celui de l'ADM ($C_{T\ ADM} = 8.951 \text{ \AA}$, $C_{T\ FADM} = 8.976 \text{ \AA}$)

Par contre, le paramètre pseudo cubique a' est beaucoup plus grand pour FADM ($a'_{ADM} = 9.393 \text{ \AA}$, $a'_{FADM} = 9.638 \text{ \AA}$).

Ce paramètre a' subit à la transition une variation faible mais plus importante que pour l'ADM ($(a'/a_C)_{FADM} = 1.018$).

Le rapport C_T/a' , mesurant l'écart au réseau cubique, augmente avec la température ($C_T/a' = 0.931$ à $T_t = 223$ K)

La contraction volumique à la transition ($V_C/2V_T = 1.017$) est beaucoup plus faible que pour l'ADM et le coefficient de compacité ne varie donc que peu ($\epsilon_p = 0.698$, $\epsilon_{BT} = 0.710$) contrairement à l'ADM.

Les coefficients de dilatation volumique dans les phases plastique et basse température sont du même ordre de grandeur (respectivement $3.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $3.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

L'ensemble de ces observations corrobore l'étude du mouvement moléculaire de basculement qui se ralentit progressivement dans les deux phases, sans discontinuité brutale à la transition, contrairement à l'ADM.

Il faudra à l'avenir compléter cette étude de l'évolution du réseau à des températures encore plus basses. On pourra ainsi mettre en évidence les éventuels effets des mouvements distribués [22] en dessous de 130 K. Pour tenter de prévoir le comportement des paramètres de réseau dans cette zone de température, nous avons calculé les valeurs extrapolées à $T = 0$ K, de a' , C_T , a_C , $2V_T$, V_C et ϵ (coefficient de compacité) pour l'ADM et le FADM, (tableau VIII-9), et en supposant une variation linéaire des paramètres.

L'égalité des volumes extrapolés à partir des réseaux cubique ou tétragonal, et ceci dans les deux cas, peut paraître surprenant. On peut soupçonner l'existence, à "très" basse température, d'une phase de type cubique gelée

présentant un désordre statique, au moins du point de vue des réorientations moléculaires. La molécule occuperait alors 8 positions d'équilibre distinctes. L'obtention de cette phase "vitreuse" nécessiterait une trempe rapide pour éviter la transition vers la phase tétragonale et à une température au moins inférieure à 92 K pour le FADM (expérience déjà réalisée et négative).

Les coefficients de compacité des deux structures sont identiques à 0 K.

On remarquera que le paramètre C_T est inférieur pour le FADM à celui de l'ADM à 0 K. En considérant que le remplacement d'un Hydrogène par un Fluor nécessite plus de volume libre et en admettant qu'à 0 K la contraction de l'axe $\overline{4}$ cristallographique de l'ADM est maximum, on peut supposer que les variations de ce paramètre et probablement celle de a' ne sont pas linéaires. La pente de la courbe $C_T = f(T)$ diminuerait donc à basse température.

d) Résolution et affinement de la structure à $T = 217$ K

Seulement 87 facteurs de structure ($I \geq 3 \sqrt{I}$) ont été retenus pour les différents affinements.

Un premier affinement à partir de la structure de l'Adamantane permet de localiser, après une série de FOURIER différence, quatre pics de densité élec-

tronique correspondant aux positions d'équilibre des atomes de Fluor. Les affinements ultérieurs incluant les 4 Fluors tant pour le groupe $P_{\bar{4}2_1c}$ que pour $P_{4_2/nmc}$ conduisent aux mêmes résultats. En effet, la molécule individuelle admet le plan (100) comme plan de symétrie. La molécule moyenne (symétrie $\bar{4}3m$) a ses axes $\bar{4}$ confondus avec les directions [110] et [001] et est de plus, symétrique par rapport au plan cristallographique (100). La symétrie du site moyen est donc $\bar{4}2m$. Les différents essais effectués pour libérer la molécule de cette position spéciale conduisent à des rotations ("tilt") très faibles et non significatives. On ne peut toutefois conclure que ce "tilt" est effectivement nul, compte tenu de la qualité des données et de leur petit nombre.

La molécule occupe donc, dans chaque site, 4 positions d'équilibre équiprobables se déduisant l'une de l'autre par l'opération $\bar{4}$. Les molécules moyennes des 2 sites (000) et (1/2 1/2 1/2) se correspondent par une rotation de 90° autour de Oz. Néanmoins, on ne peut rejeter la possibilité que dans des petits domaines ces 2 molécules aient même orientation. L'affinement d'une telle situation, conduit à un pourcentage faible et peu significatif de tels domaines (1.6% (0.7%)), sans amélioration des facteurs de reliabilité.

Un dernier affinement dans lequel les atomes et leurs coefficients d'agitation thermique obéissent à la symétrie du site, donne des facteurs de reliabilité très corrects ($R = 3.8\%$, $R_w = 3.8\%$). Les résultats sont consignés dans le tableau VIII-10.

Une dernière série de FOURIER différence ne révèle aucune densité électronique résiduelle anormale ($\rho_{\max} = -0.13e/\text{Å}^3$, $\rho_{\min} = 0.16e/\text{Å}^3$)

e) Géométrie moléculaire et packing

La géométrie moléculaire est conforme à la symétrie C_{3v} mais la molécule moyenne dans chaque site a une symétrie T_d

La distance moyenne C - C tirée de l'affinement vaut 1.516 Å. Corrigée des librations, elle devient 1.527 Å et reste un peu courte (- 0.01 Å).

Par contre, la distance C - F est très inférieure à la valeur couramment admise (1.302 Å, corrigée : 1.310 Å, au lieu de 1.381 Å) pour une telle liaison. Un affinement par atomes indépendants de la structure de la phase plastique (voir § E) donne une distance C - F, 1.305 Å à T = 229 K. Compte tenu de la très bonne qualité des données de diffraction dans cette phase, nous concluons donc que la liaison C - F est fortement raccourcie dans la molécule de FADM.

La figure VIII - 7 montre une projection de la structure parallèlement à [001], pour laquelle on a choisi des positions d'équilibre correspondant à un ordre antiferroélectrique.

Les centres de gravité des molécules moyennes voisines sont situés aux nœuds d'un réseau tétragonal corps centré. Le réseau pseudo rhomboédrique construit

à partir des noeuds proches voisins, a les paramètres suivants:

$$a_R = b_R = 6.584 \text{ \AA} \text{ (noeuds } 1/2 \ 1/2 \ 1/2)$$

$$c_R = 6.810 \text{ \AA} \text{ (noeud } 010) \quad \alpha_R = 58.9^\circ = \beta_R \quad \gamma_R = 62.3^\circ$$

Le réseau pseudo cubique faces centrées construit sur C_T [001] et a' [110] tend, à la transition, vers le réseau cubique de la phase plastique mais reste assez déformé ($C_T/a' = 0.932$)

Comme dans le cas de l'ADM, la structure peut être décrite par une succession de plans de molécules perpendiculaires à C_T en $z = 0$ et $z = 1/2$.

f) Encombrement stérique

L'étude de l'encombrement stérique dans cette phase basse température du FADM a été conduite de façon similaire à l'analyse effectuée pour l'ADM.

La molécule de FADM est reconstruite à partir des distances et angles intramoléculaires déduits des études antérieures plus précises ($d(C - C) = 1.535 \text{ \AA}$, $d(C - F) = 1.315 \text{ \AA}$, $d(C - H) = 1.08 \text{ \AA}$, $(C - C - C) = 109.5^\circ$, $(C - C - H) = 109.5^\circ$)

Le calcul des distances entr'atomes de molécules voisines permet d'estimer la probabilité qu'a la molécule centrale (site 0 0 0) d'avoir une orientation donnée en fonction de celle des premières voisines (sites (± 100) , (± 010) , $(\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$).

De cette étude on tire deux résultats importants relatifs au tilt de la molécule et aux positions d'équilibre permises caractérisées par celles de l'atome de Fluor En effet :

* Les deux orientations moléculaires admettant les plans de symétrie (100) (dans le site 0, 0, 0) et (010) (dans le site 1/2, 1/2, 1/2), trouvées à partir de l'affinement de la structure, correspondent à un angle de "tilt" (θ) nul.

Sur la figure VIII-8 ont été reportées les distances H — H (notées ●) et F — H (notées ▲) minimales pour différents angles θ . Pour θ compris entre -13° et $+13^\circ$ les distances H — H sont supérieures à la somme des rayons de VAN DER WAALS. Le seul empêchement stérique ne provient alors que de l'atome de Fluor avec ceux des molécules voisines et leurs Hydrogènes.

Pour $\theta = 8^\circ$, la distance F — H est maximum (2.45 Å) et légèrement inférieure à la somme des rayons de VAN DER WAALS couramment admis (2.55 Å). Pour la position trouvée par l'affinement, la distance F — H est minimum (2.34 Å). Il semble donc que, comme pour l'ADM, la position la plus probable de la molécule corresponde à une rotation de 8° autour de l'axe $\bar{4}$. Le groupe spatial serait donc finalement $P_{42,1}^c$.

L'impossibilité de déterminer plus précisément cette structure par l'affinement des données de diffraction X est certainement due à leur mauvaise qualité et probablement à la superposition de plusieurs domaines, symétriques par rapport aux plans (100) et (010).

Cette dernière hypothèse expliquerait que l'affinement converge toujours vers la position pour laquelle $\theta = 0^\circ$, en attribuant aux atomes les plus écartés des plans, des coefficients d'agitation thermique supérieure à la réalité (ex : F). Nous admettrons par la suite que la molécule est effectivement "tiltée" de 8° .

On choisit de représenter les 4 positions d'équilibre moléculaire par celles des atomes de Fluor notés F_1, F_2, F_3 et F_4 . Un atome F_1 , schématisant une orientation moléculaire, est au dessus du plan $z=1/2$ quand il est au dessous du plan $z=0$ et inversement (figure VIII - 9). Les distances entre Fluors de molécules voisines dont les centres de masse appartiennent à deux plans différents ($z=0$ ou $z=1/2$) sont toujours supérieures à la somme des rayons de VAN DER WAALS. A l'équilibre, les orientations de telles molécules sont indépendantes.

Par contre, dans chacun de ces 2 plans, les distances faibles entre Fluors de molécules voisines interdisent certaines configurations locales. ($F - F = 2.295 \text{ \AA}$ (somme des rayons de Van der Waals = 2.70 \AA)).

On montre que, d'un point de vue statique, si la molécule choisie comme origine est dans une orientation donnée, ses premières et secondes voisines du même plan peuvent occuper deux, trois, ou même quatre des positions d'équilibre.

Un exemple de possibilités d'environnements locaux autour des molécules en $(0, 0, 0)$ et $(-1/2, 1/2, 1/2)$, (orientations arbitraires F_1 et F_4), a été tracé sur la figure VIII-10 (en trait plein, orientation permise; en pointillé, orientation impossible). Dans un plan, et dans ce cas, trois des quatre premières voisines peuvent prendre les quatre orientations et la dernière seulement trois. Les secondes voisines ne peuvent alors occuper que deux positions d'équilibre.

Parmi l'ensemble des configurations locales possibles, seulement quelques unes présentent un ordre quasi antiferroélectrique pour lequel les molécules ont toutes l'orientation F_1 , (ou F_2 , ou F_3 , ou F_4)

L'étude de l'encombrement stérique, seule, ne permet pas de confirmer l'arrangement anti ferroélectrique prévu par les résultats des mesures en relaxation diélectrique.

Du point de vue de la dynamique des rotations et des réorientations moléculaires, le problème est d'autant plus compliqué que ces différents mouvements peuvent s'effectuer autour de différents axes moléculaires ou cristallins.

Des rotations d'ordre 2 autour de l'axe $\bar{4}$ cristallin confondu avec un axe

S_4 de la molécule moyenne, permettent de passer de l'orientation F_1 à F_2 ("up") ou F_3 à F_4 ("down").

Les rotations d'ordre 3 autour des liaisons C - H (tertiaire) (axes C_3 de la molécule moyenne) ou celle d'ordre 2 autour des deux autres axes S_4 de la molécule moyenne (dans le plan (\vec{a}, \vec{b})), font basculer la molécule d'une orientation F_1 (ou F_2) à F_3 (ou F_4). La combinaison de ces différentes rotations permet d'accéder aux quatre positions d'équilibre. Lors de ces rotations moléculaires, on trouve des distances intermoléculaires F — H ou F — F faibles qui interdisent que ces mouvements puissent s'effectuer librement.

Il en est de même pour la rotation uniaxiale autour de l'axe ternaire C - F.

Il est donc évident que l'ensemble de ces réorientations entraîne des phénomènes d'engrenage complexes entre les différentes molécules.

Une simulation de la dynamique moléculaire effectuée sur la base de la structure devrait permettre de mieux caractériser le mouvement des molécules dans cette phase basse température.

g) L'agitation thermique

Pour des raisons qui ont déjà été évoquées, on ne doit accorder qu'une confiance relative aux paramètres d'agitation thermique des atomes déduits de l'affinement.

Rappelons qu'un certain nombre d'essais d'affinement de la molécule, tant du point de vue de sa position que de son agitation thermique, ont été effectués pour des angles de "tilt" différents. Dans ce cas, seuls les coefficients d'agitation de l'atome C_1 sont contraints par la symétrie du site ($U_{13}=U_{23}=0$). Les résultats obtenus ne sont pas significatifs. Les coefficients d'agitation reportés dans le tableau VIII-10 correspondent à un "tilt" nul qui entraîne le groupe spatial $P_{4_2/nmc}$ et donc des contraintes sur les coefficients.

A 217 K, le mouvement de basculement de la molécule de FADM est 4 fois plus rapide que pour l'ADM à 188 K ($\tau_{FADM} = 10^{-8}$ s, $\tau_{ADM} = 4 \times 10^{-8}$ s). Le rapport 2 trouvé entre les facteurs de DEBYE-WALLER de FADM et ADM mesure certainement les effets de cette réorientation mais semble trop important. Les contraintes appliquées aux coefficients d'agitation thermique lors de l'affinement par atomes indépendants, limitent sa description en terme de groupe rigide par les tenseurs \hat{T} , \hat{L} , \hat{S} . En effet, on se trouve dans l'obligation de considérer la molécule moyenne de symétrie T_d dans le site de symétrie $\bar{4}2m$.

On trouve alors les termes non nuls suivants :

$$T_{11} = T_{22} = 0.0360 (16) \text{ \AA}^2 \quad T_{33} = 0.0434 (17) \text{ \AA}^2$$

$$\sqrt{L_{11}} = \sqrt{L_{22}} = 4.38^\circ (0.20^\circ) \quad \sqrt{L_{33}} = 5.41^\circ (0.18^\circ)$$

$$S_{12} = S_{21} = 0.00125 (56) \text{ \AA} \times \text{rad}$$

Les vecteurs propres de \vec{T} et \vec{L} sont dirigés selon $[100]$, (indices 11) et $[001]$, (indices 33).

Le couplage translation-rotation exprimé par le terme S_{12} est très faible. Le tenseur \vec{T} des translations est peu anisotrope ($T_{33}/T_{11} = 1.21$), et ses coefficients sont doubles de ceux trouvés pour l'ADM. Le tenseur des librations est anisotrope ($L_{33}/L_{11} = 1.53$). Les amplitudes de libration sont importantes pour une phase basse température. On peut penser que ces deux résultats sont liés à l'existence de deux mouvements moléculaires, la rotation uniaxiale étant plus rapide que le basculement (à $T = 217 \text{ K}$: $\tau_{m3} = 3.7 \times 10^{-9} \text{ s}$).

E) Les méthodes d'analyse des structures des phases plastiques

Les structures des phases plastiques de l'ADM et du FADM ont été réaffinées à partir de nouvelles collections de données. Groupe spatial F_{m3m} .

Les deux molécules sont considérées rigides. Les distances et angles intramoléculaires sont fixés à leurs valeurs affinées dans la phase basse température de l'ADM.

On admet que le Fluor lié au Carbone tertiaire ne déforme pas le groupe adamanthyl.

1) Modèle de FRENKEL

Dans les deux cas, l'(les) axe(s) C_3 moléculaire(s) est situé sur les axes 3 cristallins ce qui entraîne 2 positions d'équilibre pour ADM et 8 pour FADM. Une première étude de la structure par atomes indépendants confirme la géométrie moléculaire trouvée pour les phases basse température. En particulier on retrouve la distance courte C-F = 1.31 Å

On rend compte de l'agitation thermique par le facteur de DEBYE - WALLER classique sous la forme introduite par WILLIS et PAWLEY (chapitre V).

L'effet de raccourcissement des distances par l'agitation thermique est corrigé de façon isotrope.

HOLWEIN. [30] a montré que cette description de l'agitation thermique dans l'hypothèse harmonique est applicable pour des amplitudes de librations allant jusqu'à 10° .

Le tenseur \vec{S} de couplage est nul pour ADM.

Pour FADM, seul subsiste le terme $S_{12} = -S_{21}$ dans le repère moléculaire. Sa valeur affinée est pratiquement nulle et a été négligée.

Ceci est lié au fait que le centre de masse du groupe adamanthyl est confondu avec l'origine (excentrement : $|\vec{O-G}_{ADA}| = 0.0$) et avec le centre de réaction.

Le tableau VIII-11 donne l'ensemble des résultats.

Les facteurs de reliabilité sont généralement bien meilleurs que ceux des études antérieures (tableau VIII-1)

Par contre, les termes d'agitation thermique sont pratiquement identiques.

La correction de l'effet des vibrations sur les positions atomiques donne un meilleur accord entre facteurs de structure calculés et observés mais n'a pas, dans ce cas, d'influence sur les tenseurs décrivant l'agitation thermique.

* Pour l'ADM, les termes T_i et L_i suivent une loi linéaire en fonction de la température. La valeur extrapolée à 0 K de L_i tend vers zéro.

L'augmentation importante de la fréquence des réorientations à la transition vers la phase plastique entraîne une forte variation de l'agitation thermique, tant du point de vue des translations que des librations. ($T_i(209 \text{ K})/T_i(188 \text{ K}) = 1.8$ et $L_i(209 \text{ K})/L_i(188 \text{ K}) = 3.4$).

En ce qui concerne les termes de translation, une loi linéaire de variation conduit à une valeur extrapolée à 0 K aberrante puisque fortement négative ($T_i(0 \text{ K}) = -0.038 \text{ \AA}^2$)

On retrouvera cette anomalie pour d'autres composés (chapitre X) et on discutera alors des hypothèses qui pourraient l'expliquer.

* Dans le cas du FADM, l'application du test de HAMILTON montre que le modèle d'agitation thermique isotrope peut être rejeté, aux deux températures, avec la probabilité d'erreur 0.005. Par contre, l'introduction des translations anisotropes n'est pas significative pour les deux températures.

L'anisotropie du tenseur L mesure bien l'effet de la rotation uniaxiale. Néanmoins, les amplitudes des librations sont faibles pour un cristal plastique, même à 295 K et le modèle de FRENKEL donne une bonne description de la réalité avec seulement 4 paramètres d'agitation thermique.

Ces librations sont significativement plus importantes dans la phase plastique que dans la phase ordonnée, (à $T = 229 \text{ K}$, $\sqrt{L_{//}} = 5.6^\circ$, $\sqrt{L_{\perp}} = 8.8^\circ$; à $T = 217 \text{ K}$, $\sqrt{L_{11}} = 4.3^\circ$, $\sqrt{L_{33}} = 5.4^\circ$), mais dans un rapport moindre que pour l'ADM.

Par contre, les amplitudes quadratiques des translations sont identiques dans les deux phases de part et d'autre de la transition.

L'augmentation faible de la fréquence des mouvements à la transition vers la phase plastique n'amènerait donc pas la molécule à avoir des amplitudes de translation plus importantes; seules les librations rendraient compte de cette variation dans la dynamique moléculaire.

2) Développement sur les fonctions adaptées à la symétrie (FAS) [25]

Cette étude a été effectuée en collaboration avec J.P. AMOUREUX. Les principes théoriques de cette méthode ont été exposés au chapitre V. Rappelons que le facteur de structure s'écrit:

$$F(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 X^2 T_i) \sum_{l,m,m'} i^l A_{mm}^l T_m^l(X) K_m^l(\vec{X}) \quad [\text{VIII} - 6]$$

avec $A_{11}^0 = 1$

La symétrie du réseau est incluse dans les harmoniques cubiques K_m^1 et les coefficients T_m^1 , dépendent de la symétrie moléculaire par les fonctions $M_m^1, (\Omega_M^\mu)$

$$T_m^1 = 4\pi \sum_{\mu} j_1(2\pi X R_{\mu}) M_m^1, (\Omega_M^\mu) n_{\mu} f_{\mu}(X) \quad [VIII - 7]$$

Dans cette relation, la sommation est effectuée sur les μ couches d'atomes de la molécule, chaque couche contenant n_{μ} atomes. Ω_M^μ caractérise l'orientation du vecteur \vec{R}_{μ} dans la géométrie moléculaire. j_1 est la fonction de BESSEL sphérique d'ordre 1.

Pour l'ADM et le FADM, la symétrie du groupe spatial F_{m3m} entraîne que seuls les paramètres A_{mm}^{2p+2} ($p \geq 1$) ne sont pas nuls.

La densité de probabilité moyenne d'orientation $\mathcal{E}^{HC}(\Omega)$ des atomes de la μ ième couche s'exprime par :

$$\mathcal{E}_{\mu}^{HC}(\Omega) = \sum_{l,m,m'} A_{mm}^l M_m^l, (\Omega_M^\mu) K_m^l(\Omega) \quad [VIII - 8]$$

(indice HC pour harmoniques cubiques)

Dans le cas d'une rotation uniaxiale libre, on trouve $\mathcal{E}_{\mu}^{HC} = 1/4\pi$ (un seul coefficient : A_{11}^0).

A l'inverse, lorsque les orientations moléculaires sont fortement localisées, l'affinement par le modèle F.A.S. nécessite l'introduction d'un grand nombre de coefficients A_{mm}^1 .

Pour la discussion ultérieure, introduisons les coefficients \hat{A}_{mm}^1 , quand la symétrie moléculaire est T_d , \hat{A}_{mm}^1 , pour une symétrie C_{3v} et A_{mm}^1 , dans le cas général.

Des considérations de symétrie permettent de réduire le nombre de coefficients A_{mm}^1 .

* Dans le cas de l'ADM, les fonctions adaptées à la symétrie de la molécule et du réseau (T_d, O_h) sont identiques ($M_m^1, (\Omega) \equiv K_m^1, (\Omega)$) et on dénombre seulement 8 paramètres jusqu'à l'ordre 12 : 4 A_{11}^1 ($1 \leq 10$) et 4 A_{mm}^{12} , ($m, m' = 1$ ou 2).

* Dans le cas de FADM, les fonctions $M_m^1, (\Delta)$ adaptées à la symétrie moléculaire C_{3v} pour l'axe dipolaire Δ sont données par :

$$M_m^1, (\Delta) = \sqrt{(2l+1) / 4\pi} \delta_{1,m'} \quad [VIII - 9]$$

L'orientation de l'axe Δ ne dépend donc que des coefficients $A_{m,1}^1$ et sa densité de probabilité s'écrit :

$$\mathcal{E}^{HC}(\Omega) = \sum_{l,m} \hat{A}_{m,1}^l \sqrt{(2l+1) / 4\pi} K_m^l(\Omega) \quad [VIII - 10]$$

Les autres coefficients, $A_{mm}^1, (m' \neq 1)$ déterminent l'orientation moléculaire autour de Δ . Ils sont nuls pour une distribution de charge cylindrique autour de l'axe Δ . Généralement, le nombre de facteurs de structure observés est insuffisant pour l'affinement de tous les paramètres A_{mm}^1 , au nombre de 24 jusque l'ordre 12. On néglige alors ceux qui correspondent aux coefficients T_m^1 , dont la contribution aux facteurs de structures est faible (relation [VIII - 7]).

Nous comparerons plus loin les résultats obtenus par le modèle F.A.S. et par le modèle de FRENKEL. En effet, dans des cas simples tels que l'ADM et le FADM, on sait d'une part relier les valeurs de quelques coefficients A_{mm}^1 , à l'amplitude de libration introduite dans le modèle de FRENKEL et d'autre part, calculer les valeurs maximales des densités de probabilités que l'on comparera aux valeurs déduites du modèle de FRENKEL.

3) Comparaison entre les deux modèles

Nous noterons $\mathcal{E}_{\mu}^{HC}(\Omega)$ et $\mathcal{E}_{\mu}^{FR}(\Omega)$ les densités de probabilité des atomes μ pour les modèles F.A.S. et de FRENKEL. Le détail des calculs a été reporté dans l'annexe A - VIII - 1.

$\mathcal{E}_{\mu}^{HC}(\Omega)$ est donnée par [VIII - 8]. Pour le modèle de FRENKEL, les librations sont supposées harmoniques et $\mathcal{E}_{\mu}^{FR}(\Omega)$ s'exprime par la somme de N fonctions gaussiennes correspondant aux N positions d'équilibre.

a) relations entre certains coefficients A_{mm}^1 , et l'amplitude quadratique, L, de libration

La comparaison de \mathcal{E}_{μ}^{HC} et de \mathcal{E}_{μ}^{FR} n'est mathématiquement réalisable que pour des atomes dont les librations, introduites dans le modèle de FRENKEL, sont supposées isotropes. Tous les atomes de l'ADM (libration : L_i) et ceux, situés sur l'axe Δ du FADM remplissent cette condition. Dans ce cas :

$$\mathcal{E}_{\mu}^{FR}(\Omega) = \mathcal{E}_{\mu}^{HC}(\Omega) \quad (\text{relation A - 1, annexe A - VIII - 1})$$

Si l'on suppose que ces deux probabilités ont même symétrie, on peut décomposer $\mathcal{E}_{\mu}^{FR}(\Omega)$ sur les harmoniques cubiques et trouver une relation générale liant les coefficients A_{mm}^1 , à l'amplitude de libration L (relation A - 3; annexe A - VIII - 1). Notons que cette relation n'est qu'approchée puisque les librations ne sont introduites isotropes que dans le modèle de FRENKEL.

A partir de cette relation, on peut calculer les coefficients $\hat{A}_{mm}^1(f)$ et $\hat{A}_{m1}^1(f)$ pour une molécule fixe (relations A - 6 et A - 7).

Lorsque la molécule effectue une libration, les paramètres \hat{A}_{mm}^1 , et \hat{A}_{m1}^1 se déduisent de L_i et L_{\perp} . Un bon accord entre ces paramètres et ceux déduits des affinements montrerait que cette méthode de calcul fournit les paramètres de départ nécessaires à l'affinement par modèle F.A.S.

b) valeurs maximales des probabilités d'orientation

La molécule d'ADM peut être décomposée en 2 couches d'atomes de carbones: secondaires (C_s) situés sur $\langle 001 \rangle$ et tertiaires (C_t) situés sur $\langle 111 \rangle$. La contribution des hydrogènes à la diffraction des rayons X étant faible, ceux-ci ne seront pas envisagés dans les calculs suivants dont les détails sont donnés en annexe A - VIII - 1.

La valeur maximale de la densité de probabilité d'orientation $\mathcal{E}_{\mu, \max}^{HC}$ d'un atome μ est obtenue lorsque celui-ci est dans sa position d'équilibre. Des relations [VIII 8, 9 et 10] on trouve :

$$\mathcal{E}_{C_s, \max}^{HC} = \sum_{l, m, m'} \hat{A}_{mm}^1 K_m^1(001) K_m^1(001) \quad [VIII - 11]$$

$$\mathcal{E}_{C_t, \max}^{HC} = \sum_{l, m, m'} \hat{A}_{mm}^1 K_m^1(111) K_m^1(111) \quad [VIII - 12]$$

$$\mathcal{E}_{\Delta, \max}^{HC} = \sum_{l, m} \hat{A}_{m, 1}^1 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} K_m^1(111) \quad [VIII - 13]$$

Avec le modèle de FRENKEL, la valeur maximale de la densité de probabilité s'écrit : $\mathcal{E}_{\mu, \max}^{FR} = (2\pi N_{\mu} L_{\mu})^{-1}$ [VIII - 14]

où N_{μ} est le nombre de positions d'équilibre, de l'atome μ , ou de l'axe Δ ; $N_{\mu} = 6$ pour C_t et 8 pour C_s et Δ .

L_{μ} est la libration isotrope : $L = L_i$ pour C_t et C_s ou L_{\perp} pour l'axe Δ .

4) Les résultats dans les phases plastiques

a) ADM (tableaux VIII - 11 et VIII - 12)

Le test d'HAMILTON appliqué aux deux modèles (FR et HC) montre qu'aux deux températures, le modèle de FRENKEL n'est pas adapté (admissible avec la confiance 0.005). Même à 223 K, la molécule n'est donc pas assez localisée pour admettre qu'elle occupe des positions d'équilibre fixes.

Néanmoins, le terme de translation est pratiquement identique pour les deux modèles.

De plus, les valeurs des coefficients \hat{A}_{mm}^1 , sont plus importantes à $T = 223K$ qu'à $T = 295 K$. Ceci montre qu'à $T = 223 K$, la molécule est mieux localisée et que le désordre dynamique est ralenti.

Les valeurs maximales de la probabilité d'orientation déduites des deux modèles sont pratiquement identiques (tableau VIII-14).

Les paramètres \hat{A}_{mm}^1 affinés avec le modèle F.A.S sont en bon accord avec ceux déduits du terme de libration isotrope L_i obtenu par le modèle de Frenkel. (tableau VIII-12). Seul A_{11}^4 est significativement plus petit, particulièrement à $T = 295 K$.

b) FADM (tableaux VIII-11 et 13)

A, $T = 229 K$, 98 raies d'intensités significatives ($I \geq 1.5 \sqrt{I}$) ont été mesurées jusqu'à une valeur importante du module du vecteur de diffusion ($X_{\max} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$). On peut donc prévoir qu'à cette température, la molécule de FADM est fortement localisée avec son axe dipolaire sur les directions $\langle 111 \rangle$ du cube.

Pour de telles valeurs de X , les contributions des fonctions de BESSEL sphériques d'ordre 14 et plus, ne sont plus négligeables et il est nécessaire de prendre en compte les coefficients A_{mm}^1 , correspondants.

Le nombre total de paramètres devenant trop important pour un affinement significatif, on a préféré limiter le module du vecteur X à 0.65 \AA^{-1} ($h^2 + k^2 + l^2 \leq 150$). 11 coefficients ont ainsi pu être affinés sur 66 facteurs de structure.

Le test de HAMILTON montre que, même dans ces conditions, le modèle F.A.S doit être rejeté avec une confiance > 0.5 .

Par contre à $T = 295$ K, le modèle de Frenkel ne bénéficie que d'un niveau de confiance 0.005 et doit être rejeté au profit du modèle F.A.S. Ces deux tests ont été effectués avec le modèle de FRENKEL dans lequel les translations et librations sont anisotropes.

Les valeurs maximales de la probabilité d'orientation, déduites des deux modèles (tableau VIII-14) ne sont pas en bon accord, particulièrement à 229 K où l'axe Δ est fort localisé. On retrouve là la nécessité d'introduire dans l'affinement les coefficients A_{mm}^1 , d'ordre 14 et plus.

Le tableau VIII-13 comporte les coefficients $A^1(f)$, les affinés A^1 et les rapports $A^1/A^+(f)$.

A basse température, les A_{m1}^1 tendent normalement vers les coefficients $A^1(f)$ calculés pour une molécule fixe (sauf $\hat{A}_{1,5}^{12}$).

Les valeurs relatives $A^1/A^+(f)$ sont en assez bon accord avec les valeurs déduites de L_{\perp} (modèle de FRENKEL).

Comme pour ADM, l'écart le plus important apparaît pour l'ordre 4. ($A_{11}^4 = -0.34$ au lieu de -0.42 (valeur calculée) à 295 K). La valeur affinée n'est certainement qu'approchée du fait de la limitation à l'ordre 12 des coefficients. La comparaison entre les paramètres affinés et calculés est donc moins aisée que lorsque la symétrie moléculaire est T_d .

La substitution d'un hydrogène de l'ADM par un atome de Fluor (FADM) ne produit qu'une variation de 10% de la charge électronique et qu'un déplacement faible du centre de masse (0.34 Å).

On peut construire une pseudo molécule FADM de symétrie T_d en remplaçant chacun des 4 Hydrogènes tertiaires de ADM par un Hydrogène et un Fluor de taux d'occupation respectifs 3/4 et 1/4, et situés à une distance moyenne égale à 2.69 Å du centre de masse. Pour cette pseudo molécule, la charge globale est conservée.

Dans cette approximation, les fonctions adaptées à la symétrie sont les harmoniques cubiques. Il y a alors peu de coefficients A_{mm}^1 , à introduire dans les affinements. Naturellement cette approximation est d'autant plus fondée que la température est élevée (amplitude de libration importante). En effet, elle n'affecte que les raies de diffraction de grands vecteurs de diffusion.

Les paramètres d'ordre 10 et 12 n'ont donc pas de valeurs précises.

La symétrie moléculaire étant ici T_d , on doit comparer les paramètres affinés et calculés à partir du modèle de FRENKEL isotrope (Li^{o2}).

Les résultats ont été reportés sur la figure VIII-11. Jusqu'à l'ordre 8, les coefficients A_{11}^1 affinés sont en bon accord avec les coefficients calculés à partir de Li.

IV-- CONCLUSIONS :

Une procédure expérimentale particulière pour franchir la transition de l'ADM et de FADM par abaissement de température a permis l'étude des structures des phases basse température. Pour l'adamantane, le cristal est de bonne qualité et la structure a pu être étudiée dans le détail.

Une description de la transition ordre-désordre a pu être exposée.

Pour le FADM, le cristal obtenu ne permet pas une analyse aussi fine. Une analyse de l'encombrement stérique montre que cette structure est tout à fait comparable à celle de l'ADM. Le résultat essentiel de cette étude est la mise en évidence de quatre positions d'équilibre moléculaire de symétrie $\bar{4}$.

L'étude de l'agitation thermique corrobore dans les deux cas les études des mouvements monomoléculaires dans les phases ordonnées et plastiques.

Une étude détaillée des phases plastiques de l'ADM et du FADM a été effectuée par les modèles de FRENKEL et des Fonctions Adaptées à la Symétrie. Une analyse théorique de ces deux modèles a permis d'obtenir des relations qui lient les densités de probabilités et les coefficients A_{mm}^1 , aux amplitudes de libration. La validité de ces relations a été vérifiée par l'expérience.

Enfin, on montre à l'aide de ces deux exemples les limites d'utilisation de ces deux modèles.

Le modèle de FRENKEL ne nécessite que peu de paramètres dont la signification physique est évidente. Il ne s'applique bien que lorsque les orientations moléculaires sont localisées et les mouvements thermiques harmoniques.

Par contre, le développement du facteur de structure sur les fonctions adaptées à la symétrie nécessite un nombre plus important de paramètres. Ce modèle doit être utilisé pour des structures où les orientations moléculaires sont délocalisées et s'applique bien dans le cas des molécules de symétrie T_d ou O_h .

Le test d'Hamilton permet généralement de comparer les résultats obtenus et d'écarter le modèle inadéquat.

NB : On trouvera en annexe, les facteurs de structure observés et calculés correspondant aux différentes études discutées dans ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VIII

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VIII

=====

- [1] - LANDA S. & MACHACEK V. - 1933 - Collection Czech. Chem. Comm.; 5 , 1 .
- [2] - DEADY L.W., KENDALL M., TOPSOM R.D. & JONES R.A.Y. - 1973 - J. Chem. Soc. Perkin Trans; 2 , 416 - 420.
- [3] - CLARK T., KNOX M.O., MACKLE H. & HERVEY A.M. - 1977 - J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 73 (8), 1224 - 1231.
- [4] - DESCAMPS M. - 1973 - Thèse 3^{ème} cycle; Université Lille I.
- [5] - CHANG S.S. & WESTRUM E.F. - 1960 - J. Phys. Chem.; 64 , 1547.
- [6] - NOWACKI W. - 1945 - Helv. Chim. Acta; 28 , 1233.
- [7] - GIACOMELLO G. & ILLUMINATI G. - 1945 - Gazz. Chim. Ital.; 75 , 246.
- [8] - NORDMANN C.E. & SCHMITKONS D.L. - 1965 - Acta Cryst.; 18 , 764.
- [9] - DONOHUE J. & GOODMAN S.H. - 1967 - Acta Cryst.; 22 , 352 - 354.
- [10] - BRATTON W.K., SZILARD I. & CUPAS C.A. - 1967 - J. Org. Chem.; 32 , 2019 - 2021.
- [11] - DAMIEN J.C. - 1978 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Lille I.
- [12] - AMOUREUX J.P., BEE M. and DAMIEN J.C. - 1980 - Acta Cryst.; B36 , 2633 - 2636.
- [13] - AMOUREUX J.P., BEE M. and SAUVAJOL J.L. - 1982 - Acta Cryst.; B38, 1984 - 1989.
- [14] - AMOUREUX J.P. & BEE M. - 1980 - Acta Cryst.; B36 , 2636 - 2642.
- [15] - STOCKMEYER R. & STILLER H.H. - 1967 - Phys. Stat. Sol.; 19 , 781 - 785.
et - 1968 - Ibid.; 27 , 269 - 280.
- [16] - STOCKMEYER R. - 1969 - Discussions of the Faraday Soc.; 48 , 156.
- [17] - LECHNER R.E. & HEIDEMANN A. - 1976 - Comm. on Physics; 1 , 213 - 221.
- [18] - RESING H.A. - 1969 - Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 9 , 101.
- [19] - AMOUREUX J.P., BEE M. & VIRLET J. - 1980 - Mol. Phys.; 41 , 2 , 313 - 324.
- [20] - BEE M., AMOUREUX J.P. & LECHNER R.E. - 1980 - Mol. Phys.; 40 , 3 , 617 - 641.
- [21] - BEE M. & AMOUREUX J.P. - 1983 - Mol. Phys.; 50 , 4 , 585 - 602.
- [22] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BEE M., BENADDA M.D. & MORE M. - 1985 - Mol. Phys.; 55 , 1 , 241 - 251.
- [23] - AMOUREUX J.P. - 1980 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Lille I.
- [24] - BEE M. - 1980 - Thèse Doctorat d'Etat ; Université Lille I.
- [25] - AMOUREUX J.P., FOULON M. - 1987 - Acta Cryst.; in press.
- [26] - MEYER M. & CICCOTTI G. - 1985 - Mol. Phys.; 56 , 6 , 1235 - 1248.
- [27] - MEYER M., MARHIC C. & CICCOTTI G. - 1986 - Mol. Phys.; 58 , 4 , 723.
- [28] - WILLIAMS D.E. - 1967 - J. Chem. Phys.; 47 , 4680.
- [29] - DAMIEN J.C., LEBEVRE J., MORE M., HENNION B., CURRAT R. & FOURET R. - 1978 - J. Phys. C ; 11 , 4323.
- [30] - HOLWEIN D. - 1984 - Z. Kristallogr.; 169 , n° 1 - 4 , 237 - 247.
- [31] - LIQUORI A.M., GIGLIO E. and MAZZARELLA L. - 1968 - Nuovo Cimento; Vol LV B, n°2, 476 - 480.
- [32] - DECRESSAIN R. - 1986 - Thèse d'Université; Lille I.

CHAPITRE IX

IODOADAMANTANE

CHAPITRE IX

Plan Détaillé

I -- INTRODUCTION

II -- PARTIE EXPERIMENTALE - RESULTATS ANTERIEURS

- A) Purification , Cristallisation
- B) Etude thermodynamique
- C) Mouvements monomoléculaires

III -- STRUCTURE DE LA PHASE I PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

- A) Partie expérimentale
- B) Correction d'absorption
- C) Système cristallin , groupe spatial
- D) Résolution de la structure
- E) Procédures d'affinements

IV -- RESULTATS DE L'ETUDE STRUCTURALE

- A) Description du désordre
- B) Discussions
 - 1) Modèle de FRENKEL
 - 2) Géométrie moléculaire
 - 3) Mouvements thermiques

V -- ARRANGEMENT MOLECULAIRE ET ENCOMBREMENT STERIQUE

- A) Arrangement moléculaire
- B) Absence de phase plastique pour IADM
 - 1) Réseau pseudo cubique
 - 2) Quelques hypothèses
 - a) forme moléculaire
 - b) moments d'inertie
 - c) interaction atome-atome
- C) Encombrement stérique

VI -- DENSITE ELECTRONIQUE RESIDUELLE

VII -- CONCLUSIONS

I-- INTRODUCTION

Parmi les dérivés 1-substitués de l'ADM que nous avons étudiés, l'Iodoadamantane présente des caractéristiques géométriques souvent extrêmes: position du centre de gravité, longueur de la molécule, moments d'inertie, etc.. (Chapitre V) Elles lui confèrent un certain nombre de propriétés différentes de celles des autres dérivés.

L'étude des propriétés thermodynamiques, structurales ou du désordre de ses phases cristallines devrait permettre de discuter de l'influence de quelques paramètres sur les transitions de phases ordre-désordre.

Rappelons que la molécule a une symétrie C_{3v} et que son axe C_3 porte un moment dipolaire calculé [1] relativement faible par rapport à celui du CNADM (respectivement 1.7 D et 3.92 D). Le volume moléculaire (178 \AA^3) est 20% supérieur à celui de ADM.

II) Partie expérimentale - Résultats antérieurs.

A) Purification-Cristallisation.

L'IADM est synthétisé et purifié au laboratoire (D. PREVOST et M. MULLER). Rappelons pour mémoire (chap. I) que cette dernière opération est délicate et qu'une méthode de fusion de zone donne actuellement de bons résultats.

L'IADM s'altère à la lumière et prend la coloration brunâtre souvent rencontrée dans les composés Iodés. Ce phénomène semble plus rapide sous irradiation aux Rayons X.

L'IADM est cristallisé par évaporation lente d'une solution saturée dans le méthanol (6 à 8g/100g). Pour l'étude en diffraction X, le cristal est introduit dans un capillaire de LINDEMANN scellé, pour éviter la sublimation.

A la température ambiante, celle-ci est faible par rapport à l'ADM et au CIADM par exemple.

B) Etude thermodynamique.

Notre étude en AED confirme les températures et enthalpies de transitions déterminées antérieurement [2].

La température de fusion est basse, comparée à celle des autres dérivés.



Les transitions sont du 1^{er} ordre. L'enthalpie de fusion est très supérieure à celle des autres adamantanes substitués. Elle est du même ordre de grandeur que celle des transitions entre solide ordonné et liquide. La phase I n'est donc probablement pas plastique au sens des réorientations (basculements) moléculaires.

La variation d'entropie à la transition basse température est faible ($\Delta S_t = 10.14 \text{ JK}^{-1} \text{ Mole}^{-1}$) et correspond au plus à une réduction de moitié des configurations.

Une expérience fine sur microscope polarisant à platine chauffante (en collaboration avec P. CUVELIER) ne révèle pas d'autre transition, même proche de la fusion, qui mettrait en évidence l'existence d'une phase plastique. De plus, après une trempe rapide (120K/mm) on n'observe pas de transition de type vitreux au réchauffement.

C) Mouvements monomoléculaires: RMN, IQNS

Le second moment de la raie d'absorption RMN [1] est toujours largement supérieure à $1G^2$ (Fig IX-1 a) dans les phases cristallines. Ceci exclut un mouvement endosphérique et correspond à une rotation uniaxiale d'ordre 3, 6 ou 12. Le second moment ne varie pas sensiblement à la transition, laissant prévoir que les structures des phases II et I sont peu différentes.

Une expérience de relaxation diélectrique confirme que l'axe dipolaire reste fixe [1].

Une étude préliminaire de la structure de la phase I prévoyait quatre positions d'équilibre moléculaire autour de l'axe C_3 . Un modèle de rotation uniaxiale d'ordre 12 a donc été appliqué pour l'affinement des résultats de RMN [3]. Le temps de relaxation associé à ce mouvement suit une loi d'ARRHENIUS.

$$\tau_{m12} = 2.1 \times 10^{-13} \exp(615 / T)$$

L'énergie d'activation est faible, tendant à montrer que l'encombrement stérique est faible. Le mouvement est très rapide et ne se ralentit que peu à peu à basse température ($\tau_{m12}(295K) = 1.7 \times 10^{-12} \text{ s}$ et $\tau_{m12}(211K) = 3.9 \times 10^{-12} \text{ s}$).

A la température ambiante, le temps $\tau_{1,30^\circ}$, correspondant à une rotation libre de 30° n'est que 3 fois inférieur à τ_{m12} ($\tau_{1,30} = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{J}{kT}}$ = $5.4 \times 10^{-13} \text{ s}$; $J//$ = moment d'inertie // C_3)

La rotation uniaxiale serait donc quasi libre.

Pour un modèle de rotation d'ordre 6 on trouve $\tau_{m6} = 3.73 \tau_{m12}$

Une première série de mesures en IQNS [4] (Fig IX-1 b) montre que le mouvement de rotation uniaxiale est au moins d'ordre 6 et rapide. Des expériences plus récentes sont en cours de traitement.

III) Structure de la phase I par Diffraction des Rayons X

Par abaissement de la température à partir de la phase I, le cristal contre toute attente, casse à la transition. Malgré plusieurs essais, il n'a pas été possible d'obtenir un cristal de suffisamment bonne qualité pour déterminer sa

structure. Compte tenu de la température basse de la transition, il n'est pas envisageable de cristalliser la phase II directement à $T < 211\text{K}$. Il faudra donc rechercher les conditions favorables à l'obtention d'un cristal de bonne qualité dans cette phase par abaissement de température.

Les résultats que nous présenterons ici seront donc relatifs à l'étude de la structure de la phase I, sur 2 cristaux différents à $T = 295\text{K}$ et $T = 256\text{K}$

A) Partie expérimentale

L'ensemble des paramètres caractéristiques des collections de données et des résultats cristallographiques principaux sont reportés dans le tableau IX - 1. La qualité des cristaux a été contrôlée par l'enregistrement de quelques raies. ($\text{FWHM} \approx 0.15^\circ$)

Les intensités ont été corrigées du facteur de LORENTZ-Polarisation.

Sur la plupart des cristaux étudiés, on met en évidence une macule de croissance simple. Les deux individus sont reliés par une symétrie par rapport au plan (110) (Fig. IX-2a). L'individu de plus petit volume (5% du volume total) diffracte dans des directions correspondant à des réflexions interdites ($h/2, k/2, l$) du gros cristal (Fig. IX-2b). Le cristal à 256K ne présente pas cette anomalie de croissance.

Les paramètres cristallins de la phase I ont été mesurés à plusieurs températures. Leurs variations sont reproduites sur la figure IX - 3.

B) Correction d'absorption

Le coefficient d'absorption linéaire d'IADM pour $\lambda_{K\alpha} \text{ Mo}$ est relativement élevé ($\mu = 31.05 \text{ cm}^{-1}$)

Le cristal étudié à 295K a la forme d'un parallélépipède allongé selon \vec{C} et de volume 0.057 mm^3 . (Fig. IX - 4 a).

Le coefficient k de correction sur les facteurs de structure ($k = F_{\text{mesuré}} / F_{\text{corrigé}}$) varie peu ($0.56 < k < 0.62$).

La figure IX-4 b présente la forme du cristal étudié à 256K dont le volume vaut 0.052 mm^3 . k varie de 0.590 à 0.776

C) Système cristallin, groupe spatial.

La phase I de IADM cristallise dans le système orthorhombique ($I(hkl) = I(\bar{h}k\bar{l}) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l})$). Les extinctions systématiques: $h00: h=2n$; $0k0: k=2n$; et $hk0: h+k=2n$, conduisent aux groupes spatiaux P_{mmm} ou P_{2_1mn} (non centrosymétrique) avec $Z=2$.

D) Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode de PATTERSON à l'aide du programme SHELX pour les deux groupes spatiaux possibles. L'atome d'Iode est situé en

position spéciale: respectivement $(X_I, 0, Z_I)$; $(1/2 + X_I, 1/2, Z_I)$ pour $P_{2, mn}$ et $(0, 0, Z_I)$; $(1/2, 1/2, Z_I)$ pour P_{mmn} .

Une série de FOURIER différence localise alors l'atome C(0), la liaison I-C(0) étant parallèle à l'axe \vec{C} cristallin (la figure IX-5 montre la numérotation des atomes).

La résolution de la structure par les méthodes directes (MULTAN 77) conduit aux mêmes résultats.

Mais aucun des atomes de carbone du groupe adamantyl n'a pu être localisé précisément. La synthèse de FOURIER montre une densité électronique résiduelle importante distribuée autour de l'axe dipolaire I-C(0). Ce résultat est bien sûr en accord avec le désordre uniaxial.

E) Affinements:

Plusieurs stratégies ont été mises en oeuvre pour établir sans ambiguïté si le groupe adamantyl, tournant autour de la liaison I-C(0) occupe un ensemble discret (FRENKEL) ou infini (D.E.C) de positions d'équilibre.

Compte tenu des symétries moléculaire (C_{3v}) et du site ($m; P_{2, mn}$ ou $mm; P_{mmn}$), des hypothèses sur les positions d'équilibre peuvent être avancées.

L'un des plans miroirs moléculaires peut avoir une orientation générale ou spéciale. Dans ce dernier cas il est confondu avec les plans cristallins (010): $P_{2, mn}$, ou (100) ou (et) (010): P_{mmn} . Les cinq possibilités ont été explorées et sont décrites sur la figure IX-6. Pour simplifier la figure, la molécule est schématisée par la projection du plan d'atomes C(1), C(2) et C(3) dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La molécule peut occuper 1, 2 ou 4 positions d'équilibre. Dans la suite, elles seront désignées par les coordonnées de l'atome C(1) mis en position spéciale XOZ , $\bar{X}OZ$, OYZ et $\bar{O}YZ$.

Le nombre de paramètres affinés a été réduit par des considérations de symétrie. En effet, des contraintes sont exercées sur les coordonnées atomiques du fait de la symétrie moléculaire (C_{3v}) ainsi que sur les tenseurs décrivant l'agitation thermique par la symétrie du site.

-Dans un premier temps, les atomes ont été affinés de façon indépendante avec des facteurs de température anisotropes. Six paramètres décrivent les positions des atomes "lourds": la distance d de l'atome à l'axe C_3 et les coordonnées z des plans d'atomes ($z_I; z_{C(0)}; z_{C(1)} = z_{C(2)} = z_{C(3)}; z_{C(4)} = z_{C(5)} = z_{C(6)}; z_{C(7)} = z_{C(8)} = z_{C(9)}$). (Fig. IX - 5)

-Puis la molécule a été introduite comme un groupe rigide dans lequel la position des atomes est fixée par celle trouvée précédemment. La structure a été affinée par le modèle de FRENKEL ou celui de densité électronique cylindrique (D.E.C). Les vibrations moléculaires sont décrites par les tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} , \tilde{S} réduits par les symétries

Seuls 8 coefficients sont non nuls (T_{ii} , L_{ii} , S_{12} et S_{21}). Dans le modèle D.E.C., L_{33} est nul.

IV) Résultats de l'étude structurale

A) Description du désordre

Les résultats aux deux températures d'étude sont résumés dans les tableaux IX-2 (atomes indépendants) et IX-3 (groupe rigide), ainsi que pour les deux groupes spatiaux possibles et les différentes orientations moléculaires. Pour chaque essai quelques caractéristiques de l'affinement ont été mentionnées: le facteur d'occupation du site, le groupe spatial, les facteurs de reliabilité le nombre N_T de facteurs de structure inclus dans l'affinement ainsi que des commentaires.

Les valeurs maximum et minimum de la densité électronique résiduelle et la valeur affinée de d complètent le tableau IX-2. Dans le tableau IX - 3 sont reportées les composantes affinées des tenseurs \hat{T} , \hat{L} , \hat{S} .

En terme de convergence, quelques essais donnent des résultats comparables et il faut envisager d'autres critères pour trancher entre les différentes solutions.

Les solutions dans lesquelles une molécule est en position OYZ ou (et) \overline{OYZ} semblent devoir être rejetées. En effet, les affinements conduisent alors à des facteurs de température anormalement importants et à une géométrie moléculaire totalement déformée.

Le meilleur résultat est obtenu avec le groupe P_{mmn} avec deux positions d'équilibre XOZ et \overline{XOZ} équiprobables.

D'un point de vue dynamique, il s'agirait donc de saut de 60° autour de l'axe C_3 , sur deux positions d'équilibre discernables et équiprobables.

Le modèle D.E.C. donne des résultats intermédiaires entre les deux possibilités décrites ci dessus.

Le problème pour distinguer la "bonne" solution vient de la faible contribution du groupe adamantyl aux facteurs de structure. Le premier affinement n'incluant que l'atome d'Iode, donne un facteur de reliabilité, R , déjà faible (15%). En soustrayant les contributions des atomes I et C(O), il est possible de sélectionner les facteurs de structure, F_{ADA} , pour lesquels le groupe adamantyl a une contribution non négligeable. Finalement, la solution retenue (XOZ, \overline{XOZ}) a été confirmée en effectuant un affinement sur 76 de ces F_{ADA} tels que $F_{ADA} \geq F_{obs}/5$.

Pour la description retenue (XOZ, \overline{XOZ}), l'affinement converge ($R = 5\%$) et diverge ($R \rightarrow 32\%$) pour la solution (OYZ, \overline{OYZ}).

B) Discussions

Ces commentaires sont développés sur la structure à $T=256K$ mais peuvent être

transposés à T=295K .

1) Le modèle de FRENKEL

La fonction de probabilité rotationnelle $P(\theta)$ pour un atome du groupe adamantyl a été tracée sur la figure IX-7 pour les 3 modèles suivants:

- D.E.C. : $P(\theta) = 3/2\pi$

-Modèle de FRENKEL: positions XOZ et $\bar{X}OY$

-Modèle de FRENKEL: positions OYZ et $O\bar{Y}Z$

$$P(\theta) = \frac{3}{6 (2\pi L_{33})^{1/2}} \sum_{i=1}^6 \exp \left[- (\theta - \theta_0^i)^2 / 2L_{33} \right]$$

Cette probabilité confirme clairement les deux positions d'équilibre.

2) Géométrie moléculaire

Les coordonnées atomiques et les tenseurs U d'agitation thermique sont reportés dans le tableau IX - 4.

Les distances et angles intramoléculaires sont également donnés dans le tableau IX - 4, et sont en bon accord avec d'autres déterminations .

-La libration importante de la molécule autour de l'axe C_3 explique le raccourcissement de la distance d à l'axe (1.425 \AA). En première approximation, on peut appliquer une correction $\Delta d = d \cdot L_{33}/2$ [6] . La valeur corrigée est alors en bon accord avec la valeur attendue: $d_{\text{corr}} = 1.458 \text{ \AA}$ pour 1.452 \AA .

-Les distances, C(1)- C(4) (1.567 \AA), sont légèrement trop longues (au lieu de $\approx 1.54 \text{ \AA}$) . Mais le facteur R ne varie pas de façon significative si l'on contraint cette distance de liaison à sa valeur "chimique" . Notons que cette liaison ne subit normalement qu'un raccourcissement très faible, du fait des librations perpendiculaires à l'axe moléculaire. On retrouve dans cette anomalie, de longueurs de liaisons, le fait qu'un petit nombre de facteurs de structure, seulement, contiennent les informations correspondant au groupe adamantyl.

3) les mouvements thermiques

Les facteurs U_{ij} affinés (par atomes indépendants) ou calculés à partir des tenseurs \hat{T} , \hat{L} , \hat{S} sont pratiquement identiques. La molécule est donc bien rigide.

Le tenseur \hat{T} de translation montre une anisotropie importante ($T_{22} = 1.53 T_{11}$) ce qui exclut la symétrie C_3 pour cette composante des vibrations moléculaires.

Le terme $L_{33} = L_{//}$ est important et résulte du désordre uniaxial. Les librations perpendiculaires L_{\perp} , $\sqrt{L_{11}}^{\circ} = 4.5^{\circ}$ et $\sqrt{L_{22}}^{\circ} = 4.1^{\circ}$, semblent élevées dans une phase où le basculement de l'axe n'existe pas. (Pour CNADM, $\sqrt{L_{\perp}} = 3^{\circ}$, et pour ClADM, $\sqrt{L_{\perp}} = 7^{\circ}$, ([7], [8])). Dans les phases plastiques du CNADM et du ClADM, le basculement moléculaire est respectivement très lent et très rapide.

La comparaison des 3 valeurs de L montre que le terme de libration perpendiculaire à l'axe est relativement peu sensible à un mouvement de réorientation moléculaire. Sa valeur ne peut fournir un test concluant de l'existence d'une phase à désordre orientationnel.

Les axes principaux de \hat{T} et \hat{L} coïncident évidemment avec les axes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ,

cristallins.

Les coordonnées fractionnaires du centre de réaction s'expriment alors simplement : $\rho_x^0 = 0$, $\rho_y^0 = 0$ et $\rho_z^0 = (S_{12} - S_{21}) / (L_{11} + L_{22}) = -0.180$.

Il est situé entre l'atome Iode et le centre de masse du groupe Adamanthyl à 0.74 Å de celui-ci.

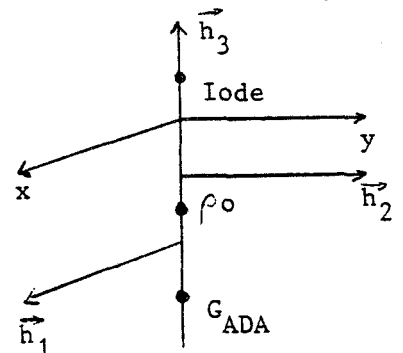
Les déplacements des 3 axes hélicoïdaux (\vec{h}_1 , \vec{h}_2 , \vec{h}_3) décrivant mathématiquement les librations sont donnés par

$$\rho_x = [0, 0, S_{12} / L_{11}] = 0, 0, -2.04^\circ$$

$$\rho_y = [0, 0, -S_{21} / L_{22}] = 0, 0, -1.07^\circ$$

$$\rho_z = [0, 0, 0]$$

Une liste des facteurs de structure observés et calculés est reportée en annexe.



V) Arrangement moléculaire et encombrement stérique (T = 256K)

A) Arrangement moléculaire

Les distances entre atomes d'Iode proches voisins (6.119Å et 6.693Å) sont bien plus grandes que la somme des rayons de VAN DER WAALS (4.30Å).

Le centre de masse de la molécule d'IADM est en (0,0,-0.0632) alors que celui du groupe adamantyl, G_{ADA} , se trouve en (0,0,-0.26365 \approx -1/4).

L'arrangement moléculaire est schématisé sur les figures IX-8a et b.

La structure peut être décrite par une succession de plans de molécules espacées de $\vec{c}/2$. Le contenu dans le plan $z/c = -1/4$ est montré sur la figure IX - 8-a.

L'axe dipolaire est toujours perpendiculaire au plan (a,b) mais de façon antiparallèle dans deux plans successifs. La figure IX - 8-b montre les molécules dont les centres de masses, G_{ADA} , appartiennent aux plans (110).

Cet arrangement dipolaire conduit à un ordre antiferroélectrique similaire à celui mis en évidence localement dans la phase vitreuse de l'CNADM et dont nous discuterons au chapitre XI. [7], [9], [10].

B) Absence de phase plastique pour IADM.

Contrairement aux autres dérivés d'ADM, l'IADM ne présente pas de phase plastique.

Nous tenterons d'émettre quelques hypothèses.

1) Réseau pseudo cubique.

Dans le cas de composés présentant une phase plastique, on sait généralement construire un réseau pseudo-cubique à partir du réseau de la phase basse température. L'examen du réseau pseudo cubique et de son évolution en fonction de la température permet d'aborder le problème du mécanisme de la transition de phase.

Pour IADM, à T = 256K : en prenant une molécule à l'origine, les vecteurs joignant les G_{ADA} des molécules voisines décrivent un réseau pseudo cubique faces centrées (\vec{A}_c , \vec{B}_c , \vec{C}_c). Il est obtenu par la transformation simple suivante ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: vecteurs du réseau orthorhombique) :

$$\vec{A}_c = \vec{a} + \vec{b}, \vec{B}_c = \vec{b} - \vec{a}, \vec{C}_c = \vec{c}$$

On trouve :

$$\text{à } T = 256\text{K } |\vec{A}_c| = |\vec{B}_c| = 10.93\text{Å}^\circ, |\vec{C}_c| = 8.854\text{Å}^\circ \text{ et } \widehat{(\vec{A}_c - \vec{B}_c)} = 104.5^\circ$$

$$\text{à } T = 295\text{K } |\vec{A}_c| = |\vec{B}_c| = 10.96\text{Å}^\circ, |\vec{C}_c| = 8.859\text{Å}^\circ \text{ et } \widehat{(\vec{A}_c - \vec{B}_c)} = 104.6^\circ$$

Une étude similaire pour CNADM dans la phase basse température [11], montre que la distorsion du réseau pseudo cubique diminue lorsque la température augmente.

Au contraire, pour IADM, cette distorsion augmente légèrement avec la température. La phase I n'évolue donc pas vers une phase cubique à haute température et ceci corrobore l'absence de phase plastique pour IADM.

2) Quelques hypothèses sur l'absence de phase plastique.

a) forme moléculaire: l'atome d'Iode substitué à un atome d'Hydrogène donne à la molécule, une forme relativement différente de celle, classiquement nommée globulaire. Le basculement de la molécule est toujours fortement empêché par l'encombrement stérique dû à l'atome d'Iode.

Cette hypothèse ne nous semble pas dominante puisque IADM a une forme voisine de celle de CNADM (chap. V) et que ce dernier composé présente une phase plastique ($T > 283\text{K}$). Notons de plus qu'à $T = 295\text{K}$, les coefficients de compacité de ces deux structures sont équivalents (0.686 - CNADM ; 0.691 - IADM).

b) moments d'inertie

Pour IADM, les moments d'inertie parallèle ($J_{//}$) et perpendiculaire (J_{\perp}) à l'axe C_3 sont très différents (chapitre V). De plus, le moment d'inertie J_{\perp} est 1.65 à 4.6 fois plus important que celui des autres dérivés qui présentent une phase plastique. Pour IADM, l'énergie nécessaire au basculement serait donc si importante que le désordre de translation (fusion) apparaîtrait avant le désordre d'orientation.

Notons néanmoins, que si le paramètre moment d'inertie a une telle importance dans ce problème, le CNADM devrait présenter une phase plastique du même type que celle de CIADM du point de vue des fréquences de réorientations. En réalité, CNADM se réoriente 10^4 fois plus lentement que CIADM.

c) interaction atome-atome.

L'énergie d'interaction intermoléculaire dépend de plusieurs termes: interaction de VAN DER WAALS, énergie de torsion, interaction coulombienne, dipole-dipole, liaison hydrogène et transfert de charge (etc). Dans la plupart des composés organiques, l'interaction de VAN DER WAALS est le terme prépondérant pour déterminer la configuration à l'équilibre du cristal moléculaire.

L'interaction moléculaire est alors décrite par la superposition d'un potentiel de répulsion à courte portée, et d'un terme d'attraction à longue portée.

Les potentiels de LENNARD- JONES [12] et de BUCKINGHAM [13] sont les plus utilisés.

Même dans les cas simples des gaz rares, l'emploi de ces formalismes conduit parfois à des résultats en désaccord avec l'expérience. De nombreux travaux ont été effectués sur les molécules Cl_2 , Br_2 et I_2 [14], [15], pour tenir compte des autres termes. Pour ces trois molécules et particulièrement pour I_2 , les interactions par transfert de charges sont importantes.

Dans le cas de I_2 , BERSOHN [16] puis ROSENBERG [17] montrent que l'introduction de liaisons intermoléculaires, mettant en jeu les électrons 5p, permet de rendre compte qualitativement de quelques grandeurs caractéristiques: énergie de réseau, conductivité, moment électrique quadrupolaire nucléaire.

Une étude détaillée du calcul de l'énergie d'interaction dans IADM, n'entre pas dans le cadre de ce travail. De plus, il n'existe dans la littérature que peu de travaux permettant d'effectuer un calcul fiable des potentiels I...I (Br...Br ou Cl...Cl) [21], [22], [18], [23].

En première approximation, on utilise les potentiels des gaz rares voisins [20] car on peut penser que la contribution des liaisons intermoléculaires est faible dans les structures de ClADM, BrADM et IADM. En effet, les distances entre halogènes sont grandes (6.20 Å). Néanmoins, WILLIAMS et HSU [18], montrent que pour le cristal de Cl_2 , où la distance Cl-Cl vaut 3.27 Å, l'effet de liaisons partielles intermoléculaires peut représenter 46% de l'énergie de réseau.

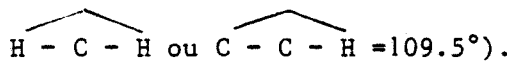
Considérant les potentiels des gaz rares [20], et à $r = 6.2\text{Å}$, (Fig. IX - 9) l'interaction Xe...Xe est encore beaucoup plus importante que celle des autres gaz rares. ($E_{\text{Xe}}/E_{\text{Kr}} = 2.3$ et $E_{\text{Xe}}/E_{\text{Ar}} = 5.6$). Par analogie on peut supposer que l'interaction I...I joue un rôle prépondérant dans la structure de IADM par rapport à celle de Br et Cl dans les structures du BrADM et du ClADM.

L'absence de phase à désordre orientationnel pour IADM et les différences structurales de sa phase I avec celles de Br et ClADM sont certainement liées à cette interaction forte I...I. A l'avenir, il sera nécessaire d'étudier quantitativement ce phénomène pour confirmer cette hypothèse.

C) Encombrement stérique.

Une molécule origine repérée par G_{ADA} , est entourée des 10 "premières" voisines, notées G_1 à G_{10} sur la figure IX-10. Considérant la valeur approchée $z/c(\text{ADA}) = -1/4$, les G_{ADA} des molécules voisines ont les positions suivantes: $(0, \pm 1, -1/4)$ et $(\pm 1/2, \pm 1/2, -1/4 \pm 1/2)$ et sont à des distances $|\overline{G_0 G_1}| = 6.693\text{Å}$ et $|\overline{G_0 G_6}| = 7.033\text{Å}$.

Dans le but d'étudier l'encombrement stérique créé par les premières voisines sur la molécule origine G_0 , tournant autour de son axe C_3 , on génère l'ensemble des configurations possibles autour de G_0 . Les 10 premières voisines prennent les 4 orientations XOZ , $\overline{\text{XOZ}}$, OYZ et $\overline{\text{OYZ}}$ définies précédemment. La molécule tourne par pas de 15° . Les atomes d'Iode proches voisins ne gênent jamais la rotation de la molécule. Les atomes d'Hydrogène, seuls considérés dans les calculs de distances, ont été replacés à leurs positions "chimiques" ($d_{\text{CH}} = 1.08\text{Å}$) et



Une configuration est rejetée sur le critère $d_{H...H} < 2.20 \text{ \AA}$. Dans ces conditions, les molécules G_3, G_4, G_5, G_6 ($z/c = 1/4$) ne gênent jamais la rotation de G_0 quelles que soient leurs orientations.

Parmi les 4^7 configurations envisagées, 4680 peuvent être retenues et seulement 72 d'entr'elles correspondent à une orientation OYZ ou \overline{OYZ} de la molécule origine. Cette conclusion montre donc bien que ces deux orientations sont très improbables et corrobore l'interprétation des résultats des différents affinements.

De plus, cette étude confirme les résultats de RMN, concluant à une rotation uniaxiale peu gênée. En effet, on trouve que lorsque toutes les molécules ont l'une des deux orientations XOZ ou \overline{XOZ} , la molécule peut tourner de 60° pour passer de l'une à l'autre sans être gênée.

L'étude précise de la structure apporte ici les éléments déterminants dans la caractérisation des mouvements monomoléculaires. Elle prouve que l'on doit se garder d'associer un nombre important de positions d'équilibre à une fréquence élevée et à une énergie d'activation faible.

VI) Densité électronique résiduelle (Fig. IX-11).

Une série de FOURIER différence met en évidence des anomalies pour la densité électronique résiduelle autour de l'atome d'Iode. On observe une densité positive sur la liaison C(o) - I ($\rho_{\max} = 2.5 \text{ e/\AA}^3$) et négative importante et bien structurée autour de l'axe dipolaire à 1.2 \AA ($\rho_{\min} = -2.5 \text{ e/\AA}^3$). Ces anomalies proviennent probablement de l'approximation sphérique non réaliste employée pour décrire la diffusion de l'atome d'Iode. Il faudrait utiliser un facteur de diffusion anisotrope. Ce problème est certainement compliqué par les effets de transfert de charge déjà cités.

VII) Conclusions.

L'association des résultats d'affinements, des distributions de probabilité et des analyses de l'encombrement stérique a permis de caractériser sans ambiguïté le désordre dans la phase I de l'Iodoadamantane. Celui ci peut être décrit par un modèle de FRENKEL. La rotation de la molécule sur deux positions d'équilibre est quasiment libre.

L'ordre antiferroélectrique mis en évidence est comparable à celui rencontré dans la phase vitreuse du 1 - Cyanoadamantane.

Quelques hypothèses géométriques et énergétiques ont été examinées qualitativement; elles pourraient expliquer l'absence de phase plastique par comparaison avec les autres dérivés de l'ADM. Un calcul, a priori difficile, de l'énergie de réseau devra être entrepris pour effectuer ces comparaisons.

L'étude des propriétés structurales et dynamiques du CNADM (chapitre XI) montrera qu'il est intéressant d'analyser le comportement des mélanges CNADM ET IADM.

Si ces deux composés syncristallisent, une étude thermodynamique et une analyse des structures et des mouvements moléculaires devraient permettre de quantifier les contributions de quelques paramètres physiques semblant influencer l'existence et les propriétés des phases vitreuses: géométrie moléculaire, interaction dipolaire, basculement lent de la molécule et plus particulièrement l'ordre local.

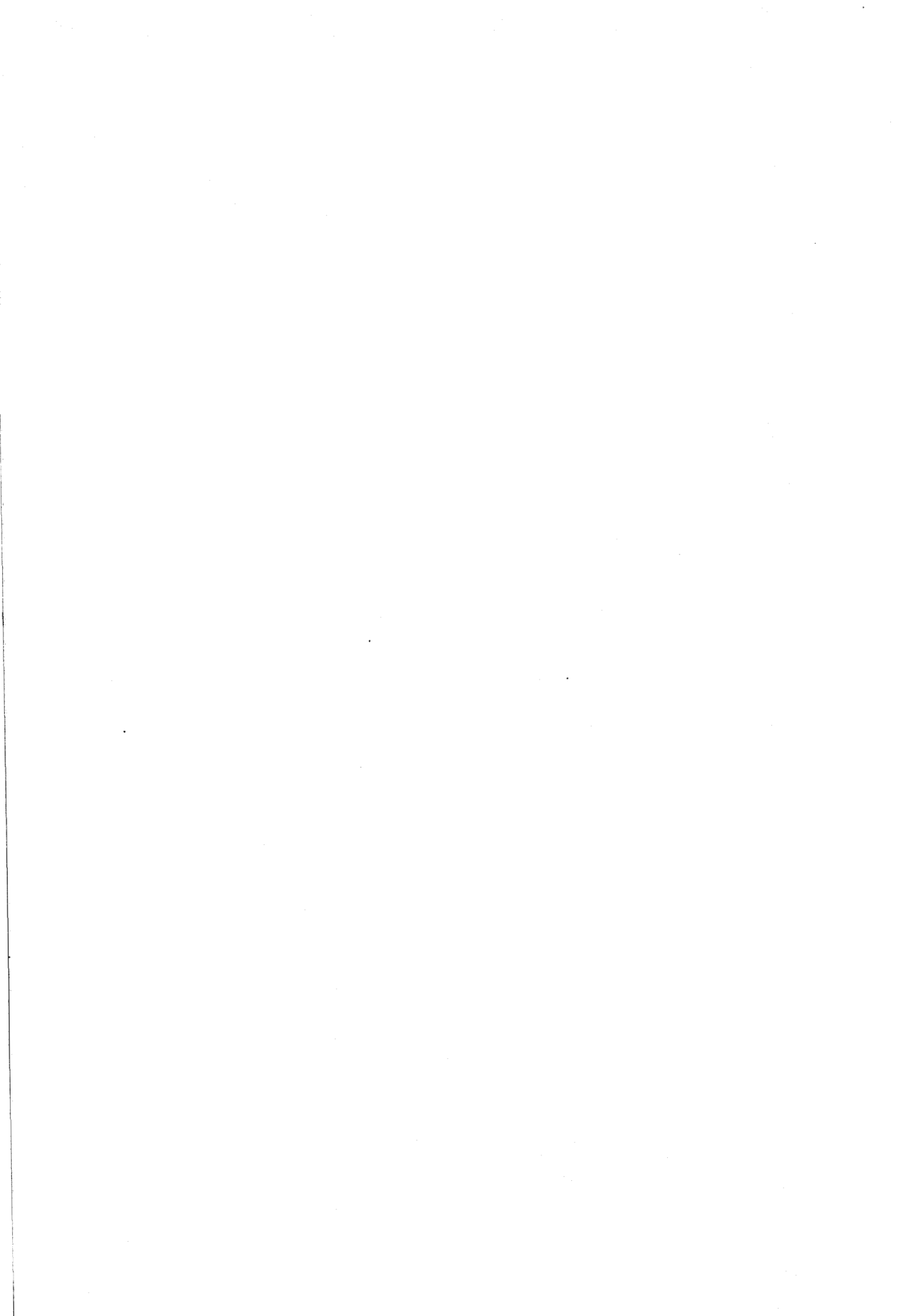
BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IX



BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IX

- [1] - AMOUREUX J.P. - 1980 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Lille I.
- [2] - CLARCK T., KNOX T. MC. O., MACKLE H. and HERVEY MC. - 1977 - J. Chem. Soc., Faraday Trans.; 73 , 8 , 1224 - 1231.
- [3] - VIRLET J., QUIROGA L., BOUCHER B., AMOUREUX J.P. and CASTELAIN M. - 1983 - Mol. Phys.; 48 , n°6 , 1289 - 1303.
- [4] - BEE M. - 1980 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Lille I.
- [5] - SHELDRIK G.M. - 1976 - SHELX 76 , Program for Crystal Structure Determination; University of Cambridge, England.
- [6] - CRUICSHANK D.W. - 1956 - Acta Cryst.; 9 , 757.
- [7] - FOULON M., LEFEBVRE J., AMOUREUX J.P., MULLER M. and MAGNIER D. - 1985 - J. Physique ; 46 , 919 - 926.
- [8] - MAGNIER D. - 1986 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [9] - DESCAMPS M., CAUCHETEUX C., ODOU G. and SAUVAJOL J.L. - 1984 - J. Phys. Lett.; 45 , L 719 - 727.
- [10] - LEFEBVRE J., ROLLAND J.P., SAUVAJOL J.L. and HENNIION B. - 1985 - J. Phys. C: Solid State Phys.; 18 , 241 - 255.
- [11] - FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., CAVROT J.P. and MULLER M. - 1984 - J. Phys. C : Solid State Phys.; 17 , 4213 - 4229.
- [12] - LENNARD-JONES J.E. and DEVONSHIRE A.F. - 1939 - Pro. Roy. Soc. London; A170, 464.
- [13] - BUCKINGHAM R.A. and CORNER J. - 1947 - Proc. Roy. Soc. London; A189 , 118.
- [14] - MULLIKEN R.S. - 1956 - Recueil Trav. Chim.Pays Bas; 75 , 845.
- [15] - ENGLISH C.A. and VENABLES J.A. - 1974 - Proc. Roy. Soc. London; A340 , 57 - 80.
- [16] - BERSOHN R. - 1953 - J. Chem. Phys.; 21 , 1480.
- [17] - ROSENBERG J.L. - 1964 - J. Chem. Phys.; 40 , n°6 , 1707.
- [18] - WILLIAMS D.E. and HSU L.Y. - 1985 - Acta Cryst.; A41 , 296 - 301.
- [19] - HSU L.Y. and WILLIAMS D.E. - 1980 - Acta Cryst.; A36 , 277 - 281.
- [20] - HILL T.L. - 1948 - J. Chem. Phys.; 16 , 399 - 404.
- [21] - TOUKAN K. and CHEN S.H. - 1982 - Mol. Phys.; 47 , n°2 , 457 - 473.
- [22] - SCOTT R.A. and SHERAGA H.A. - 1965 - J. Chem. Phys.; 42 , n°6 , 2209 - 2215.
- [23] - GAVEZZOTTI A. and SIMONETTA M. - 1975 - Acta Cryst.; A31 , 645.



CHAPITRE X

CHLORO ET BROMOADAMANTANE

CHAPITRE X
Le CHLORO et le BROMOAdamANTANE

- I) Introduction
- II) Les études antérieures
 - A) Thermodynamique
 - B) Structure de la phase plastique de ClADM
 - C) Mouvements moléculaires
- III) Les différentes transitions de phase en AED
 - A) ClADM
 - B) BrADM
- IV) Structures des phases plastiques
 - A) Chloroadamantane
 - 1) Partie expérimentale et affinements
 - 2) Discussion, comparaisons
 - a) Comparaison avec les résultats antérieurs
 - b) Discussion de nos résultats
 - c) Evolution du paramètre de maille en fonction de la température
 - B) Le Bromoadamantane
 - C) Comparaisons
- V) Structures des phases III ordonnées.
 - A) Le Chloroadamantane
 - 1) Conditions expérimentales
 - 2) Réseau - Groupe spatial
 - 3) Résolution-affinement de la structure
 - a) Affinements par atomes indépendants
 - b) Géométrie moléculaire
 - c) Affinement par groupe rigide
 - d) La position de la molécule dans la maille
 - e) Agitation thermique: T L S
 - 4) L'empilement moléculaire
 - a) Réseau pseudo cubique
 - b) Orientation des dipoles moléculaires.
 - 5) Conclusions
 - B) Le Bromoadamantane
 - 1) Conditions expérimentales et résultats cristallographiques
 - 2) Résolution et affinements de la structure
 - 3) Géométrie et position de la molécule-Packing
 - 4) Agitation thermique
 - 5) Conclusions

VI) Structures des phases II et IV du Bromoadamantane

Introduction

A) La phase II du BrADM

- 1) Conditions d'enregistrement de la diffraction - Réseau
- 2) Résolution et affinement
- 3) Position de la molécule - Packing - Désordre
- 4) Agitation thermique
- 5) Conclusions

B) La phase IV du BrADM

C) Variations des paramètres de maille - Effets prétransitionnels - Domaines

- 1) Variations des paramètres de maille
- 2) Effets prétransitionnels
- 3) Domaines

VII) Mélanges Chloroadamantane et Bromoadamantane

VIII) Conclusions générales.



CHAPITRE X

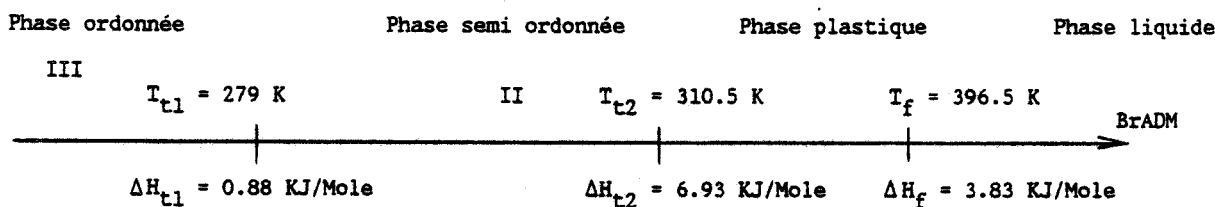
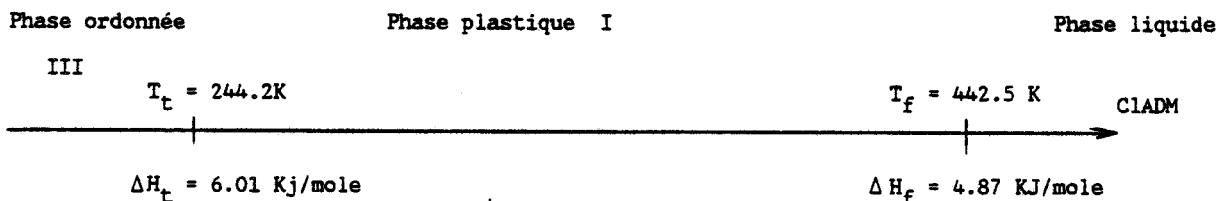
Le Chloroadamantane et le Bromoadamantane

I) INTRODUCTION

Les molécules de ClADM et BrADM sont les dérivés intermédiaires entre ADM et IADM tant du point de vue du substituant que de la géométrie moléculaire. Ces deux dérivés ont été peu étudiés jusqu'alors. Nos objectifs visaient à la caractérisation structurale des différentes phases pour une comparaison avec les autres dérivés.

II) LES ETUDES ANTERIEURESA) Thermodynamique , propriétés générales des molécules

Les températures et enthalpies des transitions de phases ont été établies par A E D par CLARCK et al [1]. Les transitions observées apparaissent du 1er ordre.



Nous noterons III la phase basse température du ClADM par analogie structurale avec celle du BrADM. ($T < 279 K$).

Ces deux composés possèdent une phase plastique notée I. Comme dans la majorité des cas d'existence d'une phase à désordre orientationnel, les enthalpies de fusion sont plus faibles que celles des transitions de phases ordonnées \longleftrightarrow plastiques.

Par contre, pour le BrADM, la transition entre les phases II et III est très peu enthalpique. Les modifications structurales et dynamiques seront donc probablement faibles.

Les deux composés ont la symétrie C_{3v} . Leurs moments dipolaires, portés par l'axe C_3 , sont de même ordre de grandeur ($\mu_{Cl} = 2.39 D$; $\mu_{Br} = 2.55 D$).

Les caractéristiques des deux molécules ont déjà été décrites (Chapitre V).

A température ambiante, le ClADM est dans une phase plastique. Il est volatil, très mou et collant, ce qui le rend difficile à manipuler. Le BrADM est à l'inverse, dans une phase non plastique et ne présente pas ces inconvénients.

B) Structure de la phase plastique du CLADM [2]

La structure de la phase plastique a été initialement étudiée par AMOUREUX [2], à $T = 295$ K, par diffraction des rayons X.

Le groupe spatial moyen est F_{m3m} avec $Z = 4$. Le paramètre de la maille cubique vaut 9.97 Å.

Les résultats obtenus par les modèles de FRENKEL, D.E.C. et F.A.S. sont en bon accord et prouvent que la molécule peut occuper au moins 24 positions d'équilibre.

L'axe dipolaire est situé sur les axes 4 du réseau cubique (6 positions) et occupe au moins 4 positions d'équilibre autour de l'axe moléculaire. De plus, les centres de gravité des groupes Adamanthyl sont confondus avec les noeuds du réseau.

Les facteurs de reliabilité obtenus par les trois modèles ne sont pas excellents. (Tableau X-1). Le modèle F.A.S. semble le plus correct, mais nécessite beaucoup de paramètres. Nous avons donc repris cette étude structurale pour tenter de l'améliorer.

Les structures des autres phases cristallines de CLADM et BrADM ne sont pas connues.

C) Mouvements moléculaires

Toutes les études en RMN, IQNS et Relaxation diélectrique prouvent que, dans les phases plastiques, les molécules effectuent des réorientations rapides entre les axes cristallins ainsi que des rotations autour de l'axe moléculaire [3], [4], [5], [6].

URSU et Coll [3] montrent que le désordre dynamique orientationnel est accompagné d'une forte diffusion translationnelle dans les phases I, plus lente pour le BrADM que pour le CLADM (à la fusion $\tau_D = 2.10^{-5}$ (s) et $\tau_D = 2.10^{-7}$ (s) respectivement)

Les transitions vers les phases basses températures s'accompagnent du blocage du mouvement de basculement. le mouvement de rotation uniaxiale subsiste dans les phases II du BrADM (ordre 6) et III du BrADM et du CLADM (ordre 3).

Les coefficients des lois d'ARRHENIUS décrivant ces mouvements ont été reportés dans le tableau X-2.

III LES TRANSITIONS DE PHASES EN A E DA) Le Chloroadamantane

Nos expériences confirment les études antérieures. La transition solide — solide (phase I \leftrightarrow III) apparaît à une température légèrement supérieure ($T_t = 246$ K). Elle est du 1er ordre et ne présente pas de retard, tant à la descente qu'à la remontée en température.

Aucune autre transition, en particulier vitreuse (trempe à 120 K/mn), n'a été observée jusqu'à 100 K.

B) Le Bromoadamantane

Les enthalpies et températures des transitions de phase (I \rightarrow II et II \rightarrow III) sont conformes à celles de la littérature. Ces transitions apparaissent du 1er ordre.

Une étude prospective effectuée par GUINET en diffusion RAMAN laisse soupçonner une transition vers 150 K.

L'AED nous a permis de confirmer une transition vers une phase que nous noterons IV. L'échantillon a été refroidi préalablement jusqu'à 120 K à la vitesse de 40 K/mn. Au réchauffement, on observe une anomalie endothermique à partir de 150 K très peu énergétique et étalée sur 30 K (figure X-1). Les conditions expérimentales ne permettent pas de mesurer de façon correcte l'enthalpie associée à cette transition. Une étude calorimétrique plus fine devra être effectuée.

Une expérience de diffraction à 116 K, antérieure à la mise en évidence de cette phase IV, n'a pas permis un affinement correct de cette structure, mais elle montre sans ambiguïté que cette phase n'est pas vitreuse. Le réseau serait monoclinique et on observe un très grand nombre de raies.

IV) LES STRUCTURES DES PHASES PLASTIQUES

A) Chloroadamantane

1) Partie expérimentale et affinements

Ce travail a été effectué en collaboration avec D. MAGNIER [7].

Deux nouveaux enregistrements des intensités diffractées ont été effectués à $T = 295$ K et 257 K sur un cristal obtenu par évaporation d'une solution dans le méthanol. Les conditions d'enregistrement ont été consignées dans le tableau X-3. La largeur à mi-hauteur de la raie (311) est faible (0.12°) et le cristal est certainement peu mosaïque.

Compte tenu des différents résultats rappelés précédemment [2], [5], nous avons choisi d'affiner les 2 structures par le modèle D.E.C. Notre étude confirme le groupe spatial F_{m3m} , l'orientation du dipole selon les 6 directions $\langle 001 \rangle$ ainsi que le désordre uniaxial sur au moins 4 positions.

Pour l'affinement, seules les raies telles que, $F_0 > 3\sigma$, ont été gardées puis pondérées conformément au schéma présenté au chapitre V, (réduction de la contribution des raies intenses ; $E = 10^{-2}$ et multiplicité). Les raies (200) et (111) sont probablement diminuées par l'extinction et ont été, dans un premier temps, éliminées.

L'agitation thermique, dans cette phase étant importante, les raies telles que $h^2 + k^2 + l^2 < 100$ ($\sin(\theta)/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) ont également été écartées. Il reste néanmoins suffisamment de facteurs de structure pour l'affinement des 5 paramètres (échelle, T_{11} , T_{33} , L_{11} , U_3). L'affinement du coefficient S_{12} ($= -S_{21}$) du tenseur \tilde{S} conduit à des valeurs non significatives. Ce terme, S_{12} , a dû être annulé.

La géométrie moléculaire est fixée conformément aux études antérieures pour le groupe Adamanthyl et à la phase basse température pour les liaisons C--Cl ou C--Br.

les résultats principaux sont reportés dans le tableau X-4.

2) Discussions, comparaisons

a) Comparaison avec les résultats antérieurs [2].

Nous avons appliqué nos contraintes d'affinement aux données, ($T = 295$ K), communiquées par J.P. AMOUREUX. Pour 22 facteurs de structure, (24 tels que $F_0 > 3\sigma$,

moins (111) et (200)), on trouve $R = 19,7 \%$, $RW = 14,5 \%$, $\sqrt{T_{11}} = 0.264 \text{ \AA}$,
 $\sqrt{T_{33}} = 0.372 \text{ \AA}$, $\sqrt{L_{11}} = 10^{\circ}8$ et $U_3 = 0.11 \text{ \AA}$.

Les facteurs de reliabilité obtenus par les affinements de nos données sont bien meilleurs (Tableau X-4) et montrent que le cristal est de meilleure qualité.

les coefficients d'agitation thermique obtenus par AMOUREUX sont très supérieurs à ceux déduits de nos affinements. L'introduction des raies de hauts indices, explique ces différences.

b) Discussion de nos résultats.

Pour les deux températures expérimentales, la variation du coefficient L_{11} est une fonction linéaire de la température. La diminution du terme de translation T_{11} , perpendiculaire à l'axe C_3 , avec la température entraîne, l'augmentation de l'anisotropie des translations ($T_{33}/T_{11} = 1.28$ et 1.48 à $T = 295 \text{ K}$ et 257 K).

L'extrapolation linéaire des coefficients T_{33} et T_{11} à $T = 0 \text{ K}$ conduit à des valeurs aberrantes ($T_{11} = -0.18 \text{ \AA}^2$ et $T_{33} = -0.14 \text{ \AA}^2$ à 0 K).

Les amplitudes quadratiques de translation ne mesurent pas uniquement des vibrations moléculaires "pures" et contiennent un terme supplémentaire dont l'origine pourrait être expliquée à partir des hypothèses suivantes :

i) Malgré les précautions prises (élimination des raies de hauts indices), le modèle mathématique utilisé pour rendre compte de l'agitation thermique est trop simpliste. En particulier, il n'est pas capable de décrire des mouvements de grandes amplitudes et anharmoniques. De plus, le couplage translation-rotation doit être important dans de telles structures. Le tenseur \tilde{S} censé rendre compte de cet effet n'est généralement pas affiné pour des raisons de symétrie et parce que l'excentrement de la molécule est faible. Le terme supplémentaire ΔT mesurerait alors ce couplage.

ii) La structure du CLADM dans sa phase plastique est peu compacte aux "hautes" températures ($\epsilon = 0.648$ à 295 K et 0.664 à 257 K). La position de la molécule dans le réseau (définie par le centre de masse du groupe Adamanthyl par exemple) peut être fortement distribuée autour d'une position moyenne. Cette délocalisation est alors vue par les rayons X comme un désordre statique.

Un tel phénomène a pour effet d'augmenter l'amplitude quadratique de translation proportionnellement à la largeur de la distribution des positions (chap. V).

Lorsque l'on dispose des résultats à plusieurs températures, il est possible d'évaluer ce terme supplémentaire, $\Delta T (\text{Å}^2)$ en supposant qu'il est négligeable à la transition.

(Figure X-3 : la droite T_{tp} rendrait compte des translations thermiques "pures" on trouve :

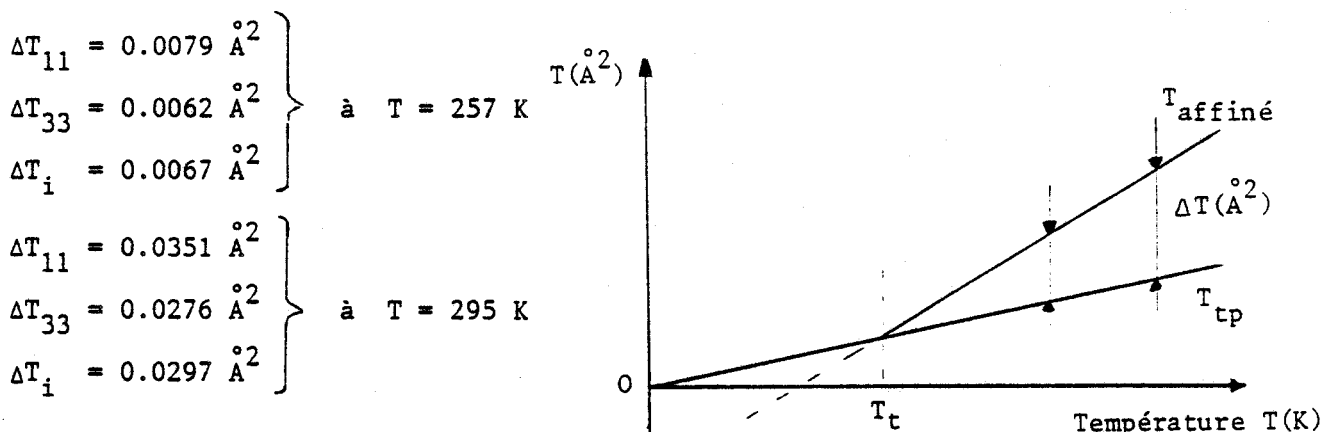


Figure X-3.

Dans la deuxième hypothèse, et en admettant que la distribution des centres de masse est de type Gaussienne, on trouve les largeurs suivantes:(FWHM)

$$\text{à } T = 257 \text{ K} \quad \text{FWHM} = 0.193 \text{ \AA}$$

$$\text{à } T = 295 \text{ K} \quad \text{FWHM} = 0.406 \text{ \AA}$$

Les modèles d'agitation thermique translationnels isotrope ou anisotrope conduisent à des facteurs de mérite comparables. A, T = 257 K, le modèle anisotrope semble plus significatif (facteur de confiance $\alpha = 0.025$) alors qu'à 295 K, le modèle isotrope ne peut être rejeté ($\alpha = 0.25$).

L'excentrement de la molécule, mesuré par U_3 , est toujours faible, mais augmente légèrement à basse température. Cette variation est certainement significative de la faible localisation de la molécule à 295 K.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est reportée en annexe. Seule la raie (333) présente des valeurs observée et calculée très différentes. Cette anomalie, également observée par AMOUREUX, est importante à haute température ($F_0/F_c = 0.53$ et 0.76 pour $T = 295 \text{ K}$ et 257 K), et n'apparaît qu'avec l'utilisation du modèle de FRENKEL ou D.E.C. Cette raie est par contre bien affinée avec le modèle F.A.S.

3) Evolution du paramètre de maille en fonction de la température.

Le paramètre a_c de la maille cubique a été mesuré de $T = 295 \text{ K}$ à 247 K (figure XI-2). Le cristal casse en dessous de cette température et cette transition destructive doit être attribuée au blocage du mouvement de basculement dont la fréquence est encore très élevée juste au-dessus de la transition ($f = 2.6 \cdot 10^9 \text{ Hz}$).

- a_c varie linéairement avec la température et son coefficient de dilatation ($\alpha_{a_c} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) est nettement plus important que celui du lCNADM dans cette phase I ($\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

La distance entre molécules premières voisines diminue donc rapidement avec la température : 7.050 \AA à $T = 295 \text{ K}$ et 6.975 \AA à $T = 257 \text{ K}$.

B) Le Bromoadamantane ; phase plastique (T > 310 K)

Le cristal a été obtenu conformément à la méthode décrite au chapitre III, à

l'aide du four construit à cet effet.

Malgré de multiples essais, le cristal n'est pas d'excellente qualité. Une étude systématique des paramètres d'enregistrement a permis de collecter les données de diffraction X dans les meilleures conditions.

L'analyse des extinctions systématiques conduit à un réseau cubique faces centrées comportant des axes 4. Le groupe est donc $432, \bar{4}3m$ ou $m\bar{3}m$.

170 raies correspondant à ce réseau de BRAVAIS ont été mesurées, dont 59 non équivalentes ($X < 0.60 \text{ \AA}^{-1}$). Seulement 39 d'entr'elles sont telles que $F_0 > 3 \sigma$ et ont été gardées dans les affinements. ($\text{Sin } (\theta)/\lambda < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$).

On estime à 323 K (± 10 K) la température de l'échantillon au cours de l'expérience. Le paramètre du réseau cubique vaut alors $10.05 \text{ \AA}(3)$.

Les modèles de FRENKEL et D.E.C ont été utilisés pour les différents affinements (Tableau X-5). Un ensemble d'essais ont été effectués en limitant le nombre de facteurs de structure et en appliquant des pondérations différentes. Les résultats ne s'améliorent pas, confirmant la qualité très moyenne des données.

Le groupe spatial est $F_{m\bar{3}m}$. L'axe C_3 moléculaire est situé sur les 6 directions $\langle 001 \rangle$ du cube et la molécule peut occuper 4 (ou plus) positions d'équilibre autour de chacune de ces directions.

Dans le modèle de FRENKEL, l'amplitude de libration parallèle à l'axe C_3 est très importante. La probabilité de trouver un atome de la cage autour de l'axe est pratiquement constante : ceci explique le succès du modèle D.E.C. Un affinement n'incluant que deux positions d'équilibre (groupe spatial $F_{\bar{4}3m}$) donne des facteurs de reliabilité identiques à ceux obtenus avec 4 positions ($m\bar{3}m$). La remarque précédente ($\sqrt{L_{//}} = 18^\circ$ (13°)) justifie ce résultat.

La position moyenne de la molécule est caractérisée par un excentrement quasiment nul.

Les termes T_{\perp} et $T_{//}$ sont très grands et montrent que les déplacements moléculaires de translation sont importants et on peut supposer qu'ils permettent le mouvement de réorientation de la molécule.

En effet, l'amplitude de libration perpendiculaire à l'axe C_3 n'est pas particulièrement élevée et n'explique pas le basculement de l'axe.

C) Comparaisons

Les structures des phases plastiques de BRADM et CLADM sont tout à fait comparables, tant du point de vue des positions d'équilibre que des vibrations thermiques.

Les mouvements des réorientations sont rapides pour ces deux composés.

Des projections dans un plan (001) des deux structures ont été schématisées sur les figures X-4 (BRADM) et X-5 (CLADM). Les parties c montrent des configurations peu probables (hachurées).

On remarquera que, seulement pour le CLADM, les configurations antiparallèles de deux molécules secondes voisines (molécules I et II sur les figures) sont très probables.

Par contre, la probabilité de trouver deux molécules premières voisines avec leurs axes perpendiculaires dans le même plan est toujours faible.

Les projections a et b proposent des arrangements des axes dipolaires antiparallèles et parallèles ($T = 295$ K (ClADM) ; $T = 323$ K (BrADM)).

A ces températures, ces deux arrangements locaux semblent donc, d'un point de vue strictement stérique, aussi probables. On sait pourtant, par les mesures de relaxation diélectrique, que cet ordre est fortement antiferroélectrique dans le BrADM. Nous en concluons donc que les interactions de type dipole \leftrightarrow dipole sont, dans ce cas, prépondérantes et régissent l'orientation mutuelle des axes dipolaires.

V STRUCTURES DES PHASES III ORDONNEES

A) Le Chloroadamantane

L'étude de cette phase III a nécessité sa cristallisation à basse température ($T < 246$ K) grâce à la technique déjà décrite (Chap. III). Le cristal est de bonne qualité (largeurs des raies $< 0.15^\circ$).

1) Conditions expérimentales

Deux expériences ont été effectuées à $T = 210$ K et 185 K. La dernière, interrompue par un problème technique, ne comporte que 320 intensités mesurées et n'a été exploitée que pour la mesure des paramètres cristallins (Tableau X-6). A $T = 210$ K, les intensités ont été mesurées dans les conditions suivantes :

Largeur et Vitesse du balayage : $1^\circ 20$ et $0.04^\circ/s$

Longueur d'onde incidente $\lambda_{K\alpha}^- \text{ Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$

$\sin \theta/\lambda < 0.60 \text{ \AA}^{-1}$

Type de balayage $\omega - 2\theta$

Nombre de raies enregistrées : 1652 $\left\{ \begin{array}{l} -11 \leq h \leq 11 \\ 0 \leq k \leq 7 \\ 0 \leq l \leq 14 \end{array} \right.$

Nombre de raies non équivalentes 1475 ; non éteintes 1343

Nombre de raies gardées dans les affinements : 1036 ($F_0 > 6\sigma$)

3 raies de référence ont été mesurées toutes les 20 mm et leurs intensités sont restées pratiquement constantes ($\sigma(I)/I = 4.10^{-3}$).

La variation relative moyenne des intensités des raies équivalentes est faible (de l'ordre de 5.10^{-3}).

Compte tenu du faible coefficient d'absorption ($\mu_1 = 0.27 \text{ cm}^{-1}$), et du volume, ainsi que de la forme du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

2) Réseau - Groupe spatial

Le tableau X-6 donne les paramètres de maille mesurés aux deux températures.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α°	β°	γ°	$V_{\text{III}}(\text{Å}^3)$
T = 185 K	10.017(2)	6.809(1)	13.141(5)	90.06(6)	90.05(6)	90.10(7)	896.3
T = 210 K	10.018(2)	6.823(1)	13.148(2)	90.04(4)	90.04(4)	89.98(4)	898.7

Tableau X-6.

Par comparaison avec la phase plastique, on a reporté sur la figure X-2, le paramètre équivalent $a' = \sqrt[3]{V_{III}}$. Le coefficient de dilatation linéaire, mesuré à partir de deux températures (donc imprécis) est cinq fois plus faible que dans la phase plastique. ($\alpha_{a'} = 0.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

L'extrapolation de $a'(T)$ à $T_t = 246 \text{ K}$ montre que le réseau cristallin subit une forte contraction à la transition ($a/a' (246 \text{ K}) = 0.981$, $V/V' = 0.943$), et plus importante que dans la plupart des autres cas (ADM : $V/V' = 0.971$).

Cette variation brutale et importante du coefficient de compacité ($0.669 \rightarrow 0.709$) est certainement significative du blocage de la réorientation moléculaire.

Le réseau est monoclinique malgré la valeur des angles proches de 90° , ($I(h,k,l) = I(h,\bar{k},l) \neq I(\bar{h},k,l) = I(h,k,\bar{l})$). Les extinctions systématiques conduisent au groupe spatial $P2_1/c$. La maille contient 4 molécules en positions générales. La densité calculée à 210 K (1.26 g/cm^3) est normale.

3) Résolution et affinement de la structure.

La structure a été résolue, dans un premier temps, par la méthode de PATTERSON qui permet de localiser les 4 Chlores. Des synthèses de FOURIER Différence répétées, aboutissent à la détermination des atomes de Carbone. La structure ainsi résolue a été confirmée par les méthodes directes.

a) Affinements par atomes indépendants (SHELX)

L'affinement par atomes indépendants et anisotropes converge rapidement. Les atomes d'Hydrogène sont trouvés par série de FOURIER différence ou introduits géométriquement.

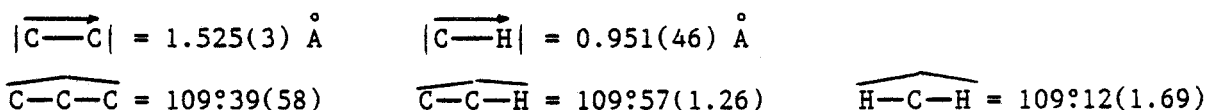
L'affinement final est effectué sur les positions des 26 atomes de la molécule en "anisotrope" pour les C et le Cl, et en "isotrope" pour les H. 161 paramètres sont ainsi affinés sur les 1036 facteurs de structure ($F_0 > 6 \sigma$).

Les facteurs de reliabilité sont très bons ($R = 3.38 \%$; $RW = 3.81 \%$). L'affinement du schéma classique de pondération conduit à $W = 1/(\sigma_c^2 + 12 \cdot 10^{-4} F^2)$. Le facteur g de "goodness of fit" vaut 1.434. Dans le tableau X-7 sont reportés les résultats du dernier affinement.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est fournie en Annexe.

b) Géométrie moléculaire (Tableau X-8)

La géométrie moléculaire déduite des distances et angles intramoléculaires, non corrigés des librations, est conforme à la symétrie C_{3v} de la molécule et T_d du groupe adamantyl.



Par contre, la distance $C_0 - Cl = 1.827(3) \text{ \AA}$ est plus grande que celle couramment admise (1.77 \AA), mais on trouve dans la littérature des travaux rapportant des distances C - Cl du même ordre de grandeur. [9], [10], [11].

La carte finale des erreurs montre des densités électroniques résiduelles faibles ($\rho_{\max} = 0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$) et cette distance $C_0 - C_1$ doit être considérée comme réaliste.

c) Affinement par groupe rigide (ORION).

La molécule est introduite dans la position trouvée précédemment. L'agitation thermique moléculaire est décrite par les 20 coefficients des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} pour lesquels le centre de masse de la molécule a été choisi comme origine (Tableau X-9). L'affinement des paramètres de translation (U_1 , U_2 et U_3) et de rotation (θ_1 , θ_2 et θ_3) donne des valeurs très faibles et non significatives, confirmant ainsi la position trouvée par atomes "indépendants".

Les facteurs de reliabilité calculés sur 1036 facteurs de structure sont excellents : $R = 4,5 \%$ et $RW = 3.1 \%$.

d) La molécule dans la maille

Les centres de masse du groupe adamantyl (G_{ADA}) et de la molécule (G_{CLADM}) ont les coordonnées fractionnaires suivantes :

	X/a	Y/b	Z/c	
G_{ADA}	0.2516	0.3070	0.1114	$G_{\text{ADA}} - G_{\text{CLADM}}$ = 0.70 Å
G_{CLADM}	0.2558	0.3734	0.1516	

L'axe C_3 moléculaire ($C_1 - C_0$) est pratiquement parallèle au plan $X/a = 1/4$ (à $3^\circ 4'$ au-dessus).

Le demi plan moléculaire défini par les atomes $C_1 - C_0 - C_1 - C_4 - C_8$ (noté m_1 plus tard) est pratiquement perpendiculaire au plan cristallographique (100) ($86^\circ 5'$) (Figure X-6).

Pour caractériser la position des molécules par rapport aux plans $\vec{a}/4$ (ou $3\vec{a}/4$), nous noterons "up" celle pour laquelle le demi-plan m_1 est situé au-dessus et "down" lorsqu'il est en-dessous du plan considéré.

L'affinement, ainsi que la carte finale des erreurs, montrent que la molécule n'occupe qu'une position discernable dans un site.

e) Agitation thermique

Les coefficients U_{ij} d'agitation thermique affinés par "atomes indépendants" sont reportés dans le tableau X-7.

L'affinement des U_{ij} des atomes "lourds", en terme de groupe rigide, en considérant l'origine en G_{ADA} ou G_{CLADM} , conduit aux mêmes résultats. (Tableau X-9). Ceux-ci sont en bon accord avec l'affinement direct des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} (ORION). La molécule peut être considérée comme rigide ($\text{RMS } U_{ij} = 0.0018 \text{ Å}^2$ et $\text{ESD} = 0.0022 \text{ Å}^2$).

* Les librations

Les librations propres sont de faibles amplitudes, mais du même ordre de grandeur que les librations perpendiculaires à l'axe moléculaire dans la phase plastique.

$$\text{Phase III : } \sqrt{L_1^c} = 4.86, \quad \sqrt{L_2^c} = 3.90, \quad \sqrt{L_3^c} = 3.22$$

$$\text{Phase I : } \sqrt{L_{\perp}^c} = 5.2$$

On pourrait pourtant attendre que le mouvement de basculement de l'axe moléculaire (le plus rapide des adamantanes substitués) dans la phase plastique ait un effet important sur la valeur du coefficient L_{\perp} comparée à celle de la phase basse température (basculement gelé).

Ce terme ne semble donc mesurer que des librations "pures".

Dans la phase III, la molécule tourne autour de son axe avec une fréquence de l'ordre de 10^8 Hz à 240 K.

Aucune libration propre n'est parallèle à l'axe C_3 , contrairement à ce que l'on pourrait supposer. Ce mouvement n'est donc pas encore assez rapide, et on ne mesure encore que des librations "pures".

Les vecteurs propres \vec{L}_1 , \vec{L}_2 et \vec{L}_3 ne sont pas non plus parallèles à des directions simples du réseau.

* Les translations, le couplage

Les vecteurs propres du tenseur \vec{T} seront notés \vec{T}_1 , \vec{T}_2 , \vec{T}_3 et ceux calculés en prenant l'origine au centre de réaction, \vec{T}_{1R} , \vec{T}_{2R} , \vec{T}_{3R} (T_R). Le tenseur de couplage symétrisé sera noté \vec{S}_R , et ses vecteurs propres \vec{S}_{1R} , \vec{S}_{2R} , \vec{S}_{3R} .

Le tableau X-10 donne les valeurs propres des tenseurs \vec{T} , \vec{T}_R et \vec{S}_R .

$T_1(\text{Å}^2)$	$T_2(\text{Å}^2)$	$T_3(\text{Å}^2)$	$T_{1R}(\text{Å}^2)$	$T_{2R}(\text{Å}^2)$	$T_{3R}(\text{Å}^2)$
0.0391	0.0309	0.0248	0.0375	0.0312	0.0239
$S_{1R}(\text{Åxrad})$		$S_{2R}(\text{Åxrad})$		$S_{3R}(\text{Åxrad})$	
0.0023		- 0.0004		- 0.0019	

Tableau X-10.

Le centre de réaction (CR) qui permet de symétriser \vec{S} , dans le repère des vecteurs propres du tenseur \vec{L} , a les coordonnées fractionnaires suivantes : $X/a = 0.2706$ $Y/b = 0.3715$ $Z/c = 0.1135$.

CR se trouve donc près de G_{ADA} et G_{CLADM} ainsi que du plan $x = 1/4$
 $(|CR G_{ADA}| = 0.48 \text{ Å}, |CR G_{CLADM}| = 0.52 \text{ Å}, 0.206 \text{ Å du plan } x = 1/4).$

Les coefficients S_{iR} sont faibles, et le couplage est peu important.

Les translations propres sont très inférieures à celles obtenues en phase plastique : $\langle T_i \rangle_{III} = 1/3 \sum T_i = 0.0316 \text{ Å}^2$ à 210 K alors que $T_i = 0.0734 \text{ Å}^2$ à 257 K en phase plastique.

On peut donc supposer que $\langle T_i \rangle_{III}$ mesure les translations d'origine purement thermique. Avec cette hypothèse, l'écart ΔT en phase plastique (§IV-A-2-b) peut être réévalué : on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta T &= 0.034 \text{ \AA}^2 \text{ à } T = 257 \text{ K} & \text{FWHM} &= 0.434 \text{ \AA} \\ \Delta T &= 0.062 \text{ \AA}^2 \text{ à } T = 295 \text{ K} & \text{FWHM} &= 0.586 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La largeur des distributions des positions moléculaires devient très importante.

* Les tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} dans le repère moléculaire

Pour repérer les vecteurs propres des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} par rapport aux éléments de symétrie de la molécule, ou du groupe adamantyl (considéré T_d), nous adopterons les notations suivantes (figure X-7a et b).

Δ_3 axe C_3 moléculaire	}	éléments de symétrie de la molécule de ClADM
m_1 plan \perp (100)		
m_2 plan à 120° de m_1		
m_3 plan à 120° de m_1		

Δ_{41}	axes $\bar{4}$ de l'ADM	}	Eléments de symétrie supplémentaires pour l'ADM.
Δ_{42}			
Δ_{43}			
Δ_{31}	axes 3 de de l'ADM (en plus de Δ_3)	}	
Δ_{32}			
Δ_{33}			
m_4	plans supplémentaires de l'ADM	}	
m_5			
m_6			

* Les librations propres \tilde{L}_1 et \tilde{L}_3 appartiennent aux plans m_1 et m_2 de la molécule de ClADM et \tilde{L}_2 est dans le plan m_4 du groupe adamantyl (figure X-8-a, b, c). Ces vecteurs propres ont des directions proches des 3 pseudo axes S_4 du groupe adamantyl.

Notons de plus que la libration de plus grande amplitude, L_1 , s'effectue dans le plan m_1 perpendiculaire au plan cristallographique (100) et à $23^\circ 3'$ de celui-ci.

* Les éléments du tenseur de couplage \tilde{S} sont faibles et les tenseurs \tilde{T} et \tilde{T}_R sont donc peu différents.

Les vecteurs propres \tilde{T}_1 et \tilde{T}_3 sont dans le 3ème plan (m_3) de la molécule (ClADM) et proches des axes C_3 (Δ_3 et Δ_{33}). La translation \tilde{T}_2 est évidemment normale au plan m_3 .

Notons que la translation propre \tilde{T}_1 proche de la direction de l'axe C_3 moléculaire est de plus forte amplitude. (figure X-8-d)

* Les directions des vecteurs propres de \tilde{S} et \tilde{S}_R sont pratiquement parallèles aux axes $\bar{4}$ du groupe adamantyl.

$$(\overbrace{S_{1R} - \Delta_{41}} = 5^\circ 7, \overbrace{S_{2R} - \Delta_{42}} = 11^\circ 4, \overbrace{S_{3R} - \Delta_{43}} = 10^\circ 0)$$

- La description de l'agitation thermique en terme d'axes hélicoïdaux non sécants conduit aux résultats suivants.

* Les axes hélicoïdaux $\vec{L}'_1, \vec{L}'_2, \vec{L}'_3$, parallèles à $\vec{L}_1, \vec{L}_2, \vec{L}_3$, sont faiblement translés de l'origine :

$$\vec{L}'_1 (0, 0.10 \text{ \AA}, -0.06 \text{ \AA}) ; \vec{L}'_2 (-0.34 \text{ \AA}, 0, -0.51 \text{ \AA}) ; \vec{L}'_3 (-0.55 \text{ \AA}, 0.39 \text{ \AA}, 0)$$

* Les pas (p_i) et les translations ($t_i = p_i/L_i$) hélicoïdales sont faibles.

$$\begin{array}{ll} p_1 = 0.221 \text{ \AA/rad} & t_1 = 0.019 \text{ \AA} \\ p_2 = -0.307 \text{ \AA/rad} & t_2 = 0.021 \text{ \AA} \\ p_3 = -0.051 \text{ \AA/rad} & t_3 = -0.003 \text{ \AA} \end{array}$$

- La distance moyenne C-C corrigée des effets des librations est en très bon accord avec celle trouvée pour ADM et FADM :

$$C-C = 1.533 \text{ \AA}$$

4) L'empilement moléculaire

a) Réseau pseudocubique

Les quatre molécules de la maille liées par les opérations du groupe spatial seront notées : 1 (X,Y,Z) ; 2 (X,1/2-Y, 1/2+Z) ; 3 ($\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$) et 4 ($\bar{X}, 1/2+Y, 1/2-Z$)

La projection de la structure dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) (figures XI-9a et b) montre l'arrangement des molécules en deux plans : $x = 1/4$ (molécules 1 et 2) et $x = 3/4$ (molécules 3 et 4).

Dans chacun des plans, les molécules 1,2 et 3,4 se déduisent l'une de l'autre par une translation et une rotation de $\approx \pi/2$.

Les molécules sont en position "down" dans les plans $x = 1/4$ et "up" dans les plans $x = 3/4$.

On construit aisément un réseau pseudo cubique ($\vec{A}_c, \vec{B}_c, \vec{C}_c$) à partir du réseau monoclinique (\approx orthorhombique) ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) par les transformations suivantes : (figure X -10).

$$\begin{array}{lll} \vec{A}_c = \vec{a} & \vec{A}_c^* = \vec{a}^* & H_c = h \\ \vec{B}_c = \vec{b} + \vec{c}/2 & \vec{B}_c^* = \vec{b}^*/2 + \vec{c}^* & K_c = (2k + 1)/2 \\ \vec{C}_c = \vec{c}/2 - \vec{b} & \vec{C}_c^* = \vec{c}^* - \vec{b}^*/2 & L_c = (1 - 2k)/2 \end{array}$$

On trouve :

$$\left. \begin{array}{l} |\vec{A}_c| = 10.018 \text{ \AA} \\ |\vec{B}_c| = |\vec{C}_c| = 9.474 \text{ \AA} \\ \overbrace{|\vec{B}_c \vec{C}_c|} = 92^\circ 1 \\ |\vec{A}_c| / |\vec{B}_c| = 1.057 \end{array} \right\} T = 210 \text{ K}$$

$$\left. \begin{array}{l} |\vec{A}_c| = 10.017 \text{ \AA} \\ |\vec{B}_c| = |\vec{C}_c| = 9.464 \text{ \AA} \\ \overbrace{|\vec{B}_c \vec{C}_c|} = 92^\circ 04 \\ |\vec{A}_c| / |\vec{B}_c| = 1.058 \end{array} \right\} T = 185 \text{ K}$$

Le rapport $|\vec{A}_c| / |\vec{B}_c|$ marque bien la déformation de ce réseau par rapport à un cubique vrai. Par rapport à la phase plastique, ce réseau est dilaté dans une direction et contracté dans les deux autres, et ceci contrairement au cas de l'adamantane.

L'extrapolation à la transition (246 K), du paramètre de la phase plastique a_I , permet d'estimer ces déformations : on trouve $a_I = 9.864 \text{ \AA}$, d'où une dilatation de 1.6 % le long de \vec{A}_C et une contraction importante, 4 %, le long de \vec{B}_C et \vec{C}_C .

L'arrangement des molécules en plans perpendiculaires à \vec{A}_C est certainement à l'origine de ce type de déformation.

De plus, dans cette structure, les axes dipolaires sont pratiquement parallèles aux pseudo axes 4, \vec{B}_C et \vec{C}_C et perpendiculaires entr'eux dans les plans $x = 1/4$ et $x = 3/4$ (figure X -11).

Le réseau décrit par les centres de masse des groupes adamantyl est pseudo cubique à faces centrées. Le réseau primitif rhomboédrique construit sur les premiers voisins est assez déformé :

Distances entre premiers voisins : 6.823 Å, 6.231 Å, et 7.049 Å

Angles entre premiers voisins : 65°6, 61°1, et 59°0

Distances entre seconds voisins : 10.02 Å, 8.95 Å et 10.03 Å

Angles entre seconds voisins : 90°, 90° et 89°6.

- A la transition, on montre que les molécules (repérées par G_{ADA}) subissent des translations importantes (0.3 Å à 0.65 Å) le long de directions particulières du réseau cubique $[001]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$, $[111]$ et $[\bar{1}20]$.

On comprend donc, les dommages que subit le cristal lors du changement de phase I→III.

De plus, puisque dans la phase plastique les orientations moléculaires sont réparties de façon équiprobable sur les 6 directions $\langle 100 \rangle$, la transition vers la phase III doit favoriser la formation de 6 domaines. On peut supposer, a priori, que la méthode de cristallisation à basse température permet la croissance d'un seul de ces domaines. Elle n'exclut pas néanmoins celle de petits domaines désorientés.

b) Orientation des axes moléculaires

La transition de la phase I plastique à la phase III ordonnée s'accompagne du blocage des axes dipolaires sur 4 directions au lieu de 6. On passe des deux orientations perpendiculaires dans un plan ($x = 1/4$ par exemple) à celles dans le plan $x = 3/4$ par rotation de 180°. Dans la phase II, le moment dipolaire macroscopique et local est nul. L'arrangement local des dipôles n'est pas antiferroélectrique comme pour FADM (chap. VIII), IADM (Chap.- IX) et CNADM (Chap. XI).

Le réseau pseudo cubique ne décrit pas correctement les orientations moléculaires (figure X-10). En chaque site de ce réseau, la molécule peut se trouver dans deux orientations différentes et la symétrie de translation n'est pas respectée.

5) Conclusions

L'obtention d'un bon cristal directement à basse température a permis une étude complète de la structure de la phase III du ClADM.

La géométrie moléculaire est tout à fait conforme aux études antérieures.

La description par les tenseurs \hat{T} - \hat{L} et \hat{S} de l'agitation thermique permet de montrer que les vibrations moléculaires décomposées en librations et translations

s'effectuent pratiquement autour (le long) des axes S_4 et C_3 de la molécule.

La construction d'un réseau pseudo-cubique à partir d'un point de la molécule a permis d'établir des relations entre la phase plastique et la phase II en chiffrant les déplacements moléculaires à la transition. Le passage dans la phase III amène le blocage des axes dipolaires dans quatre orientations dans les plans $x = 1/4$ et $3/4$. Dans chacun de ces plans, les deux orientations sont perpendiculaires entr'elles. D'un plan à l'autre, celles-ci sont antiparallèles (rotation 180°).

B - LA PHASE III DU BROMOADAMANTANE

Rappelons que cette phase ordonnée apparaît à $T < 279$ K . Sa structure est très proche de celle du chloroadamantane phase III. Nous ne donnerons ici que les conditions expérimentales d'obtention des données de diffraction et rappellerons les conclusions importantes.

1) Conditions expérimentales et résultats cristallographiques

La première expérience de diffraction (d'ailleurs antérieure à celle sur le CLADM) a été effectuée sur un cristal obtenu directement à basse température (253 K) par la méthode déjà décrite. Plus tard, on a montré que le passage de la phase II (à température ambiante) à la phase III est réversible en abaissant ou en augmentant lentement la température sans que le cristal ne subisse de dommages importants. Cette méthode favorise néanmoins la formation de domaines.

* Les conditions de l'enregistrement des raies de diffraction :

- $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$
- $T = 253 \text{ K}$
- largeur du balayage $\theta - 2\theta = 1^\circ 20'$
- Vitesse du balayage : $0.022^\circ/\text{s}$
- Limite angles θ : 2° à 51° ($0.02 \text{ \AA}^{-1} < \sin\theta/\lambda < 0.504 \text{ \AA}^{-1}$)
- Dimensions fentes compteur (1° , 1°)
- Largeur à mi hauteur de la raie 211 = 0.14°
- $-11 \leq h \leq +11$ $0 \leq k \leq 7$ $0 \leq l \leq 13$
- 1551 raies mesurées dont 1204 indépendantes
- Intensités corrigées du facteur de LORENTZ et Polarisation ainsi que de l'absorption.
- 1059 facteurs de structure utilisables dans les affinements tels que ($F > 6 \sigma(F)$)
- Le blocage du cristal effectué à basse température a été assuré par une baguette de verre en pyrex. Pour certaines positions du cristal, celle-ci occulte en partie les faisceaux de rayons X incident ou diffractés. Une correction des raies les plus affectées par cette absorption supplémentaire a été effectuée en examinant les facteurs de structure des raies équivalentes

* Les résultats cristallographiques :

- système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$ ($0k0$; $k = 2n$, $h 0 l$; $l = 2n$).
- paramètres à 253 K
 $a = 10.120 (10) \text{ \AA}$ $b = 6.854 (7) \text{ \AA}$ $c = 13.259 (13) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 24' (0^\circ 20')$
- $V = 919.7 (2.8) \text{ \AA}^3$ $\rho_{\text{calculée}} = 1.41 \text{ g/cm}^3$

2) Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode de PATTERSON puis vérifiée par les méthodes directes.

Les affinements ont été effectués, soit par atomes indépendants, soit par groupe rigide. Ils ne conduisent pas à d'aussi bons facteurs de reliabilité que dans le cas de la phase III du CLADM. (ici $\approx 6\%$). La détermination de la position et de l'agitation thermique des atomes est donc ici moins précise. Quatre hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la moins bonne qualité des affinements.

* Les corrections d'absorption (cristal et baguette) ne sont certainement pas parfaites.

* Le cristal est très peu mosaïque et les phénomènes d'extinctions sont importants. On constate en effet que les raies intenses de bas indices ont des facteurs de structure calculés très supérieurs aux valeurs observées. L'introduction d'un facteur d'extinction isotrope permet de corriger en partie ces anomalies, mais n'est pas adaptée à l'ensemble des données et les facteurs de reliabilité ne s'améliorent pas.

L'affinement avec une pondération différente de l'unité du type $\sigma^2 = \sigma_c^2 + E^2 F^2$ ne résout pas non plus le problème. On trouve alors $R = 6.5\% \text{ RW} = 8.5\%$ sur 1043 facteurs de structure.

* La contribution de l'atome de Brome aux facteurs de structure est importante et ne permet pas un bon affinement des paramètres définissant les atomes de carbone.

* Le cristal comporte des domaines d'orientations différentes et les coïncidences des noeuds des réseaux réciproques entraînent que les intensités de certaines raies ne sont pas significatives d'un seul domaine. Nous reviendrons plus tard sur cet aspect du problème.

Les tableaux X-11 (coordonnées et coefficients d'agitation thermique) et X-12 (distances et angles intramoléculaires) regroupent les résultats obtenus avec une pondération unité et après élimination de 16 raies de bas indices présentant une forte déviation entre les facteurs observés et calculés. Dans ce cas, le facteur de reliabilité calculé sur 1043 facteurs de structure vaut 5.5% . L'affinement en groupe rigide dans les mêmes conditions donne un facteur de reliabilité égal à $6,5\%$.

La liste des facteurs de structure calculés et observés (affinement par atomes indépendants) est reportée en annexe .

3) Géométrie et position de la molécule - Packing

Quelques distances C-C s'écartent de la valeur "normale" 1.53 \AA non corrigée. Par contre, leur valeur moyenne est tout à fait correcte : $1.527 (14) \text{ \AA}$. Corrigé des

effets des librations celle-ci devient $1.535 (17) \text{ \AA}$. Les angles entre les liaisons C-C sont conformes à ceux déjà trouvés dans d'autres études : on trouve $\langle \text{C-C-C} \rangle = 109^\circ 5 (1^\circ 0)$.

La distance C-Br (1.994 \AA) est plus longue que la moyenne trouvée dans la littérature ($1.937 (4) \text{ \AA}$).

La symétrie moléculaire est très proche de C_{3v} .

La molécule occupe dans la maille une position pratiquement identique à celle du ClADM dans sa phase III.

L'inversion des positions des demi plans moléculaires m_1 , "up" pour les molécules des plans $x = 1/4$ et "down" pour celles des plans $x = 3/4$, provient simplement de l'utilisation d'une maille indirecte.

La possibilité que toutes les molécules soient en position "up" ou toute "down" a pu être écartée.

En effet, dans ce cas, la structure est non centrosymétrique et ne peut être décrite que par le groupe P_c . L'unité asymétrique contient alors deux molécules indépendantes et les raies $(0\ k\ 0)$ ne sont plus éteintes, mais ne concernent que 4 réflexions dont les intensités peuvent être accidentellement faibles. L'affinement correspondant a donc été effectué et confirme que les deux molécules sont liées par un centre de symétrie entraînant le groupe spatial $P2_1/2$

Le centre de masse du groupe adamantyl est ici encore dans le plan $x = 1/4$ ou $x = 3/4$.

$$O\vec{G}_{ADA} = 0.2495 \vec{a} + 0.3127 \vec{b} + 0.1090 \vec{c}$$

L'axe C_3 moléculaire (noté Δ_3) fait un angle de $2^\circ 8$ avec le plan.

La molécule n'occupe qu'une position discernable dans un site et comme pour le ClADM, le désordre dynamique ne peut correspondre qu'à une rotation uniaxiale d'ordre 3.

En effet, la série de FOURIER différence finale ne révèle aucun pic caractéristique d'une ou plusieurs autres positions de la molécule.

On peut encore construire un réseau pseudo-cubique de mêmes caractéristiques que celui étudié dans le détail pour le ClADM.

A 253 K on trouve :

$$|\vec{A}_c| = 10.120 \text{ \AA} \quad |\vec{B}_c| = |\vec{C}_c| = 9.536 \text{ \AA} \quad \widehat{(\vec{B}_c - \vec{C}_c)} = 91^\circ 9$$

Le réseau pseudo cubique faces centrées est formé à partir du point I $(1/4, 1/4, 1/8)$ à 0.48 \AA de G_{ADA} . Une étude similaire à celle effectuée pour le ClADM montre que les déplacements moléculaires à la transition sont encore de l'ordre de 0.50 \AA .

Dans ce réseau, les axes dipolaires sont pratiquement parallèles aux pseudo axes 4 $(\vec{B}_c \text{ et } \vec{C}_c)$ ($\widehat{(\vec{C}_3 - \vec{B}_c)} = 5^\circ 9$)

Dans un plan ($x = 1/4$ ou $3/4$), les axes dipolaires prennent deux orientations pratiquement perpendiculaires ($81^\circ 5$). Dans deux plans différents, elles tournent de 180° .

4) Agitation thermique

Les facteurs d'agitation thermique sont affinés avec des écarts standards importants en particulier pour les termes U_{22} . La recherche d'un désordre de position dans la direction \vec{b} , pouvant être à l'origine de telles anomalies, n'a pas abouti à un résultat positif.

L'affinement des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} à partir des U_{ij} donne des résultats comparables à ceux obtenus par l'affinement direct en groupe rigide et nous ne discuterons que les valeurs trouvées par la première méthode.

L'étude des directions des librations et translations propres a été menée de façon similaire à celle effectuée pour le ClADM et les notations sont identiques (Figure X-12-a, b et c).

On retrouve que les librations propres appartiennent aux plans moléculaires m_1 (\vec{L}_1), m_2 (\vec{L}_3), m_4 (\vec{L}_2) proches des axes S_4 du groupe adamantyl.

Les amplitudes de libration, $\sqrt{L_1}^\circ = 4^\circ 2$, $\sqrt{L_2}^\circ = 3^\circ$, $\sqrt{L_3}^\circ = 3^\circ$ sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour le ClADM ($4^\circ 9$, $3^\circ 9$, $3^\circ 2$).

Par contre, les amplitudes quadratiques des translations propres sont relativement différentes.

Exprimées par rapport au centre de masse du groupe adamantyl G_{ADA} on trouve :

$$T_1 = 0.0311 \text{ \AA}^2, T_2 = 0.0238 \text{ \AA}^2 \text{ et } T_3 = 0.0109 \text{ \AA}^2$$

Après symétrisation du tenseur \tilde{S} , les valeurs propres deviennent :

$$T_{1R} = 0.0304 \text{ \AA}^2, T_{2R} = 0.0225 \text{ \AA}^2 \text{ et } T_{3R} = 0.0077 \text{ \AA}^2$$

Le vecteur propre \vec{T}_3 est pratiquement parallèle à l'axe \vec{b} et a une valeur très faible correspondant à l'anomalie constatée sur les termes U_{22} . \vec{T}_3 appartient au plan m_4 et est normal à l'axe Δ_3 . La translation la plus importante \vec{T}_1 est dans le plan m_1 et pratiquement normale à l'axe 4 ; Δ_{41} .

\vec{T}_2 est normal au plan m_2 moléculaire.

Le centre de réaction (CR) est proche du point G_{ADA} en (0.2298, 0.4004, 0.1219).
($|\text{CR} - G_{ADA}| = 0.66 \text{ \AA}$).

La description en terme d'axes hélicoïdaux conduit à des pas hélicoïdaux faibles ($p_1 = -0.006 \text{ \AA}$, $p_2 = 0.002 \text{ \AA}$, $p_3 = 0.006 \text{ \AA}$).

5) Conclusions

La structure de la phase III du Bromoadamantane est en tous points comparable à celle du Chloroadamantane.

La qualité des données de diffraction n'est pas excellente, mais a permis de dégager avec une précision suffisante les principales caractéristiques.

Récemment, S. LAAMYEN a repris l'étude de cette structure [12] en collaboration avec J. LEFEBVRE et G. ODOU sur le diffractomètre conçu par G. ODOU et M. MORE pour les études à très basse température. Leur analyse de la structure à partir de nouvelles données de diffraction conduit aux mêmes conclusions.

Les coefficients d'agitation thermique sont par contre le plus souvent deux fois plus importants que ceux correspondant à notre étude et les écarts standards sont du même ordre de grandeur. Du fait de problèmes techniques, les corrections d'absorption n'ont pu être appliquées, et ceci pourrait expliquer ces différences.

VI STRUCTURES DES PHASES II et IV DU BROMOAdamANTANE

Dans le cas du chloroAdamantane, la transition à T_t correspond, d'un point de vue dynamique, au passage d'une rotation uniaxiale d'ordre 3 (phase III) autour de l'axe C_3 à une réorientation de la molécule autour des axes cristallins dans la phase plastique I. L'existence d'une phase intermédiaire II pour le BromoAdamantane devrait correspondre à des différences structurales faibles, dues principalement à une modification du désordre dynamique. En effet, l'enthalpie de transition II à III est faible ($\Delta H = 0.9$ kcal/mole) comparée à celle du passage de la phase II à la phase I ($\Delta H = 6.9$ kcal/mole).

On sait, par ailleurs, que dans cette phase II, la molécule n'effectue que des rotations uniaxiales.

Par contre, l'existence de la phase IV ($T > 150$ K) est plus surprenante. Du point de vue du désordre dynamique, on peut émettre l'hypothèse d'un blocage progressif de la rotation uniaxiale d'ordre 3, entraînant une transition thermodynamique très étalée et un désordre statique des molécules.

L'objectif de l'étude structurale de ces deux phases sera donc la caractérisation du désordre.

B - PHASE II du BrADM : 279 K < T < 310.5 K

1) Conditions d'enregistrement des données de la diffraction.

- $\lambda_{\alpha \text{ Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$, $T = 295 \text{ K}$
- Largeur du balayage $\theta - 2\theta = 1^\circ 35'$
- Vitesse du balayage $0.021 \text{ }^\circ/\text{s}$
- Limites angulaires 2° à 57° ($0.02 \text{ \AA}^{-1} < \sin\theta/\lambda < 0.544 \text{ \AA}^{-1}$)
- Fentes compteur $1^\circ - 1^\circ$
- Largeur à mi hauteur de la raie 200 = $0^\circ.14$
- $-11 \leq k \leq 11$ $0 \leq k \leq 7$ $0 \leq l \leq 14$
- 1580 raies enregistrées
- Enregistrement de 400 raies équivalentes $h k l$, $\bar{h} k l$, $h \bar{k} l$ et $\bar{h} \bar{k} l$
- Les corrections de Lorentz-Polarisation et d'absorption ont été effectuées.
- L'égalité des facteurs de structure des raies $h k l$, $\bar{h} k l$, $h \bar{k} l$ et $\bar{h} \bar{k} l$ entraîne que le système cristallin est orthorhombique.
- 790 raies indépendantes dont 419 ont été utilisées dans les affinements ($F > 5 \sigma(F)$).

* Les résultats cristallographiques à $T = 295 \text{ K}$

- Les paramètres de la maille : $10.131(2) \text{ \AA}$, $6.900(2) \text{ \AA}$, $13.642(3) \text{ \AA}$, 90° , 90° , 90° , $V = 953.6 \text{ \AA}^3(7)$, $\rho_{\text{calc}} = 1.36 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$.

- Les raies ; $h k 0$ ($h + k = 2n + 1$), $h 0 l$ ($l = 2n + 1$), $h 0 0$ ($h = 2n + 1$) sont éteintes et prédisent les groupes spatiaux P_{2_1cn} (non centrosymétrique ; multiplicité 4) ou $P_{m\bar{c}n}$ (centrosymétrique ; multiplicité 8).

Dans le premier cas, P_{2_1cn} , on devrait trouver une seule molécule par site. Toutes les molécules seraient en position "up" (ou "down") ce qui semble improbable compte tenu des résultats structuraux dans la phase III.

L'adjonction d'un plan miroir, m , perpendiculaire à \vec{a} fait passer du groupe $P_{2_1/c}$ (en phase III) au groupe $P_{m\bar{c}n}$ (Phase II) et entraîne que la molécule occupe deux positions discernables ("up" et "down") dans chaque site et symétriques par rapport au plan m . Cette situation correspondrait à un désordre "dynamique" d'ordre 6.

2) Résolution et affinement.

La structure a été résolue à partir des résultats obtenus sur la phase III. Les quatre atomes de Brome sont introduits dans les positions déduites de la phase III et ramenés dans les plans $1/4$ et $3/4$ (positions spéciales pour $P_{m\bar{c}n}$). Leur affinement (indépendant du groupe spatial centré ou non) conduit à un facteur de reliabilité déjà correct, $R = 25\%$, et montre que leur contribution aux facteurs de structure est importante. Il sera dès lors difficile de bien caractériser la position des atomes de carbones. On retrouve ici le problème, (plus important encore), rencontré dans l'étude de la structure de IADM.

La série de FOURIER différence suivant cet affinement montre néanmoins que les atomes C_0 liés aux bromes sont également dans les plans $x = 1/4$ et $3/4$ ainsi qu'une série de pics faibles localisant les autres atomes de carbone de la molécule. Les pics symétriques par rapport aux plans $x = 1/4$ et $x = 3/4$ laissent prévoir que la molécule occupe deux positions discernables dans un site. Le plan m_1 serait comme dans la phase III perpendiculaire aux plans $1/4$ ou $3/4$.

Différentes procédures d'affinement ont été utilisées pour bien préciser la structure.

* Affinements des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique des atomes dans les deux cas (P_{2_1cn} et $P_{m\bar{c}n}$).

Les groupes non centré et centré conduisent aux facteurs de reliabilité $R_{NC} = 3.97\%$ $R_{WNC} = 3.97\%$ et $R_C = 2.77\%$ $R_{WC} = 2.89\%$. Dans le premier cas, les distances d'entre carbones sont le plus souvent anormales ($1.40 \text{ \AA} < d < 1.680 \text{ \AA}$) et les déviations standards sur les coordonnées (σ_{xyz}), et sur les facteurs d'agitation thermique $\sigma_{U_{ij}}$ sont très importantes ($\langle \sigma_{xyz} \rangle = 0.0036$, $\langle \sigma_{U_{ij}} \rangle = 0.0124 \text{ \AA}^2$). Dans le deuxième cas, l'affinement donne des résultats beaucoup plus corrects. ($1.47 \text{ \AA} < d < 1.57 \text{ \AA}$, $\langle \sigma_{xyz} \rangle = 0.0015$, $\langle \sigma_{U_{ij}} \rangle = 0.0073 \text{ \AA}$).

Les anomalies sur les distances et les valeurs imprécises des facteurs d'agitation thermique proviennent bien sûr de la faible contribution des carbones aux facteurs de structure, ainsi que du désordre.

* Nous avons donc choisi de contraindre les distances C-C et C-H à des valeurs plausibles, soit 1.527 Å et 0.99 Å.

L'affinement des U_{ij} pour la molécule fixée telle que la liaison Br-C_o, soit dans le plan $x = 1/4$ ($3/4$) conduit à : $R_{NC} = 5.53 \%$, $R_{WNC} = 5.77 \%$ et $R_c = 3.68 \%$, $R_{WC} = 3.84 \%$.

* Un dernier affinement en rotation et translation par rapport au centre de masse du groupe adamantyl (G_{ADA}) ainsi que des U_{ij} amène un déplacement significatif (par le test de HAMILTON) de la molécule à partir du plan $x = 1/4$ ($3/4$). Pour les deux groupes spatiaux envisagés, on trouve : $R_{NC} = 5.34 \%$, $R_{WNC} = 5.54 \%$ et $R_c = 2.97 \%$; $R_{WC} = 2.94 \%$. Le schéma de pondération est alors décrit par Poids = $2.56/(\sigma_c^2 + 2.25 \times 10^{-4} F^2)$

Les tableaux X-13 et 14 donnent les résultats obtenus dans ce dernier cas. La liste des facteurs de structure est reportée en annexe.

* Pour confirmer définitivement la validité du modèle retenu (2 positions discernables : P_{mcn}), on sélectionne les facteurs de structure pour lesquels la contribution des atomes de carbone est significative.

Pour cela, on calcule les facteurs de structure (F_{calc}) en ne considérant que l'atome de Brome et on rejete arbitrairement tous les facteurs de structure observés, tels que $0.7 < k < 1.3$ ($k = F_{calc}/F_{obs}$) qui sont peu influencés par les atomes de carbone du groupe adamantyl.

Le calcul des facteurs de dérivabilité pour les 151 facteurs de structure ainsi retenus, prouve que la structure est bien centrosymétrique.

($R_{NC} = 10.77 \%$, $R_{WNC} = 15.61 \%$ et $R_c = 8.21 \%$, $R_{WC} = 12,21 \%$).

3) Position de la molécule - Packing - Désordre.

La géométrie moléculaire a été contrainte à la symétrie C_{3v} . On retrouve dans cette phase II la distance longue C-Br égale ici à 1.988 Å.

Comme on le prévoyait, la structure de la phase II est tout à fait comparable à celle de la phase III et ne nécessite que les commentaires suivants :

* La structure est désordonnée ; la molécule occupe deux positions discernables dans chaque site obtenues par rotation de 60° autour de l'axe C_3 moléculaire (fig X.13)

* Pour chacune de ces deux positions d'équilibre, l'axe dipolaire est légèrement écarté du plan $x = 1/4$ (ou $3/4$).

Ce décalage pourrait rendre compte, de façon approchée, d'un mouvement de précession de la molécule ou d'un désordre statique lié à sa position "up" ou "down".

* La description de la structure à partir du réseau pseudo-cubique \vec{A}_c , \vec{B}_c , \vec{C}_c est encore possible et amène les mêmes commentaires que dans la structure de la phase III.

4) Agitation thermique

Les coefficients d'agitation thermique des atomes dans cette phase II sont le plus souvent de 2 à 3 fois supérieurs à ceux obtenus dans la phase III. Ils sont de plus déterminés avec une médiocre précision. (Tableau X-13).

Ils tiennent compte des vibrations pures, mais également des effets des désordres dynamique et peut être statique.

De ce fait, la description de l'agitation thermique en terme de groupe rigide n'est que très approchée.

Ce modèle a été appliqué à la molécule moyenne (axe dipolaire dans le plan $x = 1/4$ ou $3/4$) et donne les résultats suivants pour les valeurs propres du tenseur \tilde{L} de libration : $\sqrt{L_1} = 7.7$, $\sqrt{L_2} = 5.0$ et $\sqrt{L_3} = 4.4$.

Les contraintes appliquées au tenseur \tilde{L} entraînent que \vec{L}_1 et \vec{L}_3 soient dans le plan $x = 1/4$ (respectivement à 13.7 et 76.3 de la liaison Br-C_O). \vec{L}_2 est parallèle à \vec{a} .

Ces librations propres sont certainement surestimées mais mesurent l'augmentation du désordre dans cette phase II par rapport à la phase III dans laquelle elles sont pratiquement dans un rapport $1/2$.

Après réduction du tenseur \tilde{S} , les amplitudes quadratiques propres de translation valent :

$$T_{1R} = 0.0594 \text{ \AA}^2, T_{2R} = 0.0427 \text{ \AA}^2, T_{3R} = 0.0389 \text{ \AA}^2$$

\vec{T}_{1R} et \vec{T}_{2R} dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) à 16.3 et 73.7 de l'axe $\text{C}_O\text{-Br}$. $\vec{T}_{3R} // \vec{a}$

L'affinement direct des tenseurs \tilde{T} , \tilde{L} et \tilde{S} dans le modèle de groupe rigide pour la molécule moyenne (C-Br : plan $x = 1/4$) donne pratiquement les mêmes résultats. Les diverses tentatives d'affinement pour une molécule individuelle (C-Br : plan) ont échoué ou donnent des résultats non significatifs.

5) Conclusions

La structure de la phase II du BrADM diffère de celle de la phase III par l'existence de deux positions discernables en chaque site et correspondant à une rotation uniaxiale d'ordre 6. Il est impossible, par l'étude de la structure moyenne de préciser les hypothèses de VIRLET et Coll [4] sur l'ordre de la rotation uniaxiale : ordre 6 dans chaque site ou ordre 3 dans des domaines.

La comparaison des structures des phases II et III permet néanmoins de justifier la rotation 6 puisque dans la phase III les deux orientations coexistent dans un même domaine.

B - PHASE IV DU BROMOAMANTANE ($T < 150$ K)

La première étude de cette structure a été effectuée sur des données de diffraction collectées à 116 K antérieurement à la mise en évidence de cette phase IV.

Du point de vue du réseau, on ne trouve aucune différence avec la phase III. Les extinctions systématiques conduisent aux groupes spatiaux $P2_1/c$ ou P_c .

Les paramètres cristallins à 116 K :

$$a = 10.071 (10) \text{ \AA}, b = 6.809 (7) \text{ \AA}, c = 13.127 (13) \text{ \AA}, \beta = 90.13.$$

2834 réflexions ont été mesurées dont 2023 sont telles que $I \geq 8 \sigma(I)$. L'affinement effectué sur ces 2023 raies à partir de la structure de la phase III ne converge

jamais bien malgré toutes les tentatives d'introduction d'un désordre de position ou les essais des groupes spatiaux P_c et P_{2_1} . Le facteur de reliabilité ne descend jamais en dessous de 18 % et les anomalies sur les positions atomiques et sur les facteurs d'agitation thermique sont importantes.

En admettant que le passage de la phase III à la phase IV correspond à un blocage de la rotation uniaxiale, on peut émettre deux hypothèses pour expliquer cet échec.

* Le blocage entraîne une translation des molécules par rapport à leurs positions dans la phase III (groupe P_{2_1}/c). L'unité asymétrique contient alors 2 ou 4 molécules indépendantes. Les groupes spatiaux $P_{\bar{1}}$ et P_1 permettent de décrire ces deux situations.

L'examen des intensités d'une cinquantaine de raies équivalentes, pour le système cristallin monoclinique, ayant conduit au rejet du système triclinique n'aurait pas été suffisant.

* Le blocage de la rotation entraîne que la molécule peut occuper plusieurs positions d'équilibre autour d'une position moyenne. On peut néanmoins écarter l'hypothèse d'un désordre statique sur un petit nombre de positions assez éloignées de la position moyenne car l'analyse de la structure l'aurait révélé.

Dans le cas inverse d'un désordre statique incluant un grand nombre de positions d'équilibres proches de la position moyenne, le groupe spatial moyen resterait P_{2_1}/c et le modèle des "atomes indépendants" ne permet pas de rendre compte de cette structure désordonnée.

- une nouvelle expérience de diffraction X a été effectuée plus récemment sur un cristal obtenu à la température ambiante. Les transitions de phase II \rightarrow III puis III \rightarrow IV ont été franchies par abaissement lent de la température.

L'enregistrement à 106 K montre que le système cristallin est monoclinique et non triclinique.

Paramètres cristallins : $a = 10.067 (10) \text{ \AA}$, $b = 6.800 (7) \text{ \AA}$, $c = 13.165(13) \text{ \AA}$,
 $\beta = 90^\circ 28$.

L'affinement sur les 1934 raies telles que $I > 10 \sigma(I)$, (3398 mesurées), est en cours. Les premiers résultats pour le groupe spatial P_{2_1}/c , donnent des facteurs de reliabilité plus corrects que lors de la 1ère expérience ($R = 12.2 \%$ et $RW = 13.1 \%$) mais on trouve encore des anomalies sur les facteurs d'agitation thermique.

La structure moyenne est donc identique à celle de la phase III. La poursuite de cette étude nécessitera l'élaboration d'un modèle plus adéquat pour rendre compte du désordre statique qui semble confirmé.

C - VARIATIONS DES PARAMETRES CRISTALLINS - EFFETS PRETRANSITIONNELS - DOMAINES, SURSTRUCTURE

1) Les paramètres cristallins du BrADM en fonction de la température (fig. X.14)

Les paramètres de maille dans les phases II, III et IV ont été mesurées de 106 K à 295 K à partir de 25 raies de moyenne intensité, sur le diffractomètre Philips PW 1100. Le cristal étudié a été obtenu d'une solution dans le méthanol à la

température ambiante. L'appareil Leybold de refroidissement à jet d'azote gazeux ne permet pas une exploration extrêmement fine d'un petit domaine de température.

L'évolution des paramètres a et b est monotone et pratiquement linéaire dans chacune des trois phases.

A la transition II→III, le paramètre a, subit une augmentation faible mais significative.

Par contre, le paramètre c, décroît progressivement de 279 K à 230 K puis suit une loi linéaire.

L'extrapolation de cette droite à $T_t = 279$ K donne une variation importante du paramètre c à la transition $((c_{III}/c_{II})_{279\text{ K}} = 0.983^\circ$. L'évolution de c près de T_t est caractéristique de la transition ordre-désordre dont la nature structurale et dynamique est maintenant bien connue. Elle est également certainement significative d'effets prétransitionnels à l'approche de la transition de la phase III à II.

L'évolution du volume de la maille cristalline en phase II et IV est linéaire (fig. X-15). Dans la phase III elle comporte deux parties linéaires. De 225 K à 275 K le coefficient de dilatation linéaire α_{III} est supérieur à celui des phases IV et surtout II. On retrouve ici la manifestation des effets prétransitionnels cités plus haut.

La variation du volume de la phase III à $T < 215$ K est identique à celle de la phase IV. On peut alors penser que dans les conditions d'expériences (descente très lente en température), la transition vers la phase IV se produise vers 215 K.

Rappelons que l'analyse enthalpique différentielle a été effectuée sur poudre lors d'une remontée en température à 40 K/mn et qu'elle permet d'évaluer la température de transition entre 150 K et 180 K. Ces différences importantes dans les conditions expérimentales expliquent certainement l'écart entre les estimations de la température de transition III IV.

Dans la description des différentes structures par un réseau pseudo cubique, le rapport $c/2b = p$ mesure le cosinus de l'angle γ_c entre les axes \vec{A}_c et \vec{B}_c . (Fig. X-16).

$$\cos \gamma_c = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1}$$

Ce rapport $c/2b$ reste strictement constant aux températures inférieures à 230 K. Sa forte augmentation vers 250 K, jusqu'à la transition III→II a la même origine que celle du paramètre c.

Une étude plus fine dans le domaine de température proche de la transition II→III, ($278\text{ K} < T < 285\text{ K}$) a été effectuée par ODOU, LEFEBVRE et LAAMYEN [12] sur le diffractomètre construit au laboratoire par ODOU et MORE dans le cadre d'un contrat avec l'ANVAR.

Cet appareil permet des variations très lentes et faibles de la température (de l'ordre de 0.2 K) de 30 K à 295 K.

La figure X-17 montrant l'évolution des paramètres a, b et c près de la transition

T_t est extraite du travail de S. LAAMYEN [12]. La décroissance rapide du paramètre c (7/1000) sur 1.5 K près de la transition a déjà été observée. Par contre, le comportement des paramètres a et b est surprenant par leurs variations en "puits" jusqu'alors jamais observées dans les cristaux moléculaires présentant une transition ordre-désordre [12].

2) Comportement critique à la transition phase II à III. [12]

Le passage de la phase III à la phase II du BrADM est caractérisé par le passage d'une à deux positions d'équilibre moléculaire dans un site.

Il s'agit donc d'une transition ordre-désordre de type ferro-distorsive puisque le nombre de molécules par maille ne change pas à la transition.

Le mécanisme d'une telle transition peut être décrit dans la phase II par des oscillations de la molécule dans un potentiel à deux puits de profondeurs égales dans le cas où les deux positions sont équiprobables, et a un seul puits dans la phase III.

Si P_+ et P_- sont les densités de probabilité par unité de volume correspondant à chacun des deux puits, c'est à dire de trouver la molécule en position "up" ou "down" dans un site, on peut définir un paramètre d'ordre η tel que $\eta = P_+ - P_-$. Si η passe continuellement de 1 à 0 de la phase III à la phase II, la transition est de second ordre.

Si la variation de η est discontinue à l'approche de la transition, celle-ci est de premier ordre.

Dans ce cas, on peut observer des phénomènes prétransitionnels dus à la mise en place progressive du désordre.

Ce type de mécanisme peut être mis en évidence par l'étude de raies de surstructure .

. La mesure de leurs intensités et de leurs largeurs doit permettre de caractériser la variation du paramètre d'ordre et d'évaluer la taille des domaines ordonnés à différentes températures.

S. LAAMYEN et J. LEFEBVRE [12] ont "suivi" la raie 700 de 279 K à 283 K. (Figure X-18)

Ils montrent que l'intensité de la raie peut être décrite par une loi du type $I_\alpha (T - T_c)^{2\beta}$ avec $\beta = 1/3$ caractéristique d'un comportement critique du système. La mesure de la largeur Γ de cette raie permet d'estimer la taille des domaines dans la direction de l'axe \vec{a} ; 45 \AA à $T \approx 283 \text{ K}$ et 113 \AA à $T \approx 280 \text{ K}$.

3) Mise en évidence de l'existence de domaines - Interprétation possible.

La mesure des intensités diffusées lors d'un balayage systématique de certaines rangées ou plans du réseau réciproque montre des pics en dehors des noeuds de BRAGG. Ce balayage est effectué par pas d'un dixième des paramètres réciproques et la mesure de l'intensité dans chaque direction est effectuée en maintenant le cristal et le compteur fixes. La résolution est améliorée en utilisant des fentes fines ($0^\circ 3$, $0^\circ 5$) au niveau du compteur.

Les mesures effectuées dans les 3 phases (semi) ordonnées, conduisent à la mise en évidence d'intensités non nulles pour des raies (h k l) normalement éteintes ou d'indices fractionnaires.

* Dans la phase II : T = 295 K

raies 0 k 0 (en particulier : 030).

h 0 1 h entier (301, 401, etc)

et h 0 1 h fractionnaire (4.4, 4.8 etc).

* Phase III à T = 258 K

raies 0 k 0 (exemple 010)

0 0 1 (l = 3)

h 0 1 (-4 < h < +4)

h 0 3 (-5 < h < +5) (h entier)

* Phase IV T = 106 K

raies 0 0 1 (l = 2.4 ; 3 ; 3.4 ; 4.8 ; 5 ; 5.6 ; 7.2, - 2.4)

0 k 0 (k = 3 ; 5)

h 0 0 (4.5)

0 1 1 (l = 2.6 ; 4.4)

Notons que ces raies sont généralement faibles (0.2 à 3 fois le bruit de fond) et qu'elles ne sont pas observables lors d'un balayage $\theta - 2\theta$ avec des fentes larges donc lors d'une étude "classique".

Dans le but de compléter ce type d'étude, on peut émettre trois hypothèses pour expliquer l'existence de ces pics "parasites".

- L'hypothèse d'une incommensurabilité dans ces 3 phases est peu probable du fait de la position particulière des pics de surstructure.

- Il semble plus plausible que ces différents pics correspondent à des petits domaines désorientés.

Ceux-ci seraient tels que les molécules s'empileraient parallèlement aux plans (\vec{A}_c, \vec{B}_c) , (\vec{B}_c, \vec{C}_c) ou (\vec{A}_c, \vec{C}_c) du réseau pseudo-cubique défini précédemment.

On peut alors envisager trois cas de tels domaines, obtenus par rotation autour des axes 4 du réseau pseudo-cubique.

Soit \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} les vecteurs du réseau (basse température) du "gros" domaine (Do) et \vec{a}_i , \vec{b}_i , \vec{c}_i ceux des domaines D_i envisagés.

* Domaine D_1 : rotation de $\pi/2$ autour de $\vec{A}_c // \vec{a}$.

On trouve :

$$\vec{a}_1 = \vec{a} \quad \vec{b}_1 \cong \vec{c}/2 \quad \vec{c}_1 \cong -2\vec{b}$$

$$\text{d'où } \vec{a}_1^* = \vec{a}^* \quad \vec{b}_1^* \cong 2\vec{c}^* \quad \vec{c}_1^* \cong -\vec{b}^*/2$$

Ces relations entraînent la superposition d'une raie (h k l) du domaine Do avec une raie $h_1, -l_1/2, 2k_1$ de D_1 .

Par exemple, dans la phase III ($P_{2_1/c}$) l'existence du domaine D_1 entraîne l'existence de raies parasites en $(0\ k\ 0)$ avec k impair (interdites par $P_{2_1/c}$).

De même, dans la phase II (P_{mcn}), les raies $(h\ k\ 0)$ avec $h + k = 2n + 1$ ne seraient pas éteintes.

* Domaine D_2 : rotation de $\pi/2$ autour de \vec{B}_c

$$\begin{aligned} \vec{a}_2 &\approx \vec{b} - \vec{c}/2 & \vec{b}_2 &\approx \vec{a}/2 + \vec{b}/2 + \vec{c}/4 & \vec{c}_2 &\approx \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}/2 \\ \vec{a}_2^* &\approx \vec{b}^*/2 - \vec{c}^* & \vec{b}_2^* &= -\vec{a}^* + \vec{b}^*/2 + \vec{c}^* & \vec{c}_2^* &= \vec{a}^*/2 + \vec{b}^*/4 + \vec{c}^*/2 \end{aligned}$$

L'existence de ce domaine ferait apparaître des raies interdites avec des indices $p/2$ ou $p/4$ mais n'explique pas les anomalies observées.

* Domaine D_3 : rotation de $\pi/2$ autour de \vec{C}_c

L'existence de ce domaine conduit aux mêmes conclusions que pour le domaine D_2 .

- Une dernière hypothèse consiste à supposer que dans des domaines de faibles tailles, la symétrie $P_{2_1/c}$ ou P_{mcn} n'est pas localement respectée. Cette hypothèse a déjà été émise, au sujet des difficultés rencontrées dans l'affinement de la structure de la phase IV, en terme de désordre statique.

Pour expliquer les raies parasites en $\approx p/2$ et $p/4$, il faudrait de plus supposer une surstructure correspondant à une maille très grande.

Une nouvelle expérience plus détaillée devra être réalisée pour aller plus loin dans ce problème.

VII - LES MELANGES ENTRE LE BROMO ET LE CHLOROADAMANTANE

Les études en A E D et les analyses des structures de toutes les phases cristallines du chloroadamantane et du Bromoadamantane mettent en évidence une différence fondamentale entre ces deux composés.

En effet, on observe une seule transition de phase solide-solide dans le cas du ClADM. Le passage de la phase plastique à la phase III ordonnée correspond au blocage du désordre dynamique de réorientation rapide de la molécule qui effectue alors une rotation uniaxiale relativement lente et d'ordre 3.

. Dans le cas du BrADM, ce blocage sur une seule position d'équilibre s'effectue en deux temps après une transition dans une phase intermédiaire où le désordre sur deux positions discernables suppose une rotation uniaxiale d'ordre 6.

La théorie de LANDAU appliquée à ces différentes transitions structurales [13] permet d'exprimer les relations de symétrie entre les différentes phases. Elle montre qu'une transition de phase continue entre les phases I et II ou III est impossible et annonce les effets prétransitionnels observés plus tard [12]. Pour aborder l'aspect microscopique du problème, W. BRIELS et R. FOURET développent une expression de l'hamiltonien d'un cristal désordonné.

Compte tenu des remarques précédentes, une étude thermodynamique et structurale des mélanges de 1 ClADM avec le 1 BrADM a été entreprise. Celle-ci devra être complétée par des mesures de diffusion incohérente des neutrons et de RMN pour la caractérisation des mouvements moléculaires.

L'analyse thermique différentielle des mélanges cristallisés dans le méthanol donne un diagramme de phase expérimental relativement simple (figure X-19).

Il montre l'existence de solutions solides en toutes proportions dans la phase plastique et limitées dans la phase II intermédiaire.

Une première étude cristallographique d'un mélange 85 % BrADM, 15 % ClADM a été effectuée à $T = 295 \text{ K}$.

Les premiers affinements ($R = 6.5 \%$) en considérant le groupe spatial P_{mcn} , montrent que la structure est effectivement très semblable à celle de la phase II du BrADM, mais on rencontre les mêmes difficultés que pour le BrADM pur. Il sera en particulier très délicat de préciser si la substitution des molécules de BrADM par le ClADM se fait sur un site préférentiellement ou sur les 4 sites.

VIII - CONCLUSIONS GENERALES

La cristallisation à haute et basse température du BrADM et du ClADM a permis l'étude structurale de toutes les phases cristallines de ces deux composés. Les relations entre les différentes phases ont pu être discutées. L'introduction d'un réseau pseudo-cubique décrivant les phases basses températures permet d'analyser la transition de la phase I (Plastique) à II ou III((semi)ordonnée)). Structuralement, les phases II et III ne sont différentes que par le nombre de positions d'équilibre de la molécule dans un site.(deux et une). Pour le ClADM, la réorientation moléculaire par basculement, dans la phase I se bloque dans la phase III où ne subsiste qu'un mouvement de rotation uniaxiale d'ordre 3. Dans la phase intermédiaire II du BrADM, le désordre dynamique est plus important et correspond à une rotation uniaxiale d'ordre 6.

Les difficultés rencontrées lors de l'affinement de ces structures sont liées aux désordres dynamique et statique. Une étude plus précise des pics parasites devra être entreprise pour aller plus loin dans ce problème et pourrait permettre une analyse plus fine de la structure de la phase IV.

Les travaux entrepris sur les mélanges ClADM et BrADM pourront alors être poursuivis.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE X

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE X

- [1] - CLARCK T., KNOCK T.Mc.O., MACKLE H. and KERVEY M.A.Mc. - 1977 - J. C. S., Faraday Trans.; 73 , 1224.
- [2] - AMOUREUX J.P., BEE M. and SAUVAJOL J.L. - 1982 - Mol. Phys.; 45 , 709 - 719.
- [3] - URSU I., GROSESCU R., LUPU M., LAZARESCU M. - 1983 - Rev. Roum. Phys.; tome 28, n°9, 789 - 814.
- [4] - VIRLET J., QUIROGA L., BOUCHER B., AMOUREUX J.P. and CASTELAIN M. - 1983 - Mol. Phys.; 48 , n°6 , 1289 - 1303.
- [5] - BEE M. and AMOUREUX J.P. - 1983 - Mol. Phys.; 48 , n°1 , 68 - 79.
- [6] - AMOUREUX J.P. - 1980 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Lille I.
- [7] - MAGNIER D. - 1986 - Thèse d'Université; Lille I.
- [8] - PERALES A., FAYOS J. and GARCIA-BLANCO S. - 1979 - Acta Cryst.; B35, 1620-1622.
- [9] - HOVMOLLER S., SMITH G. and KENNARD C.H.L. - 1978 - Acta Cryst.; B34, 3016-3021.
- [10] - SMITH G. and KENNARD C.H.L. - 1977 - Aust. J. Chem.; 30 , 1117 - 1122.
- [11] - SHIELDS K.G. and KENNARD C.H.L. - 1973 - J. Chem. Soc. Perkin Trans.; 2 1374 - 1376.
- [12] - LAAMYEN S. - 1986 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [13] - ZIELINSKI P. and FOULON M. - 1986 - Tenth European Meeting, 5 au 9/8/86, Wroclaw. and Dynamics of Molecular Crystals, 41th International Meeting, 30/6 au 4/7/86 Grenoble.

- A) Melange à l'état liquide
- B) Melange à l'état cristallin
- C) Conclusion

- A) La phase cristalline
- B) La phase vitreuse
- C) La phase ordonnée
- D) Conclusion

- A) L'ordre moléculaire dans un réseau cristallin
- B) L'ordre moléculaire dans un réseau ordonné
- C) Conclusion de base

- A) Conditions limites
- B) Les mouvements moléculaires

LE CYANOADAMANTANE

ET SES

MELANGES AVEC LE CHLOROADAMANTANE

LA TRANSITION VITREUSE

- A) Conditions expérimentales - Traitement des données
- B) La fusion des mélanges
- C) Les transitions solide-solide avec temps préalable
- D) Les transitions solide-solide sans temps préalable
- E) Cinétique de la transition dans la phase "ordonnée"
- F) Influence de la vitesse de chauffe sur la "vitrification"
- G) Conclusion

- A) Conditions expérimentales
- B) Le réseau cristallin

C H A P I T R E X I

I -- INTRODUCTION

II -- CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES DIFFERENTES PHASES DE 1- CNADM

- A) Refroidissement rapide en dessous de 170 K et réchauffement
- B) Refroidissement lent et réchauffement
- C) Conclusions

III -- L'ORDRE MOYEN A LONGUE PORTEE : LES STRUCTURES CRISTALLINES

- A) La phase plastique
- B) La phase vitreuse
- C) La phase ordonnée
- D) Conclusions

IV -- L'ORDRE LOCAL

- A) L'ordre antiferroélectrique dans un réseau quadratique
- B) L'ordre antiferroélectrique dans un réseau orthorhombique
- C) Cinétique de mise en ordre

V -- LA DYNAMIQUE DES MOLECULES - DISTRIBUTION DES TEMPS DE RESIDENCE

- A) Excitations thermiques
- B) Les mouvements moléculaires .

VI -- LA PHASE VITREUSE AUX TRES BASSES TEMPERATURES

VII -- CONCLUSIONS GENERALES

C H A P I T R E X I I

I -- INTRODUCTION

II -- RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DES PRODUITS PURS

- A) Les molécules , les transitions de phases
- B) Les structures cristallines
- C) Les mouvements moléculaires
- D) L'ordre local

III -- ANALYSE DES TRANSITIONS DE PHASES PAR ENTHALPIMETRIE DIFFERENTIELLE

- A) Conditions expérimentales - Traitement des données
- B) La fusion des mélanges
- C) Les transitions solide-solide sans trempe préalable
- D) Les transitions solide-solide après trempe préalable
- E) Cinétique de la transition dans la phase "ordonnée"
- F) Influence de la vitesse de trempe sur la "vitrification"
- G) Conclusions

IV -- L'ORDRE A LONGUE PORTEE DANS LES MELANGES

- A) Conditions expérimentale
- B) Le réseau cristallin

C) Affinement des structures

D) Conclusions

V -- LES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES - DISTRIBUTION DES TEMPS DE RESIDENCE

A) Basculement en phase plastique - Relaxation diélectrique

B) Les mouvements de rotation uniaxiale

C) Conclusions

VI -- ORDRE LOCAL ET CINETIQUE DANS LE MELANGE $x = 0.25$

A) Ordre local et à longue portée autour de T_g

B) Les phénomènes observés au réchauffement

C) Cinétique à 195 K

VII -- CONCLUSIONS

CHAPITRE XI

LE CYANOADAMANTANE

UN SYSTEME MODELE

POUR

L'ETUDE DE L'ETAT VITREUX

PLAN CHAPITRE XI

I -- INTRODUCTION

II -- CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES DIFFERENTES PHASES DU 1-CNADM

- A) Refroidissement rapide en dessous de 170 K et réchauffement
- B) Refroidissement lent et réchauffement
- C) Conclusion

III -- L'ORDRE MOYEN A LONGUE PORTEE : LES STRUCTURES CRISTALLINES

- A) La phase plastique
- B) La phase vitreuse
- C) La phase ordonnée
- D) Conclusions

IV -- L'ORDRE LOCAL

- A) L'ordre antiferroélectrique dans un réseau quadratique
- B) L'ordre antiferroélectrique dans un réseau orthorhombique
- C) Cinétique de mise en ordre

V -- LA DYNAMIQUE DES MOLECULES

- A) Excitations thermiques
- B) Les mouvements moléculaires - Les distributions de temps de résidence
 - 1) Le mouvement de basculement : son gel dans la phase vitreuse
 - a) IQNS
 - b) Relaxation Diélectrique
 - c) RMN
 - 2) Le mouvement de rotation uniaxiale : ses distributions
 - a) IQNS
 - b) RMN
 - 3) Conclusions

VI -- LA PHASE VITREUSE AUX TRES BASSES TEMPERATURES

VII -- CONCLUSIONS GENERALES

I -- INTRODUCTION [1] , [2]

L'étude du 1Cyanoadamantane s'inscrivait tout naturellement dans le cadre de notre travail sur les propriétés structurales et sur les mouvements moléculaires de la série des adamantanes substitués. Si la symétrie moléculaire est encore C_{3V} , le CNADM présente quelques différences par rapport aux molécules déjà étudiées (ADM , FADM , ClADM et BrADM). Possédant un substituant relativement léger mais plus "long", elle s'écarte le plus de la forme globulaire qui favorise l'existence de phase à désordre orientationnel. De plus, le groupement cyano confère à la molécule un moment dipolaire selon l'axe 3 moléculaire beaucoup plus important (3.9 D). Les objectifs de cette étude étaient donc de rechercher les propriétés caractéristiques du CNADM pour les comparer à celles des autres adamantanes substitués et d'analyser les éventuelles différences.

La mise en évidence d'une phase "vitreuse" cristalline obtenue par trempe brutale en dessous de 170 K a apporté un intérêt supplémentaire à ce travail.

Il s'agit là en effet, d'un système modèle pour l'étude de l'état vitreux.

On connaît depuis des siècles, l'état vitreux obtenu par trempe plus ou moins rapide d'un liquide qui se transforme en un solide généralement amorphe nommé verre.

Du point de vue de la thermodynamique, cette transformation s'accompagne d'une variation de la chaleur spécifique caractéristique de la transition vitreuse. Celle-ci ne révèle pas de discontinuité de volume. La transformation semble donc être de second ordre.

La température T_g associée à ce phénomène dépend des traitements thermiques. Ces verres sont donc thermodynamiquement instables.

Du point de vue de l'ordre à longue portée, ces verres "ordinaires" sont des solides amorphes et donc structurellement désordonnés. On admet que, dans ce cas, le désordre dynamique, dû aux mouvements de translation et de rotation moléculaires, subit des changements importants à la transition vitreuse. Le matériau serait alors dans un état figé, représentant une image instantanée du liquide.

On connaît maintenant d'autres méthodes que le refroidissement d'un liquide surfondu pour obtenir des solides non cristallins qui présentent les caractéristiques des verres (irradiation, condensation de vapeur, etc...).

KAUZMANN [3] pose dès 1948 deux questions essentielles dans l'étude de la nature de l'état vitreux

--Quel mécanisme influence le gel du(des) degré(s) de liberté du point

de vue moléculaire ? Il s'agit certainement d'une combinaison complexe des degrés de liberté, de position, d'orientation ou de vibrations internes.

--La deuxième question est appelée paradoxe de KAUZMANN : si le liquide est "surrefroidi" en dessous de T_g en maintenant son équilibre interne, l'entropie du liquide devient plus petite que celle du cristal. La température où les courbes d'entropie du liquide et du cristal se coupent, est notée T_2 ($T_2 \neq T_g$). ADAM et GIBBS [4] proposent une théorie interprétant le phénomène de transition vitreuse observé comme une manifestation cinétique d'un processus thermodynamique à T_2 (réarrangement coopératif du matériau par domaines)

Pour répondre à la première question, il fallait trouver des systèmes beaucoup plus simples du point de vue des degrés de liberté. La découverte par Pol DUWEZ et ses élèves en 1959, des verres métalliques amorphes, par le biais de la recherche de nouvelles solutions solides fournit un exemple nouveau, actuellement à l'étude [5].

C'est le groupe d'Ozaka du Professeur S. SEKI, en 1968, [6], qui montre que certains cristaux liquides ou plastiques peuvent, lorsqu'ils sont refroidis suffisamment rapidement, passer dans une phase de type vitreux. Dans ce cas, la transition vers la (les) phase (s) ordonnée (s), ne se produit pas. Ces phases cristallines formant une nouvelle catégorie d'état de la matière condensée, SEKI propose de leur donner respectivement l'appellation de cristaux liquides vitreux et de cristaux vitreux. Cette dénomination, pour le moins paradoxale, par rapport aux verres "ordinaires" amorphes, s'avéra rapidement judicieuse puisque l'état vitreux ainsi défini est conforme aux caractéristiques thermodynamiques mais présente l'énorme avantage d'aboutir au gel d'un seul type de désordre existant dans la phase haute température.

Pour les cristaux liquides, il s'agit donc généralement du désordre de position alors que les orientations moléculaires sont ordonnées.

Le cas inverse, qui nous intéresse, est celui des cristaux à désordre orientationnel dans lesquels les positions des molécules décrivent un réseau tridimensionnel.

A l'état vitreux, les réorientations moléculaires seraient figées et le solide garderait sa nature cristalline moyenne, au sens des radiocristallographes. Le physicien dispose donc d'un système modèle pour l'étude de la transition vitreuse.

Le Cyclohexanol présente une telle phase cristal vitreux; il a été étudié principalement par deux équipes, l'une japonaise (SEKI), l'autre française (SZWARC) [1], [7], [8], [9]. Nous remercions ce groupe français de nous avoir fait profiter de son acquis sur ce sujet.

L'étude thermodynamique de SUGA et SEKI [1], prouve l'existence de cette phase vitreuse appelée phase I surrefroidie car obtenue par trempe de la phase plastique I. Nous la noterons I_g . La transition de la phase I_g à la phase

stable II s'effectue de façon irréversible mais en passant par une phase intermédiaire métastable que nous noterons dans ce chapitre I'.

Ces auteurs admettent que certains degrés de liberté sont impliqués dans les phénomènes de relaxation observés à la transition vitreuse : les orientations de la molécule entière, l'orientation des groupements O - H autour des liaisons C - O, la tautomérisation entre les formes axiale et équatoriale ainsi que le nombre de lacunes.

Des études de diffraction [7], [9] et de diffusion [8] des rayons X montrent que l'ordre à longue portée est effectivement préservé dans la phase vitreuse avec néanmoins un désordre local.

La caractérisation du phénomène cinétique, à l'origine de la transition vitreuse, nécessite de déterminer la nature et la fréquence des mouvements qui subissent un gel et de préciser l'étendue spatiale impliquée dans ce phénomène.

Une telle étude couvre une gamme de fréquences très large (10^{-5} Hz à 10^{11} Hz) et ne peut être effectuée qu'en utilisant les techniques expérimentales appropriées.

Citons les thermocourants de dépolarisation [12] (10^{-7} à 10^{-3} Hz), la relaxation diélectrique (10^{-2} à 10^{10} Hz), l'enthalpimétrie différentielle (DSC: 10^{-3} à 1 Hz), la résonance magnétique nucléaire (10 à 10^{10} Hz), la diffusion incohérente quasi élastique des neutrons (10^9 à 10^{12} Hz), la spectroscopie Raman (10^{12} à 10^{13} Hz), la diffusion des rayons X (10^{-2} à 10^{-5} Hz).

Dans le cas du cyclohexanol, EGUCHI [11] et SZWARC et coll, [10], [13], montrent la persistance de mouvements relativement rapides (10^5 Hz). Ces derniers les attribuent à des réorientations moléculaires de grandes amplitudes. Par analogie avec les verres usuels, ils interprètent les mesures de thermocourants de dépolarisation et de RMN en introduisant deux domaines de fréquences correspondant à une relaxation α (très) lente et à une relaxation β rapide. Ils concluent que "les phénomènes moléculaires qui président aux différentes transitions, vitreuses ou vicrales, sont composites et mettent probablement en jeu un ensemble de modes moléculaires, mais à des échelles d'espace et de temps différentes et à divers degrés de coopérativité".

-- Pour les verres amorphes, une interprétation de la transition vitreuse consiste à supposer qu'à T_g , le volume dans lequel se trouve la molécule n'est pas suffisant pour qu'elle puisse se mouvoir et retrouver une position correspondant à la structure stable. L'étude des réseaux cristallins des cristaux vitreux et des contacts entre molécules doit permettre d'aller plus loin dans cette interprétation.

-- Dans ce type de cristaux vitreux, il est possible d'envisager une étude de l'ordre local par diffusion cohérente des neutrons et des rayons X à partir des résultats obtenus sur l'ordre moyen à longue portée. On pourrait

déterminer si le désordre des orientations moléculaires est aléatoire ou si, au contraire les molécules s'arrangent en domaines de symétrie plus basse que le cristal en phase plastique. Dans ce cas, il sera nécessaire de montrer que ce phénomène est caractéristique de l'état vitreux.

Notre étude du 1 cyanoadamantane présente un intérêt majeur. En effet, cette molécule peut être considérée comme rigide et les mouvements qu'il faudra considérer sont typiquement d'ordre orientationnel (rotation uniaxiale et basculement moléculaire).

Les objectifs de ce travail étaient donc d'apporter une nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de la transition vitreuse. Dans le cas du 1 cyanoadamantane, un certain nombre de paramètres physiques étaient susceptibles a priori de participer à la formation d'un cristal vitreux.

Les paramètres et les questions posées:

--La phase obtenue par trempe est-elle de type vitreux du point de vue de la thermodynamique ?

--Quel est le rôle des caractéristiques intrinsèques de la molécule : volume, forme, symétrie, moment dipolaire ?

--Quels sont les mouvements moléculaires : nature, fréquence? Lesquels interviennent dans la transition vitreuse?

--La phase vitreuse cristalline est-elle une image instantanée de la phase plastique? L'ordre à longue portée est-il conservé?

--Existe-t-il un ordre orientationnel local typique de cette phase vitreuse ?

--Quelles relations y a-t-il entre les structures et la dynamique des mouvements dans les phases désordonnées et la phase stable ordonnée.

Il fallait évaluer l'influence de ces différents paramètres, comparativement à des composés de même type et ne présentant pas de phase vitreuse (ou inaccessible par les méthodes "standards" de trempe). On pouvait alors espérer mieux comprendre cet état particulier de la matière et peut-être prévoir la "vitrification" d'autres composés.

L'ensemble de ce travail a été réalisé, dans le cadre d'un contrat DRET, par toute une équipe du laboratoire de Dynamique des cristaux moléculaires de LILLE I.

Nous tenterons ici de faire la synthèse des résultats obtenus et de dégager les premières conclusions. Le lecteur intéressé par le sujet, trouvera plus de détails dans les articles reportés en annexe de ce chapitre ou encore dans la bibliographie; ils correspondent aux travaux effectués en collaboration ou par nos collègues AMOUREUX, BEE, DESCAMPS, FONTAINE, FOURET, LEFEBVRE, SAUVAJOL. Le contrat DRET n° 83 / 1320 a fait l'objet de rapports qui fournissent les détails de cette étude.

II -- CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES DIFFERENTES PHASES [20], [21], [25; A-XI-1]

L'analyse enthalpique différentielle a été effectuée à l'aide de l'appareil

DSC2 de Perkin Elmer sur des échantillons de poudre (5 à 25 mg). Selon le traitement thermique, on dénombre 4 phases différentes à l'état solide. Deux phases plastiques : stable (I) et métastable (I'), une phase vitreuse (I_g) et une phase stable ordonnée (II). Le diagramme schématique du polymorphisme du 1 CNADM est représenté sur la figure XI - 1.

A) Refroidissement rapide en dessous de 170 K puis réchauffement (partie droite de la figure XI - 1)

La trempe est effectuée de 295 à 110 K en 90 s.

La courbe d'enthalpie au réchauffement à 40 K/' (fig. 2 , A -XI-2), démontre l'existence d'une phase cristal vitreux.

On remarque :

--l'anomalie endothermique caractéristique de la transition vitreuse à $T_g > 170$ K et correspondant au passage de la phase vitreuse I_g à une phase métastable notée I'.

Le saut de capacité calorifique, ΔC_p caractéristique de cette transition a été évalué à 16 ± 1.3 J/mole/K.

La forme du pic et sa hauteur (le cups) dépendent de la température initiale de trempe mais surtout du temps et de la température de recuit en dessous de T_g .

La température T_g a été arbitrairement déterminée par la méthode de la tangente au "pic enthalpique".

Contrairement aux verres usuels, T_g ne dépend que peu des conditions de trempe dès l'instant où celle-ci est suffisamment rapide pour "vitrifier" le produit.

--Un pic exothermique très étalé à partir de 205 K , correspondant à une transition irréversible de la phase I' métastable à la phase ordonnée II. Les mesures effectuées avec des vitesses variant de 1 K/mn à 40 K/mn au réchauffement montrent que cette transition de I' vers II est inévitable. L'étude sur poudre, des propriétés de cette phase métastable par d'autres techniques est donc sérieusement compromise. Notons que le produit utilisé est pur à 99%. Par analogie avec les verres usuels, nous nommerons cette transition "recristallisation".

--Un pic étroit endothermique à $T_t = 280$ K caractéristique de la transition ordre - désordre de la phase II à la phase I . Contrairement au ClADM et au BrADM, l'enthalpie de transition II \rightarrow I est nettement plus faible ($\Delta H_t = 5.5 \pm 0.2$ kJ/mole) que l'enthalpie de fusion ($\Delta H_f = 15$ kJ/mole ± 3). On peut déjà soupçonner que le désordre dynamique dans le CNADM est moins important (rapide) que pour le ClADM dans la phase plastique.

-- La fusion se manifeste à $T_f = 465$ K . On trouve $T_f = 467$ K sous tube scellé.

B) Refroidissement lent et réchauffement

En fonction de la vitesse de refroidissement, seulement une partie de la poudre atteint l'état vitreux. Le taux de matière \int ayant recristallisé dans la phase basse

température varie exponentiellement avec la vitesse de refroidissement exprimée en K/mm. (Figure 4 -A -XI- 2)

$$\zeta = 100 \text{ Exp}(-v/\alpha) \quad \text{avec } \alpha = 27.2 (1.6) \text{ mm/K}$$

Pour vitrifier la poudre de CNADM, il faut donc tremper très rapidement (de l'ordre de 80K/mm). Des études ultérieures sur monocristal ont montré que dans ce cas, des vitesses de 8 à 10 K/mm sont suffisantes.

Lors de la descente lente en température, l'apparition de la transition de la phase I à II peut accuser un retard allant jusqu'à 50K par rapport à la température T_c observée à la remontée marquant le passage de la phase II à I. Dans ce cas la transition a toujours été observée à $T_c = 280$ K. Par exemple, le maintien du produit à 250 K, pendant 30 mn amène seulement 2% de matière dans la phase II, mais 5 mn à 220 K suffisent pour en faire transiter 80%.

C) Conclusion

La phase I_g du CNADM présente toutes les caractéristiques d'une phase vitreuse du point de vue de la thermodynamique. On connaît les conditions thermiques d'obtention de cette phase I_g sur de la poudre.

III) L'ordre moyen à longue portée: Les Structures Cristallines

Toutes les structures ont été déterminées à partir de la Diffraction X .

A) La Phase Plastique I ($T > 280K$) [15] , [16] , [30 , A-XI - 3]

La phase plastique I , stable à température ambiante, est cubique à faces centrées de groupe spatial moyen F_{m3m} . La maille cristalline contient 4 molécules et son paramètre vaut 9.813 Å à $T = 295$ K.

L'affinement de la structure a été effectuée sur la base des 3 modèles discutés au chapitre V.

- Modèle de FRENKEL [15]
- Modèle de densité électronique cylindrique [30]
- Modèle des fonctions adaptées à la symétrie [16]

Ce dernier donne des résultats médiocres et prouve que la molécule est fortement localisée.

L'axe dipolaire est situé en moyenne suivant les 6 directions équivalentes $\langle 001 \rangle$ du réseau cubique.

Le succès des deux autres modèles laisse imparfaitement résolu le problème des positions d'équilibre de la molécule autour de son axe ternaire.

Pour le modèle de FRENKEL , le groupe d'espace est compatible avec $n=4$ ou 8 positions discernables dans un site. Il donne une reliabilité identique dans les 2 cas.

Compte tenu de la symétrie moléculaire, le désordre uniaxial amène $3n$ positions distinctes pour un atome de carbone du groupe adamantyl (rotations ordre $3n$)

La probabilité d'orientation d'un atome autour de l'axe a été écrite au chapitre V. La valeur affinée $\sqrt{L_{//}} = 11^\circ$ caractéristique de la libration de la

molécule autour de l'axe est très grande et mesure surtout l'effet du désordre uniaxial. Pour $n = 4$ et 8 cette probabilité varie très peu en θ . (Chap V)

La molécule "vue" par les rayons X est faiblement localisée dans l'espace et dans le temps autour de son axe.

Tenant compte du fait que les rayons X interagissent avec les électrons [14] - chapitre V], cette probabilité devient pratiquement constante. Le modèle de Frenkel devient alors identique à la description simplifiée par le modèle D. E. C.

Pour ce dernier, l'agitation thermique est décrite par les coefficients $T_{\perp} = T_{11} = T_{22}$, $T_{//} = T_{33}$ et $L_{\perp} = L_{11} = L_{22}$ en considérant une symétrie C_{3v} . La position de la molécule est caractérisée par l'excentrement du centre de masse moléculaire par rapport à l'origine du réseau (tableau XI - 1).

On montre que le centre de masse de l'adamanthyl est très proche de cette origine (-0.06 \AA). Le terme L_{\perp} est faible ($\sqrt{L_{\perp}^0} = 3^{\circ}2$) et ne mesure que les librations pures de la molécule. On peut supposer que les mouvements de basculement, s'ils existent, s'effectuent à des fréquences faibles comparées à celles, mesurées dans le CLADM par exemple.

On discutera du tenseur des translations par comparaison avec la phase vitreuse.

L'analyse de l'encombrement stérique dans cette phase plastique par le biais du calcul des distances interatomiques montre que certaines configurations locales sont interdites. Par contre, la probabilité de trouver des domaines dans lesquels les axes moléculaires sont (anti) parallèles est importante. De plus, on montre que la rotation uniaxiale ne peut être totalement libre et les mouvements entre molécules voisines sont corrélés.

Une expérience récente sur un monocristal à $T = 250 \text{ K}$ (30 K au dessous de T_c) aboutit aux mêmes conclusions. Le cristal n'a pas transité dans la phase II.

B) La phase vitreuse I_g [30; A - XI - 3]

L'étude complète rapportée dans [30] a été effectuée à 110 K après une descente à 7 K/mm jusqu'à 160 K . Compte tenu de ce traitement thermique, nous n'avons constaté aucune différence significative sur les intensités diffractées après un refroidissement (de 160 K à 110 K) immédiat ou après un recuit de 16 heures.

A la lumière des travaux de DESCAMPS [31], [39], sur l'aspect cinétique de ce phénomène, on montrera plus loin que ce résultat est dû aux conditions expérimentales.

L'ordre à longue portée n'est donc pas influencé par le recuit (en tout cas à 10 K de T_g).

90 raies ont été mesurées telles que $F_o \gg 3 \sigma(F_o)$.

Les principales caractéristiques de cette structure en phase vitreuse sont identiques à celles de la phase plastique :

- groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, $a = 9.638 \text{ \AA}$ (9)

Les affinements par le modèle de FRENKEL et de D.E.C. conduisent aux mêmes positions d'équilibre que dans la phase plastique. Les résultats sont consignés dans

le tableau XI - 1. Malgré le nombre plus important de facteurs de structures introduits dans les affinements, on retrouve le même problème de la localisation de la molécule autour de son axe. Celle-ci peut probablement occuper un ensemble important de positions d'équilibre.

La variation du paramètre de la maille est monotone et présente deux parties linéaires (figure 2; A - XI - 3).

De 300 K à 170 K (T_g), $\alpha_a = 1.10 \times 10^{-4} K^{-1}$, de 170 K à 150 K, $\alpha_a = 1.08 \times 10^{-4} K^{-1}$ et de 150 K à 110 K, $\alpha_a = 0.82 \times 10^{-4} K^{-1}$.

Ces valeurs des coefficients de dilatation linéaire sont comprises entre celles des structures ordonnées et celles qui présentent un désordre d'orientation rapide.

Le volume ne subit pas de discontinuité à T_g confirmant la transition du second ordre.

La mesure des intensités diffractées des plans (400) et (311) montre qu'à partir de 160 K, celles-ci diminuent fortement; cette décroissance pourrait être significative de la réactivation du mouvement de basculement.

Le centre de masse de l'adamantyl est encore très proche de l'origine du réseau (-0.11 \AA).

Pour l'analyse de l'agitation thermique, il était nécessaire de disposer des résultats pour une autre température et nous avons affiné une structure à 154 K après trempe rapide à 110 K et remontée lente à 154 K.

L'ensemble des résultats (tableau XI - 1) amène aux conclusions suivantes:

Le terme L_{11} ($= L_{\perp}$) est toujours faible et mesure des librations pures. Le rapport deux, entre les valeurs obtenues dans les phases I et I_g n'est pas directement significatif du changement de la dynamique du mouvement de basculement de la molécule.

La variation des amplitudes quadratiques de translations nécessite par contre une analyse plus détaillée (figure XI - 2). Les mouvements de translation sont toujours quasiment isotropes. Soit $\langle U_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \text{Trace}(\tilde{T})$.

L'extrapolation à 0 K des deux valeurs trouvées dans la phase plastique, tend pratiquement vers 0 ($\langle U_i^2 \rangle = 2.356 \times 10^{-4} T - 0.0084 \text{ \AA}^2$). Les valeurs obtenues dans la phase vitreuse sont beaucoup plus importantes que les valeurs calculées par l'extrapolation. On trouve une différence $\Delta \langle U_i^2 \rangle = \langle U_i^2 \rangle - \langle U_i^2 \rangle_{\text{extrapolée}}$ importante, égale à 0.0232 \AA^2 , 0.0147 \AA^2 et 0.0113 \AA^2 à 0 K, 110 K, et 154 K.

Ces différences sont certainement significatives du désordre statique de la molécule le long de l'axe 4 cristallin. L'interprétation en terme de distribution gaussienne des centres de masse conduit à des largeurs importantes: 0.358 \AA à 0 K, 0.286 \AA à 110 K, et 0.250 \AA à 154 K, qui devraient amener de fortes distorsions locales du réseau.

L'étude des contacts de VAN DER WAALS, montre que dans cette phase vitreuse, un arrangement antiferroélectrique des molécules a une forte probabilité. Dans ce cas, la rotation uniaxiale est fortement empêchée et ne peut s'effectuer qu'avec de fortes corrélations entre molécules voisines. Les mouvements seraient alors

engrenés et les temps de relaxation fortement distribués. On peut donc supposer un phénomène collectif associé à cette rotation uniaxiale correspondant à la relaxation β observée dans l'état vitreux.

C) La phase ordonnée II, basse température [25 ; A -XI - 2]

Le cristal étudié à 138 K et 240 K, a été fabriqué directement dans la phase II (à 250 K), puisqu'un cristal, en phase plastique, refroidi lentement, casse en micro domaines à la transition.

Le réseau cristallin est monoclinique de groupe d'espace $C_{2/m}$ et contient 4 molécules par maille.

On trouvera l'ensemble des résultats en annexe A - XI - 2.

La qualité des affinements par atomes indépendants ou par groupe montre que dans cette structure, la molécule peut être considérée comme rigide. L'agitation thermique est faible et correspond à une molécule engagée dans un cristal "classique" ordonné. Les coefficients des tenseurs \tilde{T} et \tilde{L} sont proportionnels à la température. Contrairement à la phase vitreuse, il n'existe donc pas, dans la phase II, de désordre statique des molécules.

Dans un site, la molécule n'occupe qu'une position discernable. En conséquence, le seul mouvement moléculaire envisageable est une rotation d'ordre 3 autour de l'axe C_3 .

Cette rotation uniaxiale est fortement empêchée stériquement et on peut s'attendre à un mécanisme lent, correspondant à une faible probabilité de sauts.

Contrairement aux structures des phases basse température de ClADM et BrADM, un plan moléculaire est confondu avec le plan cristallographique (010). De plus, les orientations des dipôles conduisent à un ordre antiferroélectrique (voir : figure 7, A -XI - 2).

La structure est décrite à partir de deux plans parallèles de molécules ($y=0, y=1/2$). Dans chacun d'eux, le motif est constitué de deux molécules dont les axes, antiparallèles, sont dans le plan.

La position particulière du centre de masse moléculaire ($1/4, 0, 1/4$) permet de former un réseau pseudo cubique faces centrées dont la déformation par rapport au réseau cfc de la phase plastique, diminue lorsque l'on s'approche de la transition à T_t . Dans ce réseau pseudo-cubique, les axes dipolaires sont (anti) parallèles à une seule direction correspondant à un axe 3. Le passage de l'axe dipolaire d'une direction $\langle 001 \rangle$ dans la phase I à une direction $\langle 111 \rangle$ dans cette phase II doit amener une distorsion locale si importante que le cristal s'organise en microdomaines à la transition.

A partir de la théorie de LANDAU et grâce aux relations de groupe à sous groupe ($F_{m3m} \longleftrightarrow C_{2/m}$), ZIELINSKI [32], a pu analyser cette transition. Il confirme son caractère fortement du 1^{er} ordre et montre que parmi les 48 domaines différents

en phase II, certains ne peuvent coexister; là est l'origine des dommages observés expérimentalement.

La variation du volume de la maille dans les 3 phases étudiées (I, II, et I_g) a été tracée sur la figure 10 (A -XI- 2). On remarquera que les courbes linéaires, représentatives en phase II et I_g , sont pratiquement parallèles et que l'écart entre les deux volumes est relativement faible: $\Delta V = 5 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V = 5.5 \times 10^{-3}$) malgré le désordre observé dans la phase I_g .

D) Conclusions

L'ordre moyen à longue portée est identique dans les phases I et I_g . La phase vitreuse I_g est donc au niveau macroscopique, une image de la phase plastique qui ne semble pas affectée significativement par les traitements thermiques du type vitesse de trempe ou temps de recuit.

Une étude cinétique de l'ordre local devrait permettre d'aborder le problème de l'évolution de cette image au niveau microscopique.

-- Les mouvements moléculaires dans ces phases cubiques peuvent être de deux types:

* Une rotation uniaxiale ralentie dans la phase vitreuse par les effets d'encombrement stérique et incluant un nombre important de positions d'équilibre.

* Un mouvement de basculement moléculaire sur les axes 4 du réseau. Les distortions, locales du réseau nécessaires à ce mouvement, entraînent qu'il soit relativement lent dans la phase plastique (par rapport au ClADM par exemple) et très lent dans la phase vitreuse, voire même totalement gelé. On pourrait alors le rattacher à la relaxation α des verres "ordinaires".

L'arrangement des molécules dans la phase II stable, est, du point de vue des centres de masse, similaire à celui des phases cubiques mais très différent quant à l'orientation des molécules.

IV -- L'ORDRE LOCAL DANS LES PHASES CUBIQUES [26], [27], [28], [29], [31], [33] [34], [37], [39]

Nous dégagerons ici les aspects essentiels des études effectuées par DESCAMPS et coll (diffusion des rayons X) et par J. LEFEBVRE, J.L. SAUVAJOL et coll (diffusion neutronique cohérente).

Les objectifs de ces travaux :

-- La transition vitreuse implique-t-elle une modification structurale qui, compte tenu des résultats précédents ne s'opèrerait pas à longue portée.

-- L'ordre local évolue-t-il spontanément et en fonction de quels paramètres (par ex: thermiques). Si oui, cette évolution devrait être considérée comme une "signature" de l'état hors d'équilibre de cette phase vitreuse.

A) Ordre antiferroélectrique dans un réseau quadratique

La diffusion des rayons X et des neutrons (cohérente), résulte des effets combinés de l'agitation thermique, du désordre moléculaire et des corrélations locales

entre les molécules dans les phases désordonnées.

En phase plastique, l'analyse de la diffusion localisée sur les axes d'ordre 4 (4.7, 0, 0 et 6.2, 0, 0), montre l'existence de corrélations d'origine stérique entre molécules premières et secondes voisines, concernant principalement les orientations des axes dipolaires. Cette étude corrobore les résultats structuraux et ceux de la relaxation diélectrique [22] qui montrent qu'un arrangement local antiparallèle est probable.

Dans la phase vitreuse, l'intensité des rayons X diffusés a été mesurée lors de balayages fins de l'espace réciproque. La figure de diffusion présente l'aspect observé en phase plastique ainsi que des pics localisés (d'intensités faibles par rapport à la diffraction, mais significatives) en dehors des nœuds de BRAGG du réseau cfc et aux points X.

Notons que lors de notre étude de diffraction, nous avons également observé, en phase plastique, de tels pics d'intensités très faibles et non significatives, montrant un ordre antiferroélectrique très localisé.

Par contre dans la phase vitreuse, l'intensité et la largeur des pics interdits varient notablement avec la vitesse de trempe ainsi qu'avec le temps et la température de recuit en dessous de T_g .

La diffusion neutronique confirme ce résultat et montre l'origine élastique de cette diffusion.

L'interprétation de ces taches de diffusion conduit à la mise en évidence d'un ordre local antiparallèle dans trois familles de domaines d'axes 4 parallèles aux axes 4 du réseau cubique moyen.

L'étude de la cinétique du phénomène montre que la mise en ordre des dipôles est extrêmement lente (quelques dizaines d'heures) et limitée en volume.

L'ordre local résulterait de la nucléation de micro-domaines de molécules ordonnées plongées dans une matrice de molécules désordonnées du point de vue de leurs orientations [29], [31]. Ces domaines, de symétrie quadratique, n'occuperaient que 10% environ du volume total du cristal. Les Clusters sont limités à une région de 40 Å de diamètre.

Le passage de la phase I_g à II par l'intermédiaire de la phase métastable I' est, du point de vue des orientations moléculaires, de même type que celui de la phase I à II. En effet, la mise en ordre local des dipôles dans la phase vitreuse n'annonce pas l'orientation selon un axe 3 du réseau pseudocubique de la phase stable II.

Il semble évident que l'existence de tels domaines quadratiques amène des distorsions du réseau importantes ; nous les avons interprétées en terme de désordre statique dans l'étude structurale.

B) Ordre antiferroélectrique dans un réseau orthorhombique

Dans le but d'évaluer les déformations locales, rappelons que la structure de la phase haute température, non plastique, de l'IADM est, du point de vue de l'orientation des dipôles, de même type que celle des domaines dans la phase I_g du CNADM.

Ces deux molécules sont de forme similaire, et le volume de la molécule d'IADM est plus important que celui de CNADM ($V_{IADM}/V_{CNADM} = 1.10$). L'influence d'un désordre de rotation uniaxiale devrait être négligeable dans l'évaluation du paramètre cristallin parallèle aux axes dipolaires.

* Si de plus, on suppose que les interactions moléculaires sont peu différentes, la valeur du paramètre c_e de l'IADM extrapolée à 170 K doit fournir une bonne approximation de la distorsion maximale du réseau. On trouve 8.83 Å, que l'on doit comparer au paramètre, a , de la phase cubique gelée (9.685 Å), soit une différence très importante (0.85 Å) et donc une forte contraction ($c_e/a = 0.912$). On ne peut exclure l'hypothèse que les domaines antiferroélectriques aient la symétrie orthorhombique de l'IADM. L'étude des mélanges de l-CNADM et l-IADM pourrait permettre d'aller plus loin dans ce domaine.

* Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des calculs d'énergie de réseau. CAUCHETEUX [33] montre que, dans un réseau cubique, l'énergie de réseau est minimum pour un arrangement antiferroélectrique des molécules.

En vue d'une comparaison, nous avons utilisé le même type de procédure de calcul. Celle-ci tient compte uniquement des interactions intermoléculaires de VAN DER WAALS en négligeant les interactions dipolaires.

Le potentiel d'interaction, $V(r)$, atome-atome de BUCKINGHAM introduit dans ces calculs ne dépend que de la distance r entre les atomes et est écrit sous une forme classique

$$V(r) = - \frac{A}{r^6} + B \exp(-Cr)$$

Les coefficients A, B, C dépendent de la paire d'atomes considérés. Nous avons utilisé les valeurs données par HIRSHFELD et MIRSKY [48]

	A (kCal.Mol ⁻¹ Å ⁶)	B (kCal.Mol ⁻¹)	C (Å ⁻¹)	
: C — C :	421.29	71770.0	3.68	:
: C — H :	118.18	18660.0	3.94	:
: C — N :	331.82	55260.0	3.74	:
: N — N :	259.33	42110.0	3.78	:
: N — H :	86.64	14540.0	4.03	:
: H — H :	28.94	5020.0	4.29	:

L'énergie E d'interaction d'une molécule origine (notée 0), comportant 27 atomes, entourée par 18 proches voisines est calculée par :

$$E = \sum_{k=1}^{18} \sum_{i=1}^{27} \sum_{j=1}^{27} V (r_{ij}^{ok})$$

où r_{ij}^{ok} est la distance de l'atome i de la molécule o à l'atome j de la molécule k .

* Dans notre calcul, les molécules de 1 CNADM sont positionnées et orientées comme celles de 1 IADM dans son réseau orthorhombique pour lequel l'ordre dipolaire est antiferroélectrique parallèlement à \vec{c} . On ne considère qu'une position d'équilibre pour chacune des molécules.

Cette position se déduit de celle de la molécule origine (choisie dans l'orientation XOZ) par les opérations de symétrie du groupe spatial P_{mmn} .

Pour minimiser l'énergie E , les 18 molécules proches voisines sont translatées par pas de 0.10 Å, parallèlement aux axes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} du réseau orthorhombique de telle sorte que sa symétrie soit respectée. On trouve une valeur minimum $E_{\text{min}} = - 30.4$ kcal/mole pour les paramètres $a = 8.05$ (10) Å, $b = 6.40$ (10) Å, et $c = 9.00$ (10) Å. On notera que le paramètre c déduit de ce calcul d'énergie est significativement plus grand que la valeur obtenue par extrapolation à 170 K ($a_c = 8.83$ Å). Le volume de cette maille contenant deux molécules, $V = 463.7$ (18.2) Å³, correspond à un paramètre de maille cubique ($Z = 4$), $a_c = 9.75$ (13) Å.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de CAUCHETEUX, obtenus par la même procédure [33] ($a_c = 9.70$ Å et $E_{\text{min}} = - 29.8$ kcal/mole). Ils prouvent que l'hypothèse d'un arrangement antiferroélectrique des molécules dans un réseau orthorhombique du même type que celui de la phase I (semi ordonnée) de l'IADM ne peut être écartée.

* Avec les hypothèses mentionnées plus haut, et en considérant un réseau quadratique dans lequel l'ordre est antiferroélectrique et les dipôles (anti)parallèles à \vec{c} , on trouve un minimum d'énergie pour $a = b = 7.15$ (10) Å, $c = 9.35$ (10) Å et $E_{\text{min}} = - 27.5$ kcal/mole. Dans ce cas, la structure serait moins compacte: $V = 478$ Å³ \Rightarrow $a_c = 9.85$ Å.

Remarque: Le calcul d'énergie dont nous venons d'exposer les résultats, est très simplifié du fait des approximations utilisées. Il n'a donc que le mérite de comparaison dont nous nous sommes servi. Une étude plus quantitative devra introduire les interactions électrostatiques (en particulier dipolaires) dont la contribution à l'énergie de réseau est certainement loin d'être négligeable. Dans le cas de molécules plus "petites", C_2H_2 , CO_2 et C_2N_2 , HIRSHFELD et MIRSKY [48] montrent que le terme d'interaction électrostatique est supérieur à celle de VAN DER WAALS.

Il faudra de plus tenir compte du désordre uniaxial.

C) Cinétique de mise en ordre

L'aspect cinétique de la mise en ordre a été étudié par DESCAMPS et CAUCHETEUX [31] [32] [39] par diffraction et diffusion des rayons X. Les expériences effectuées près et au dessus de T_g montrent :

× Une relaxation volumique observée par le déplacement des raies de BRAGG (vers les Q grands). Dans certaines conditions de trempe et de recuit, on observe une diminution de l'intensité et un élargissement de ces raies. Ces effets proviennent des fluctuations des espaces intermoléculaires induites par les distorsions du réseau. Celles ci ne sont pas distribuées uniformément dans la matrice.

× Un phénomène de réversion du spectre de rayons X vers 180K, celui ci redevenant identique à celui observé juste après la trempe. On retrouve donc alors l'état désordonné initial avec un haut degré d'homogénéité. Les Clusters formés lors du recuit en dessous de T_g deviendraient instables au réchauffement et se "dissoudraient". ROLLAND et SAUVAJOL [34] observent le même type de phénomène sur le spectre RAMAN basse fréquence qui reprend, temporairement, après réchauffement, l'aspect de la phase plastique. Du point de vue de la dynamique moléculaire, il s'agirait de l'activation du mouvement lent de basculement observé dans la phase métastable en relaxation diélectrique [24].

La formation de clusters antiferroélectriques en dessous de T_g , prouvée par leur destruction au réchauffement, serait donc le mécanisme microscopique de relaxation caractéristique de la transition vitreuse.

Le passage irréversible dans la phase II ordonnée interdit une étude plus détaillée de ces phénomènes.

L'analyse des propriétés thermodynamiques des mélanges 1 CNADM et 1 ClADM montre que pour certains d'entr'eux, la "recristallisation" ne se produit pas (ou peu) au réchauffement.

Une étude de l'ordre local dans les 3 phases cubiques est alors parfaitement réalisable.

V -- LA DYNAMIQUE DES MOLECULES DANS CNADM

A) Excitations thermiques

Les études en diffusion RAMAN et cohérente des neutrons [17], [27], [28], [34], amènent les conclusions suivantes :

--L'analyse des mouvements moléculaires de translations (phonons) par les courbes de dispersion montre que les modes acoustiques présentent, dans la phase vitreuse, un durcissement normal compte tenu de la température.

--L'existence de mouvements de librations (librons) dans les phases cubiques est mise en évidence par une bande inélastique large non dispersive. Cette bande est caractéristique de la distribution des fréquences de libration de l'axe moléculaire dans les différents environnements locaux.

--Dans la phase vitreuse, il apparait en plus, une bande étroite fortement dispersive, toujours significative des librations de l'axe $C - C \equiv N$. Ce mode serait caractéristique d'une libration collective dans les domaines "ordonnés" antiferro-électriques.

L'ensemble de ces résultats corrobore donc la description de la phase vitreuse en terme de clusters où les molécules sont arrangées de façon antiparallèle, plongés dans une matrice gelée et désordonnée du point de vue des orientations

Le changement de profil du spectre basse fréquence RAMAN, au voisinage de T_g , est conforme à la "dissolution" des domaines confirmée par les études de diffusion et diffraction des rayons X.

B) Les mouvements moléculaires

1) Le mouvement de basculement : son gel dans la phase vitreuse.

La dynamique des mouvements de réorientation dans les phases I, I', I_g a été précisée à l'aide des trois techniques dont nous avons rappelé les principes fondamentaux aux chapitres VI et VII

a) IQNS

Les quinze hydrogènes de la molécule de 1 CNADM diffusent pratiquement essentiellement de façon incohérente. L'IQNS se pose donc comme une technique privilégiée pour la caractérisation des mouvements moléculaires. L'extraction des EISF à partir des spectres observés à plusieurs températures (jusqu'à 423 K), montre que le mouvement de basculement n'est pas observable. Il est, en effet, trop lent pour produire un élargissement quasi élastique significatif, compte tenu des résolutions expérimentales. Les temps de relaxation associés à ce mouvement sont donc au moins supérieurs à 10^{-8} s.

b) Relaxation diélectrique

La molécule de CNADM, grâce à son important moment dipolaire se prête bien à des études de relaxation diélectrique et dans un domaine très large de fréquences (30 mHz à 1 GHz) .

L'analyse de la permittivité complexe $\epsilon''(\omega)$ dans les différentes phases amène les conclusions suivantes ([22] et [24], A -XI-4).

--Dans les phases II ordonnée et I_g vitreuse, le mouvement de basculement est gelé. La fréquence de ce mouvement serait inférieure à 10^{-5} Hz.

--Dans les phases I et I', la fréquence critique f_c (calculée au maximum de ϵ'') varie selon la loi phénoménologique de VOGEL - FÜLCHER et TAMMAN :

$$f_c = 6.02 \times 10^{10} \exp(-2176 (T-107)) \text{ (Hz) pour } T_g < T < 400 \text{ K}$$

Les mesures de thermocourants de dépolérisation [13] près de T_g sont en bon accord avec ce résultat.

* A T_g , f_c vaut 6×10^{-5} Hz et cette valeur limite pourrait être prise comme référence pour prévoir l'existence d'une phase vitreuse dans d'autres composés à désordre orientationnel.

Entre 220 K et 400 K, f_c suit pratiquement une loi d'ARRHENIUS

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

L'énergie d'activation correspondant à ce mouvement est donc très importante et marque l'empêchement stérique au basculement des groupements C - C \equiv N entre molécules premières et secondes voisines.

Le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ est proche d'un demi cercle excentré. Il est bien décrit par une distribution de COLE et COLE. La largeur de cette distribution, faible à 300 K, augmente à plus basse température.

Le temps de résidence τ_{c3} du dipole dans une orientation d'équilibre a été calculé dans l'hypothèse de sauts sur des directions $\langle 100 \rangle$ proches voisines. A $T > 220$ K, et selon l'hypothèse du champ interne choisi, on trouve :

$$\tau_{c3} = 5.06 \times 10^{-16} \exp(6267 / T) \text{ (s)} \quad (\text{FATUZZO et MASON})$$

$$\tau_{c3} = 6.69 \times 10^{-16} \exp(6267 / T) \text{ (s)} \quad (\text{COLE et GLARUM})$$

Pour les autres composés de la série des adamantanes substitués on connaît les coefficients de ces lois d'ARRHENIUS (Tableau XI -2) mais pas ceux correspondant à la loi de VOGEL-FÜLCHER-TAMMANN près de T_g .

* Nous avons tenté d'évaluer les températures T_g de transitions vitreuses hypothétiques pour ADM, FADM, ClADM et BrADM, à partir du temps de résidence τ_{c3} à 170K du CNADM en le reportant dans les lois d'ARRHENIUS. On trouve :

$$\tau_{c3} = 5 \text{ s (CNADM)}$$

Ces températures calculées sont généralement relativement basses et difficilement accessibles pour une trempe rapide. Seul le cas du BrADM semble favorable, mais des études sur monocristal seront délicates car la cristallisation dans la phase plastique doit être effectuée à $T > 311$ K. (Tableau XI - 2).

Dans un travail récent [45], [46], SZWARC énonce une deuxième condition à la formation d'un cristal vitreux lorsque le mouvement de réorientation se ralentit jusqu'à 10^{-3} à 10^{-5} Hz. Il serait également nécessaire que la phase à désordre orientationnel présente un écart à la symétrie, qui entrainerait la discernabilité entre les différentes positions moléculaires d'équilibre. Ce désordre potentiel rendrait possible la mise hors d'équilibre du système.

SZWARC propose un modèle simple d'un système à deux niveaux qui reproduit qualitativement les évolutions thermiques spontanées au voisinage de T_g , les variations de $C_p(T)$, et permet d'évaluer l'écart à la symétrie. Compte tenu du désordre dynamique dans les phases plastiques, du faible nombre de données et des modèles très approchés utilisables, il nous paraît impossible de déterminer cet écart à la symétrie par l'étude structurale.

Pourtant, ANDRE et coll [47], utilisant nos données de diffraction, montrent que cet écart à la symétrie pour le CNADM, serait dû à la distribution non uniforme des axes dipolaires autour des axes 4 cristallins.

* Le facteur de corrélation de KIRKWOOD , g , est toujours très inférieur à 1 (0.30 à 260K) . Dans toute la phase plastique , l'ordre local dipolaire est donc très antiparallèle , et surtout près de la phase I_g .

Pour compléter ce résultat , il faudrait pouvoir préciser à quelle échelle microscopique cet ordre s'établit pour le comparer à celui trouvé dans la phase I_g . On sait que cette mesure est rendue très délicate , voir impossible, par le passage dans la phase II.

c) R M N . [14] , [25: A - XI - 2] , [40] , [41] .

Les temps de relaxation spin-réseau (T_{1z} et $T_{1\rho}$) ont été mesurés pour le proton dans toutes les phases solides du 1 CNADM. Les expériences ont été effectuées pour toute une large gamme de fréquences de résonance de ^1H (30,60,100,200 et 400 MHz) pour le T_{1z} et avec un champ de blocage de 5,10 et 20 Gauss pour le $T_{1\rho}$.

Dans les phases plastique I et métastable I' , l'analyse du T_{1z} confirme l'existence du mouvement de basculement et met en évidence une rotation uniaxiale. En effet, les fréquences de ces deux mouvements sont très éloignées à une température donnée et influencent donc le T_{1z} à des températures différentes.

Le temps de relaxation τ_{c3} a été affiné à partir des mêmes hypothèses que celles utilisées en relaxation diélectrique.

$$\tau_{c3} = 3.4 (1.9) 10^{-15} \exp (5470/T) \text{ (s)}$$

Cette loi est en bon accord avec celle déduite de la relaxation diélectrique.

Le basculement moléculaire a été confirmé par l'analyse du $T_{1\rho}$ qui met également en évidence un mouvement très lent de self diffusion seulement visible près de la fusion, avec un temps caractéristique τ_D égal à 24 ms à 420K.

2) Le mouvement de rotation uniaxiale.

a) I Q N S

La première expérience montrant clairement le mouvement de rotation uniaxiale a été effectuée en IQNS sur le spectromètre IN5 de l'ILL [42] , avec une longueur d'onde de 8 Å et une résolution relativement étroite : $57 \mu\text{ev}$ ($9 \cdot 10^9$ Hz). Dans la gamme de température comprise entre 280 et 420K , l'élargissement quasi-élastique des spectres enregistrés jusqu'à $Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ permet d'extraire un EISF expérimental très proche de celui calculé pour un modèle de rotation diffusionnelle ou de FRENKEL d'ordre 6 ou 12. Seules les valeurs aux plus grandes valeurs de Q diffèrent légèrement de ces modèles.

Le choix de l'affinement par un modèle de rotation d'ordre 12 est tout à fait correct compte tenu des résultats structuraux. Le temps de résidence τ_{m12} correspondant suit une loi d'ARRHENIUS :

$$\tau_{m12} = 5.62 (2) \cdot 10^{-14} \exp (1000 / T) \text{ (s)}$$

Ce mouvement est très rapide et peu gêné si l'on considère l'énergie d'ac-

tivation correspondante.

Des expériences plus récentes ont été réalisées dans les phases I et I_g sur les instruments IN6 et IN10 avec des longueurs d'onde incidentes plus faibles et des résolutions instrumentales différentes [35 : A-XI-5], [36: A - XI - 6].

Dans la phase vitreuse, les mesures sur IN10 avec les résolutions 1 μ ev et 0.42 μ ev ($\lambda = 6.28 \text{ \AA}$) montrent un élargissement quasi élastique interprétable par une rotation uniaxiale. L'EISF expérimental est néanmoins toujours supérieur à celui calculé à l'aide du modèle d'ordre 12 (ou 6) qui semble le mieux adapté compte tenu des études structurales. On suppose de plus que le processus de rotation est décrit par un temps de résidence unique.

Par rapport à ce modèle, les spectres observés comportent toujours une contribution élastique beaucoup trop importante. Pour en tenir compte, des essais d'affinements ont été tentés, sans succès, avec les modèles d'ordre 3 et 4. En effet les anomalies de diffusion élastique sont partiellement résolues mais ces modèles sont incapables de reproduire correctement la forme de la diffusion quasiélastique. L'analyse de la fonction de diffusion intermédiaire, $I(Q,t)$, pour différentes valeurs de Q montre que aucun de ces modèles à temps de résidence unique ne peut rendre compte des phénomènes observés.

$$I(Q,t) = 1 / 2\pi \int S(Q,\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

L'affinement des spectres observés sur la base du modèle d'ordre 12 en permettant à la contribution élastique de varier (terme A_0 augmente) par rapport au modèle, donne des résultats assez corrects et une valeur approchée du temps de résidence : $\tau_{m12} = 6.10^{-10}$ s à 159 K.

L'ensemble des résultats obtenus sur cette phase vitreuse (structure, ordre local, cinétique, etc) permet de donner une interprétation des anomalies observées. En effet, la dynamique de rotation moléculaire est fortement influencée par l'environnement local et donc par les corrélations entre molécules voisines. Le modèle à temps de résidence unique est donc en défaut et il est nécessaire de tenir compte d'une distribution des temps de relaxation dont la largeur serait caractéristique des effets cités ci dessus.

Les conséquences de cette distribution sur la diffusion quasi élastique dépendent de la résolution de l'appareil. Nulles pour l'appareil "idéal" de résolution "DIRACienne", elles peuvent être très importantes pour des résolutions plus larges que les fonctions LORENTZIENNES reliées aux temps de corrélation de la distribution. En particulier, la contribution des mouvements à long temps de corrélation ne contribuent plus à la partie quasi élastique mais renforcent la partie élastique.

Une simulation de ce phénomène a été effectuée en introduisant une distribution proposée par FUOSS-KIRKWOOD [A - XI - 5]. La convolution de la fonction de diffusion distribuée, par une résolution de type GAUSSienne (Instrument IN6),

amène les conclusions suivantes:

La forme des spectres varie fortement avec la largeur de la distribution. Plus la largeur de la distribution est importante, plus la partie élastique est renforcée.

L'affinement d'un spectre distribué sur un modèle à temps unique dans lequel la partie élastique est fixée conduit à une surestimation du temps de corrélation.

Par contre, l'affinement permettant à la partie élastique de varier, conduit à une bonne valeur approchée de ce temps, lorsque le temps de corrélation moyen τ_1 est suffisamment faible.

Cette dernière condition dépend de la résolution de l'appareil et peut s'écrire :

$$\Delta\omega_1 = 2 / \tau_1 > 3 \Delta\omega_g$$

où $\Delta\omega_1$ est la largeur de la fonction lorentzienne la plus étroite de la diffusion quasi élastique pour un phénomène non distribué et $\Delta\omega_g$, la largeur (FWHM) de la résolution gaussienne instrumentale.

Dans la phase plastique, un ensemble de mesures complémentaire a été effectué, à 300 K et 353 K sur le spectromètre IN 6 pour différentes longueurs d'onde et résolutions [36, A - XI - 6]: $\lambda = 5.1 \text{ \AA}$, 5.9 \AA et $\Delta\omega = 50, 80, 120 \mu\text{eV}$. Les spectres ont été enregistrés jusqu'aux grandes valeurs de $|\vec{Q}|$ ($|\vec{Q}| \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$)

Les EISF expérimentaux sont toujours supérieurs à ceux du modèle $N = 12$ et augmentent avec la résolution.

Cette étude montre clairement que, même dans la phase plastique, les mouvements de rotation uniaxiale d'ordre 12 sont distribués.

Ce résultat confirme l'étude structurale qui prévoyait un empêchement stérique non négligeable amenant des corrélations entre les molécules voisines et donc une rotation uniaxiale empêchée.

Compte tenu de l'augmentation de cette gêne stérique dans la phase vitreuse, la largeur de la distribution dans la phase plastique est certainement beaucoup moins importante que dans la phase I_g .

b) RMN

Dans les phases I et I', l'affinement des mesures de T_{12} sur un modèle de rotation d'ordre 12, avec les mêmes hypothèses que pour l'IQNS, conduit à des temps de résidence en bon accord :

$$\tau_{m12} = 3.9 (6) \times 10^{-15} \exp(1206 / T)$$

Dans la phase vitreuse, la courbe $\log(T_{12}) = f(10^3 / T)$ n'est pas symétrique à la courbe des hautes températures. Cette anomalie est caractéristique du phénomène de distribution des temps de résidence. Les effets d'une distribution sur T_{12} ont été clairement montrés par simulation [41].

De plus, la vitesse de cette rotation uniaxiale ne semble pas subir de discontinuité entre les phases I' et I_g à T_g .

Dans la phase ordonnée II, l'analyse de la structure restreignait une éventuelle rotation uniaxiale à l'ordre 3. La RMN confirme ce mouvement. Celui-ci est très lent.

$$\tau_{m3} = 1.6 \times 10^{-15} \exp(4960 / T) \quad (s)$$

A 250 K, la fréquence de cette rotation est pratiquement 10^6 fois plus faible que la rotation d'ordre 12 dans la phase I'.

3) Conclusions

A la lumière des résultats structuraux, il a été possible d'analyser les mouvements moléculaires dans les phases solides du ICNADM, à partir des mesures de relaxation diélectrique, d'IQNS et de RMN. L'ensemble des résultats obtenus est cohérent et prouve l'existence de 2 types de réorientations. Le basculement moléculaire est toujours lent et se bloque dans la phase II mais également dans la phase vitreuse I_g . Par contre, le mouvement de rotation uniaxiale est rapide dans les phases cubiques et ne subit pas de discontinuité notable à T_g .

La distribution des temps de résidence a été mise en évidence par la RMN et l'IQNS dans la phase vitreuse. Ce phénomène a été également observé dans la phase plastique par IQNS.

Dans la phase ordonnée, le mouvement de rotation d'ordre 3 est très lent. Rappelons que les volumes des phases II et I_g , par exemple, sont très peu différents ($\Delta V \simeq 5 \text{ \AA}^3$) et que la contraction du réseau est donc très faible (5.5×10^{-3}). Des considérations liées à l'encombrement stérique ne suffisent donc certainement pas pour expliquer ces différences dans la dynamique moléculaire. On devra rechercher d'autres origines pour les expliquer plus précisément.

VI -- LA PHASE VITREUSE AUX TRES BASSES TEMPERATURES

Aux très basses températures, les verres usuels présentent des comportements anormaux par rapport aux cristaux parfaits. La capacité calorifique C_p varie en T, au lieu de T^3 , et la conductivité thermique, en T^2 , au lieu de T^3 .

Les mesures de calorimétrie (en collaboration avec BONJOUR (CENG, Grenoble)) et de diffusion BRILLOUIN (VACHER et coll., Montpellier, [43], [44]), sont difficiles car les phénomènes à observer se situent en dessous de 2 K.

Les premiers résultats montrent une similitude du comportement du ICNADM avec celui des verres.

VII -- CONCLUSIONS GENERALES

Les caractéristiques thermodynamiques, l'ordre à longue portée, l'ordre local, la cinétique de mise en ordre et les mouvements moléculaires ont été étudiés dans toutes les phases solides du ICNADM.

La phase "trempeée" a toutes les caractéristiques d'une phase vitreuse mais

présente l'avantage de rester cristalline. Le fait que la molécule soit rigide a ajouté un intérêt supplémentaire à cette étude.

L'étude thermodynamique en DSC a permis de mettre en évidence la phase vitreuse et de fixer les températures de transition.

L'étude structurale confirme que la phase vitreuse est une image du cristal plastique dans laquelle on met en évidence un désordre statique important.

Les deux mouvements moléculaires (en dehors de la self diffusion à haute température) ont des comportements très différents. Le basculement est lent (contrairement aux autres dérivés d'ADM) dans les phases I et I'. Le passage dans la phase I_g, conduit au gel de cette réorientation.

Le mouvement de rotation uniaxial subsiste dans toutes les phases (quoique fortement ralenti dans la phase ordonnée). Les temps de résidence associés à ce mouvement sont distribués.

L'image du cristal plastique, figée à basse température, évolue dans le temps en fonction des traitements thermiques.

Dans certaines conditions (recuit et température), les molécules s'arrangent de manière antiparallèle le long d'un axe (pseudo)quaternaire en domaines de tailles relativement faibles, plongés dans une matrice désordonnée. A des températures légèrement supérieures à T_g, un phénomène de réversion conduit à la perte des domaines et donc de la mise en ordre. On retrouve alors l'image initiale. Cet effet constituerait l'une des signatures de la transition vitreuse.

Pour aller plus loin dans ce domaine, et pour mieux caractériser la phase métastable I', il faudrait pouvoir éviter la recristallisation.

De plus, on ne connaît pas l'influence, sur l'état vitreux, des paramètres liés à la molécule de 1CNADM : moment dipolaire, forme et volume.

Des calculs d'énergie devraient apporter des éléments de réponse mais sont extrêmement délicats.

Nous avons préféré poursuivre ce travail par l'étude des mélanges 1CNADM et 1ClADM. Ces deux molécules, bien que semblables, présentent certaines caractéristiques assez différentes, susceptibles de modifier leurs comportements dans les mélanges.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE XI

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE XI.

- [1] - SUGA H. and SEKI S. - 1974 - J. of Non Crystalline Solids; 16 , 171 - 194.
- [2] - JOHARI G.P. - 1976 - "The glass transition and the nature of the glassy state";
Ed. : M. Goldstein and R. Simha.
- [3] - KAUZMANN W. - 1948 - Chem. Rev.; 43 , 219.
- [4] - ADAM G. and GIBBS G.H. - 1965 - J. Chem. Phys.; 43 , 139.
- [5] - DUBOIS J.M. et LE CAER G. - 1987 - Le Courrier du CNRS; France, supplément
n° 66 , 3 - 8.
- [6] - ADACHI K., SUGA H. and SEKI S. - 1968 - Bull. Chem. Soc. Japan; 44 , 1073.
- [7] - OTSUBO A. and SUGAWARA T. - 1955 - Sci. Rep. Res. Inst.; Tohoku Univ. A7, 583.
- [8] - CECCALDI D., DENOYER F., LAMBERT M. and SZWARC H. - 1980 - J. Physique Lett.;
41 , L 365.
- [9] - ANDRE D., CECCALDI D. and SZWARC H. - 1984 - J. Physique ; 45 , 731 - 737.
- [10] - DWORKIN A., FUCHS A.H., GHELFENSTEEIN M. et SZWARC H. - 1982 - J. Physique
Lett.; 43 , L 21 - 27.
- [11] - EGUCHI T., SODA G. and CHIHARA H. - 1976 - J. Magn. Res.; 23 , 55.
- [12] - HEITZ R.J. et SZWARC H. - 1980 - Rev. Phys. Appl.; 15 , 687 - 696.
- [13] - FUCHS A. - 1983 - Thèse Doctorat d'Etat; Université Paris Sud.
- [14] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BEE M., ARNAUD B., SHOUTETEN M.L. - 1981 - Mole-
cular Physics; 42 , N° 1, 119 - 127.
- [15] - AMOUREUX J.P., BEE M. - 1979 - Acta Cryst.; B35 , 2957 - 2962.
- [16] - AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., BEE M. - 1981 - Acta Cryst.; A37 , 97 - 104.
- [17] - SAUVAJOL J.L., BEE M., AMOUREUX J.P. - 1982 - Molecular Physics; 46, n°4, 811-826
- [18] - BENADDA M.D., CARRU J.C., AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., CHAPOTON A. - 1982-
J. Phys. D : Appl. Phys.; 15 , 1477 - 1489.
- [19] - SAUVAJOL J.L., LEFEBVRE J., AMOUREUX J.P. and BEE M. - 1982 - J. Phys. C ;
15 , 6523 - 6532.
- [20] - SAUVAJOL J.L., FOULON M., AMOUREUX J.P., LEFEBVRE J. and DESCAMPS M. - 1982 -
J. Phys. C9; supplément n° 12 - 43, 521 - 524.
- [21] - FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., LEFEBVRE J. and DESCAMPS M. - 1983 -
J. Phys. C : Solid State Phys.; 16 , L265 - 269 (annexe A - XI - 1).
- [22] - AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BENADDA M.D., BEE M. and SAUVAJOL J.L. - 1983 -
J. Physique ; 44 , 513 - 520.
- [23] - SAUVAJOL J.L., LEFEBVRE J., AMOUREUX J.P. and MULLER M. - 1984 - J. Phys. C :
Solid State Phys.; 17 , 2257 - 2269.
- [24] - AMOUREUX J.P., NOYEL G., FOULON M., BEE M. and JORAT L. - 1984 - Molecular
Physics; 52 , n°1 , 161 - 171 (annexe A - XI - 4).
- [25] - FOULON M., AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L., CAVROT J.P. and MULLER M. - 1984 -
J. Phys. C: Solid State Phys.; 17 , 4213 - 4229 (annexe A - XI - 2).

- [26] - DESCAMPS M., CAUCHETEUX C., ODOU G. and SAUVAJOL J.L. - 1984 - J. Phys. Lett.; 45 , 719 - 727.
- [27] - SAUVAJOL J.L., LEFEBVRE J., HENNION B. - 1984 - J. Phys. C: Solid State Phys.; 17 , 6573 - 6580.
- [28] - LEFEBVRE J., ROLLAND J.P., SAUVAJOL J.L. and HENNION B. - 1985 - J. Phys. C: Solid State Phys.; 18 , 241 - 255.
- [29] - DESCAMPS M., ODOU G., CAUCHETEUX C. - 1985 - J. Physique Lett.; 46 , L261 - 265.
- [30] - FOULON M., LEFEBVRE J., AMOUREUX J.P., MULLER M., MAGNIER D. - 1985 - J. Physique ; 46 , 919 - 926 (annexe A - XI - 3).
- [31] - DESCAMPS M., CAUCHETEUX C., ODOU G. - 1985 - J. Phys. C8; suppl. n°12, 46 329 - 333.
- [32] - ZIELINSKI P. - 1986 - J. Phys. C : Solid State Phys.; 19 , 6339 - 6346.
- [33] - CAUCHETEUX C. - 1987 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [34] - ROLLAND J.P., SAUVAJOL J.L. - 1986 - J. Phys. C : Solid State Phys.; 19 , 3475 - 3486.
- [35] - BEE M., FOULON M., AMOUREUX J.P., CAUCHETEUX C. and POINSIGNON C. - 1987 - J. Phys. C : Solid State Phys.; 20 , 337 - 349.(annexe A - XI - 5).
- [36] - BEE M., FOULON M., AMOUREUX J.P. - 1986 - Proc. of the 41st International Meeting of the Société Française de Chimie : "Dynamics of Molecular Crystals"; Grenoble , 30/6 au 4/7/86, p 553. (annexe A - XI - 6).
- [37] - DESCAMPS M., CAUCHETEUX C. - 1986 - Idem [36], p 333.
- [38] - ZIELINSKI P., FOULON M. - 1986 - Idem [36], p 201. (annexe A - XI - 7).
- 1986 - Tenth European Crystallographic Meeting ;
5 au 9/8/86 , WROCLAW.
- [39] - DESCAMPS M., CAUCHETEUX C. - 1987 - J. Phys. C : Solid State Phys.; in press.
- [40] - AMOUREUX J.P., SAHOUR M., CASTELAIN M. - 1987 - J. Physique ; soumise.
- [41] - SAHOUR M. - 1986 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [42] - BEE M., AMOUREUX J.P., DIANOUX A.J. - 1980 - Molecular Physics; 41 , n°2, 325 - 339.
- [43] - VACHER R., PELOUS J., BONNET J.P., BOISSIER M. et SAUVAJOL J.L. - 1983 - Proceeding of the XVth European Symposium on Dynamical Properties of Solids; LEUVEN.
- [44] - BONNET J.P., BOISSIER M., PELOUS J., VACHER R., SAUVAJOL J.L. and DESCAMPS M. - 1985 - J. Physique Lett.; 46 , L 617 - 621.
- [45] - SZWARC H. - 1986 - C.R. Acad. Sci. Paris; Ser. II, 303
- [46] - SZWARC H. - 1987 - 13^{èmes} Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (JEEP); Lyon, 1 au 3/04/87.
- [47] - ANDRE D., SZWARC H. - 1987 - Communication privée . soumise à Acta Cryst.
- [48] - HIRSHFELD F.L and MIRSKY K - 1979 - Acta Cryst; A35 , 366-370

CHAPITRE XII

LES MELANGES : $1 - \text{CNADM}_{1-x} - 1 - \text{CIADM}_x$

PLAN du CHAPITRE XII

I -- INTRODUCTION

II -- RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DES PRODUITS PURS

- A) Les molécules, les transitions de phases
- B) Les structures cristallines
- C) Les mouvements moléculaires
- D) L'ordre local

III -- ANALYSE DES TRANSITIONS DE PHASES PAR ENTHALPIMETRIE DIFFERENTIELLE

- A) Conditions expérimentales - Traitement des données
- B) La fusion des mélanges
- C) Les transitions solide - solide sans trempe préalable
 - 1) Conditions expérimentales
 - 2) Résultats et interprétations (diagrammes de phases)
 - 3) L'enthalpie de transition
- D) Les transitions solide - solide après trempe préalable
 - 1) La transition vitreuse
 - a) T_g
 - b) influence du recuit sur la transition vitreuse
 - 2) Les thermogrammes pour $0 < x < 0.40$
 - 3) Les thermogrammes pour $0.4 \leq x \leq 0.70$ et $x = 0$
 - 4) Les thermogrammes pour $x \geq 0.75$
- E) Cinétique de la transition dans la phase "brdonnée"
- F) Influence de la vitesse de trempe sur la "vitrification"
- G) Conclusions

IV -- L'ORDRE A LONGUE PORTEE DANS LES MELANGES

- A) Conditions expérimentales
- B) Le réseau cristallin
 - 1) Le paramètre de maille en fonction de la concentration
 - 2) Coefficients de dilatation
- C) Affinement des structures
 - 1) Modèle d'une molécule moyenne
 - 2) Les résultats d'affinement
 - 3) Etudes complémentaires sur le mélange $x = 0.25$

- 4) Modèle à deux molécules par site
- 5) Analyse de l'agitation thermique et de la position de la molécule
 - a) La libration perpendiculaire à l'axe moléculaire
 - b) La translation isotrope
 - c) La position de la molécule moyenne
- D) Conclusions

V -- LES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES - DISTRIBUTION DES TEMPS DE RESIDENCE

- A) Basculement en phase plastique - Relaxation diélectrique
- B) Les mouvements de rotation uniaxiale
- C) Conclusions

VI -- ORDRE LOCAL ET CINÉTIQUE DANS LE MELANGE $x = 0.25$

- A) Ordre local et à longue portée autour de T_g (après trempe)
- B) Les phénomènes observés au réchauffement
 - 1) Après trempe et recuit de 70 heures à 157 K
 - 2) Evolution de la température de réversion en fonction du recuit
- C) Cinétique à 195 K

VII -- CONCLUSIONS

I -- INTRODUCTION

Le verre d'orientation, obtenu par trempe du 1CNADM fournit un modèle simple pour l'étude de la transition vitreuse. Néanmoins, on ne sait pas évaluer l'influence de paramètres liés à la molécule (volume moléculaire, moment dipolaire par exemple) ou liés au désordre dynamique dans la phase plastique. De ce point de vue, la question se pose de savoir si le mouvement de basculement doit être lent pour obtenir une phase vitreuse ou s'il suffit que ce désordre soit ralenti à basse température (par surrefroidissement) jusqu'à des fréquences de l'ordre de 10^{-4} Hz.

De plus, le 1CNADM présente l'inconvénient de "recristalliser" dans la phase II au réchauffement. Cette transition de phase destructrice interdit toute mesure sur monocristal dans une gamme de température et de temps adéquats.

Pour compléter les études sur le 1CNADM, nous avons entrepris un travail sur ses mélanges avec le 1ClADM. Nous les noterons $CN_{1-x}Cl_x$ ADM.

Nous rappellerons en II, les principales caractéristiques des produits purs.

Dans un premier temps, l'analyse enthalpique différentielle devrait permettre de mesurer les caractéristiques thermodynamiques des changements de phase dans ces mélanges et de trouver les conditions d'obtention d'une phase vitreuse (§ III)

L'étude de l'ordre à longue portée sera rapportée en IV.

Les travaux concernant les mouvements moléculaires et l'ordre local sont en cours. Nous donnerons les premiers résultats en V et VI.

II -- LES CARACTERISTIQUES DES PRODUITS PURS

A) Les molécules, les transitions de phases

Ces deux molécules ne présentent que deux différences notables (tableau XII -1)

Le moment dipolaire du 1CNADM est largement plus important

Du fait de la longueur de son substituant, le 1CNADM est plus encombrant (chapitre V).

Les températures des transitions de phases (sauf vitreuse) sont peu différentes. Les enthalpies de transition II \rightarrow I sont du même ordre de grandeur mais il n'en est pas de même pour la fusion (rapport 3) (tableau XII -2)

B) Les structures cristallines (tableau XII - 2)

* En phase plastique, elles sont identiques mais la structure du 1CNADM est plus compacte.

La longueur du substituant cyanogène amène l'exclusion de certaines configurations d'orientation par effet stérique pour les molécules premières et secondes voisines. Dans le cas du ClADM, cet encombrement stérique ne concerne que les premières voisines.

* Les phases basses températures sont très différentes, mais les centres de masse des groupes adamantyl décrivent un réseau pseudo cubique. Les dipôles sont alignés selon un axe 3 (CNADM) ou selon deux axes 4 de ce réseau (ClADM).

C) Les mouvements moléculaires (Tableau XII - 3)

Ils sont de même nature

Dans les phases plastiques, le mouvement de basculement est beaucoup plus lent pour le CNADM ($\approx 10^6$ Hz) que pour le ClADM ($\approx 10^{11}$ Hz).

Cette réorientation est gelée dans les phases ordonnées et vitreuse (CNADM).

La rotation uniaxiale, d'ordre au moins 12, est toujours rapide et ne subit pas de discontinuité importante à la transition vitreuse. Par contre elle est alors fortement distribuée.

Dans les phases ordonnées (II dans CNADM et III dans ClADM), la rotation uniaxiale lente est d'ordre 3 seulement.

D) L'ordre local

Les dipôles sont arrangés de façon fortement antiparallèle dans la phase plastique du CNADM. Dans sa phase vitreuse, il s'établit, en fonction de la température, un ordre antiferroélectrique dans des domaines dont les dimensions atteignent 40 Å. Au dessus de la transition vitreuse, ces domaines se dissolvent dans la matrice désordonnée.

III) ANALYSE DES TRANSITIONS DE PHASES PAR ENTHALPIMETRIE DIFFERENTIELLE

Ce travail a été effectué en collaboration avec D. MAGNIER. On trouvera dans son mémoire de Thèse [1], les détails de cette étude, dont nous ne ferons ici qu'une synthèse.

A) Conditions expérimentales - Traitement des données.

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

La fusion des mélanges a été étudiée en tube scellé. Ils sont homogénéisés grâce à un certain nombre de cycles "fusion- solidification" (Figure 6 - chap III). Nous remercions M. MULLER de s'être chargé de ce travail délicat.

Toutes les transitions Solide-Solide ont été étudiées sur l'appareil DSC2.

Le traitement des données expérimentales en vue d'obtenir les diagrammes de phases possibles a été effectué sur la base de la théorie de "l'Equal G curve" développée par H.A.J. OONK [6]. Nous lui renouvelons notre respectueuse amitié et le remercions pour son aide compétente.

B) La fusion des Mélanges (Figure XII - 1)

La température de fusion varie linéairement en fonction de la concentration. La transition solide-liquide s'effectue dans un intervalle de température faible (1 à 2 °C). Le diagramme de phase devrait donc être représenté par un fuseau très étroit, caractéristique d'une solution solide.

Les deux molécules sont donc miscibles, en toutes proportions, dans la phase plastique à partir de la fusion. Ce résultat n'est pas surprenant, compte tenu des analogies moléculaires et structurales.

Les températures de fusion des corps purs sont légèrement différentes de celles qui figurent dans la littérature (CNADM : 468 K au lieu de 458 K et ClADM : 438 K au lieu de 442.5 K).

L'enthalpie de fusion du CNADM mesurée par OONK en capsule scellée est significativement inférieure ($\Delta H_f = 11.8$ kJ/mole) à notre mesure ($\Delta H_f = 15$ kJ/mole) mais reste très supérieure à celle de la transition phase II \rightarrow I.

Les deux diagrammes calculés en supposant les états idéaux ou non idéaux conduisent à des fuseaux étroits. Le deuxième rend mieux compte des points expérimentaux, mais l'écart à l'idéalité est faible ($\Delta G_{EGC}^{Equilibre} = -175$ J/mole pour $x = 0.5$ et $T_{EGC} = 452.9$ K).

C) Les transitions solide - solide sans trempe préalable

1) Conditions expérimentales

Les corps purs transitent dans une phase basse température ordonnée (Cl : $T = 246$ K; CN : $T = 280$ K, avec retard à la descente). La question se pose de savoir si les mélanges auront le même comportement.

Si oui, il restera plus tard à étudier les structures de telles phases pour trouver leurs relations avec celles des corps purs que l'on sait être différentes du point de vue des orientations moléculaires.

La température des mélanges ($0.05 < x < 0.85$) a été abaissée lentement jusqu'à 205 K. L'échantillon est gardé à cette température pendant une durée suffisamment longue (jusqu'à 4 heures) pour que la transition soit complète.

On admet que ce résultat est obtenu, lorsque la surface du pic enthalpique (au rechauffage) atteint son maximum.

Deux hypothèses sont alors plausibles :

-hypothèse 1 : toute la matière a transité dans une phase basse température ordonnée (notée α pour le CNADM et β pour le ClADM).

-hypothèse 2 : le traitement thermique favorise l'apparition de domaines antiferroélectriques du même type que ceux que l'on a trouvés dans la phase vitreuse. On observerait alors la "dissolution" de ces domaines dans la matrice désordonnée. Cette phase notée III par DESCAMPS et CAUCHETEUX [2] a été mise en évidence sur un échantillon ($x = 0.25$) trempé et recuit puis rechauffé. Cette transition pourrait ne mettre en jeu qu'une partie de la matière correspondant à la proportion de domaines antiferroélectriques formés lors du refroidissement et du recuit.

2) Résultats et interprétations

Les températures (T_c) et les enthalpies (ΔH_c) de la transition, sont reportées figure XII - 2 a et b en fonction de la concentration.

Ces caractéristiques thermodynamiques varient de façon très similaire avec x :
 $0 < x < 0.15$. Une décroissance rapide jusqu'à $T_t = 240$ K
 $0.15 < x < 0.60$: Un palier pour $T_t \approx 239$ K et $\Delta H_t \approx 4$ kJ/mole
 $x > 0.60$: Une croissance lente jusqu'à 246 K et 6 kJ/mole.

Les diagrammes de phases possibles ont été calculés à partir des hypothèses suivantes:

- Les mesures correspondent à un équilibre entre deux phases non idéales
- Les températures mesurées sont assimilées à celles de la courbe d'égale enthalpie libre (appelée T_{EGC}). OONK [6] montre que la différence d'enthalpie libre d'excès $\Delta G_{EGC}^E(x)$ le long de l'EGC peut s'écrire:

$$\Delta G_{EGC}^E = (T_{EGC}(x) - T_0(x)) ((1-x)\Delta S_1 + x\Delta S_2) \quad [XII - 1]$$

où ΔS_1 et ΔS_2 sont les entropies de transition des corps purs 1 et 2 et $T_0(x)$ est la "ligne zéro" calculable par:

$$T_0(x) = \frac{(1-x)\Delta H_1 + x\Delta H_2}{(1-x)\Delta S_1 + x\Delta S_2} \quad [XII - 2]$$

où ΔH_1 et ΔH_2 sont les enthalpies de transition des corps purs 1 et 2

La courbe expérimentale $\Delta G_{EGC}^E(x)$ est alors affinée sur une expression de REDLICH - KISTLER.

$$\Delta G_{EGC}^E = x(1-x) [A + B(1-2x) + C(1-2x)^2] \quad [XII - 3]$$

La température $T_{EGC}(x)$ est alors recalculée à partir de [XII - 1].

Les diagrammes de phase proposés par MAGNIER et OONK [1] ont été calculés à partir de l'hypothèse 1 en nommant α et β les phases basses températures ordonnées respectivement du CNADM et du CIADM. L'établissement de ces diagrammes nécessite de fixer a priori certaines grandeurs thermodynamiques caractéristiques des états α et β .

Il faut en effet, calculer les "lignes zéro" des deux phases α et β .

$$\left. \begin{aligned} T_0^\alpha(x) &= \frac{(1-x)\Delta H_{CN}^\alpha + x\Delta S_{Cl}^\alpha \cdot T_{Cl}^\alpha}{(1-x)\Delta S_{CN}^\alpha + x\Delta S_{Cl}^\alpha} \\ T_0^\beta(x) &= \frac{(1-x)T_{CN}^\beta \cdot \Delta S_{CN}^\beta + x\Delta H_{Cl}^\beta}{(1-x)\Delta S_{CN}^\beta + x\Delta S_{Cl}^\beta} \end{aligned} \right\} [XII - 4]$$

où ΔS_{Cl}^{α} et ΔS_{CN}^{β} sont les entropies des transitions métastables du CIADM dans la phase α du CNADM et du CNADM dans la phase β du CIADM.

Les T_{CL}^{α} et T_{CN}^{β} sont les températures associées à ces transitions.

Selon les valeurs adoptées pour ces grandeurs, on trouve deux types de diagrammes de phases.

- Diagrammes à eutectique (figure XII - 3), montrant trois types de transition et trois fuseaux de coexistence de deux phases (figure XII - 4)

Discussion:

- La non miscibilité des phases α et β , dans le diagramme à eutectique, pourrait trouver son origine dans les différences structurales (groupes spatiaux, orientations moléculaires). Néanmoins, le fuseau correspondant à la coexistence des phases plastique et ordonnée ($0.05 \leq x < 0.4$) est large et on devrait observer en DSC, un pic relatif à la transition du mélange eutectique et un autre plus large marquant la transition du constituant en excès. Ces deux pics n'ont jamais été mis en évidence.

Le diagramme de phase de la figure XII - 4 n'est pas plus satisfaisant. Il montre un point de type azéotrope en $x = 0.45$. L'existence de la phase α dans un domaine restreint de concentration est moins surprenante que la prédiction d'une transition, pour $x = 0$, de l'état β à l'état α . Celle-ci n'a jamais été observée.

Ces deux types de diagrammes ne sont pas satisfaisants. Les anomalies rencontrées ont certainement plusieurs origines parmi lesquelles :

On suppose que les phases en présence sont en équilibre thermodynamique. On sait, par exemple, que pour le CNADM pur, la transition I \rightarrow II peut présenter un retard important et il n'est pas sûr qu'en remontant la température, (20 K/mm ou 40 K/mm), l'équilibre thermodynamique soit atteint.

Les diagrammes de phase calculés à partir des températures de transition observées expérimentalement, ne seraient que des représentations de phénomènes relatifs à des états hors d'équilibre thermodynamique.

Les travaux récents de DESCAMPS et CAUCHETEUX [2] sur l'ordre local et la cinétique des transitions montrent l'existence d'une phase III après un recuit en dessous de T_g . On ne peut écarter la possibilité que cette phase III se développe sans trempe préalable dans la phase I_g et que, pour un domaine de concentration donnée ($0.05 \leq x < 0.5$), il n'y ait pas de transition vers une phase de type α ou β .

Bien sûr, cette hypothèse 2 devrait compliquer le diagramme de phase et nécessite des mesures complémentaires.

Une analyse en diffraction X, sur un détecteur multicanal, d'un certain nombre de mélanges est en cours [7]. Les premières expériences confirment la courbe des températures de transition observées en DSC.

La détermination des caractéristiques structurales des phases basses températures est très délicate et nécessite une étude plus approfondie en liaison avec celle que mène DESCAMPS.

L'étude thermodynamique doit être complétée par des mesures des tensions de vapeur, des températures et chaleurs de transitions par calorimétrie adiabatique. Ces dernières expériences effectuées sur une échelle de temps plus grande, doivent permettre d'atteindre des états d'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés. Ce travail est entrepris en collaboration avec H.A.J. OONK à Utrecht.

3) L'enthalpie de transition

La figure XII - 2 b donne les enthalpies de transition des corps purs et des mélanges ($0.05 \leq x \leq 0.80$). La courbe en trait plein doit être considérée comme un guide pour l'œil.

On peut s'étonner de la décroissance rapide de ΔH_t pour atteindre un minimum à $x \approx 0.22$. Par rapport aux corps purs, cette enthalpie minimum est faible ($\Delta H_t (x = 0.22) / \Delta H_t (x = 0) = 0.67$). Cette enthalpie pourrait ne mesurer que la transition d'une fraction de matière (hypothèse 2).

L'interprétation de cette courbe nécessite donc également une meilleure compréhension des phénomènes observés.

D) Les transitions solide - solide après trempe préalable

Pour cette étude, les trempes ont été réalisées à partir de 295 K jusqu'à 100 K en 90 s.

1) La transition vitreuse ($0 \leq x \leq 0.70$)

Au réchauffement, on observe une transition vitreuse pour un domaine de concentration limité tel que $0 \leq x \leq 0.70$.

a) T_g

La température T_g a été définie de la même manière que pour le CNADM (intersection de la tangente au thermogramme avec la ligne de base).

En fonction de la concentration, $T_g(x)$ varie linéairement (figure XII -5)

$$\begin{cases} T_g(x) = -30x + 170 \\ 0 \leq x \leq 0.70 \end{cases}$$

L'extrapolation à $x = 1$ ($T_g = 140$ K), montre que la température minimale de trempe n'est pas la cause de l'absence de transition vitreuse pour $x \geq 0.75$.

b) Influence du recuit sur la transition vitreuse

-L'enthalpie de surchauffe a été mesurée pour plusieurs mélanges et dans les conditions suivantes :

- trempe rapide (295 à 100 K en 90 S)
- réchauffement à vitesse moyenne (20 K/mn jusqu'à la température du recuit T_r)
- attente d'un temps t à T_r
- descente rapide à 100 K pour l'enregistrement du thermogramme pendant le réchauffement de 100 K à 300 K.

De manière homologue aux polymères, [8], l'enthalpie de surchauffe (fig. XII - 6) varie en fonction du temps de recuit à une température T_r comme :

$$\text{Log } \Delta H_s = a \text{ Log } t + b$$

L'influence sur ΔH_s de la température T_r , d'un recuit effectué pendant une durée fixée, dépend de la différence $T_g - T_r$. (figure XII - 7). L'effet du recuit ne devient significatif que lorsque $T_g - T_r \leq 20$ K.

- Les temps de recuit n'ont jamais excédé 1 à 2 heures. Dans ces conditions, la température de transition vitreuse varie peu pour les mélanges $x = 0.1$ et $x = 0.25$. Par contre, pour $x = 0.5$, T_g varie de façon significative (figure XII - 8) $\Delta T_g = +10$ K après un recuit d'une heure.

- La température T_r du recuit influe également légèrement sur la valeur de T_g (figure XII - 9), mais de façon assez inattendue. En effet, le recuit à une température inférieure de 15 K au T_g mesuré sans recuit, abaisse cette valeur de T_g .

A la lumière des travaux de DESCAMPS et CAUCHETEUX [2], il apparaît nécessaire de compléter cette étude de l'influence des paramètres des recuits, sur T_g , en augmentant leurs durées.

2) Les thermogrammes pour $0 < x < 0.40$ (figure XII - 10 a)

Dans ce domaine de concentrations, et lorsque l'on réchauffe immédiatement après la trempe, aucune transition n'est observée, en dehors de la phase vitreuse caractérisée par un saut de capacité calorifique.

On passerait donc continuellement de la phase I' métastable, suivant la phase vitreuse, à la phase I sans manifestation enthalpique (pas de transition du 1^{er} ordre) et donc, sans recristallisation dans la phase II.

3) Les thermogrammes pour $0.40 \leq x \leq 0.70$ et $x = 0$ (figure XII - 10 b)

Au réchauffement, après trempe, ces thermogrammes ont le même aspect que celui de CNADM pur, $x = 0$. On passe successivement de la phase I_g à I' puis on observe la "recristallisation" (à priori dans une phase ordonnée de type II), suivie très près, de la transition vers la phase plastique I. On vérifie que l'enthalpie de recristallisation est identique à celle de la transition plastique.

Mais il est impossible de connaître la proportion de matière mise en jeu dans cette séquence de transitions. D'ailleurs, pour des concentrations $x = 0.4$ et 0.5 , on montre que, après passage dans la phase vitreuse de toute la matière, celle-ci ne transite pas intégralement dans la phase de type II. Une proportion non négligeable passant directement de la phase I' à I comme pour les mélanges tels que $0 < x < 0.4$. En effet, on trouve des surfaces de pics plus faibles que dans les conditions thermiques qui ont permis de mesurer les températures de transition, sans trempe préalable (§ III - C - 1). Dans ce dernier cas, on peut admettre que dans les conditions thermiques appliquées (température et durée), les pics enthalpiques sont maximums et correspondent au maximum de matière pouvant "transiter" dans une phase basse température de type II (ou III).

Par contre, si l'on effectue, après la trempe, un certain nombre de cyclages, en température autour de la transition plastique, l'enthalpie de transition se rapproche de plus en plus du maximum qui vient d'être défini. MAGNIER [1] qualifie ce phénomène d'"effet mémoire lié au fait que la phase ordonnée transmet à la phase plastique un certain ordre local lors de la transition; cet ordre serait conservé en partie après la trempe vers la phase vitreuse puis après le passage dans la phase métastable, ce qui facilite ensuite la recristallisation". Cet effet mémoire peut être évité en restant longtemps dans la phase plastique dans laquelle cet ordre local se modifie, du fait des réorientations des molécules.

4) Les thermogrammes pour $x \geq 0.75$ (figure XII - 10 c)

Pour les concentrations en ClADM supérieures à 0.75 on n'observe pas de transition vitreuse et le thermogramme ne comporte que la transition de la phase basse température de type II à la phase plastique. Pour les 3 concentrations étudiées, (0.75, 0.80, 0.85), la température de transition II \rightarrow I est très proche de celle du ClADM pur.

E) Cinétique de transition dans la phase "ordonnée"

On étudie le taux de "recristallisation" à partir de la phase métastable I'. Pour cela, on abaisse très rapidement la température jusqu'à $T_r > T_g$ (température mesurée dans les conditions définies § III - D - 1 a). Pour une température T_r fixée, le pic enthalpique atteint son maximum pour un temps t_M de recuit. Pour un temps inférieur, la mesure de l'aire du pic enthalpique permet d'obtenir la proportion de matière qui a transité par rapport au maximum.

Pour le CNADM pur, le retard à la transition à 280 K peut être important et d'une durée longue permettant des mesures dans la phase métastable (chapitre XI). Cet effet est certainement accentué sur monocristal.

Pour les concentrations $0 < x \leq 0.3$, ce retard ne dépend que peu de T_r et est bien plus long que pour le CNADM (de l'ordre de l'heure).

Par contre, pour les concentrations $0.4 \leq x \leq 0.7$, la transition s'effectue rapidement (quelques minutes à $T = 205$ K pour $x = 0.4$ et quelques secondes pour $x = 0.7$).

Il est très probable que ces retards sont encore plus importants sur des monocristaux, autorisant ainsi des mesures de diffraction et de diffusion dans la phase métastable. Nous avons déjà fait référence à ces études entreprises par DES-CAMPS et CAUCHETFUX.

F) Influence de la vitesse de trempe sur la "vitrification"

Une série de mesures a été effectuée pour déterminer la proportion p de matière "vitrifiée" en fonction de la vitesse de trempe. Dans ces expériences, le matériau est refroidi à une vitesse V jusqu'à 100 K puis réchauffé à 40 K/mn. Le rapport des aires du pic de recristallisation au pic de transition plastique permet de mesurer p . Quand $p = 1$ ou quand on n'observe pas de recristallisation

(donc de transition plastique), on admet que la totalité de l'échantillon a été vitrifiée.

On peut alors estimer, en fonction de la concentration, la vitesse minimale $V_1(x)$ qui permet de vitrifier tout le matériau, et la vitesse maximale $V_2(x)$ pour laquelle le maximum de produit a transité dans la phase "ordonnée" II.

Ces vitesses sont reportées figure XII - 11 .On retrouve bien la transition I \rightarrow II difficile pour $0.05 \leq x \leq 0.3$ ($V_2 < 1.25$ K/mm).

Lors de ces expériences, il a été observé un léger retard à la transition I \rightarrow II pour des mélanges proches du ClADM, ($\Delta T = 10$ K pour $x = 0.75$, $\Delta T = 5$ K pour $x = 0.85$, $\Delta T = 0$ K pour $x = 1$).

G) Conclusions

Un ensemble important d'expériences d'AED permet une première approche des transitions de phases dans les mélanges $CN_{1-x} Cl_x$ ADM.

* On pourra obtenir des solutions solides en toutes proportions dans la phase plastique.

* Les mélanges de faible concentration en ClADM ($0.05 \leq x \leq 0.3$) présentent des avantages majeurs dans l'étude des cristaux vitreux :

- = phase vitreuse accessible avec des vitesses de trempe faibles et facilement atteintes.

- = étude de la phase métastable I' possible au réchauffement. Dans les deux cas, le passage dans la phase "ordonnée" est très difficile. On pourra donc aller plus loin dans l'étude de la séquence de phases $I \rightleftharpoons I' \rightleftharpoons I_g$.

- = les températures de transitions vitreuses sont relativement hautes et sont atteintes facilement avec un matériel de refroidissement classique (flux d'azote gazeux).

- = les températures de fusion sont suffisamment hautes pour permettre l'étude des phases plastiques dans un domaine de température important.

D'autres composés, tels que le cyclooctanol [9] et le 1 - 2 Difluorotétrachloroéthane $(C(FCl_2))_2$ [10] ont un comportement similaire (pas de recristallisation) . Par contre, leurs températures de fusion et de transition vitreuse sont moins favorables que dans le cas des mélanges CN - Cl ADM (cyclooctanol: $T_f = 283.8$ K, $T_g = 152$ K - $(C(FCl_2))_2$: $T_f = 297.9$ K, $T_g = 90$ K). Une étude structurale de ce dernier composé est en cours.

*Les conditions d'obtention d'une phase vitreuse dans les mélanges CN - Cl ADM sont maintenant bien connues.

* Le diagramme de phase est compliqué. Ceux qui ont été proposés ne sont pas satisfaisants. Cette étude devra être reprise à la lumière d'autres résultats.

IV -- L'ORDRE A LONGUE PORTEE DANS LES PHASES CUBIQUES

A) Conditions expérimentales

Toutes les structures ont été affinées avec les données de diffraction X obtenues sur le diffractomètre Philips PW 1100 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$). Les cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution dans le méthanol. Il est impossible d'obtenir de "beaux" monocristaux pour des concentrations supérieures à $x = 0.60$.

Celles-ci ont été contrôlées par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau XII - 4 donne les conditions d'enregistrement de la diffraction ainsi que le nombre de raies mesurées, équivalentes et telles que $F_0 \geq 3 \sigma(F_0)$.

L'enregistrement des profils de quelques raies de BRAGG montre que pour des concentrations allant jusqu'à $x = 0.5$, la trempe rapide à 100 K, n'affecte pas notablement la mosaïcité du cristal.

Cette trempe a été obtenue en introduisant directement le cristal dans le jet d'azote froid (100 K).

L'étude cristallographique a été limitée aux seules concentrations pour lesquelles on obtient une phase vitreuse ($x \leq 0.60$) et aux phases I, I', et I_g.

B) Le réseau cristallin

Les phases I, I', I_g sont toujours cubiques

1) Variation du paramètre de la maille

* Dans la phase plastique, (295 K), le paramètre a du réseau ne suit pas une loi linéaire de VEGARD en fonction de la concentration x (figure XII - 12) :

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

$$\text{avec } a_1 = 0.066 \text{ \AA} \text{ et } a_2 = 0.088 \text{ \AA} \quad a_0 = 9.813 \text{ \AA}$$

Cette courbe se place au dessous de la loi de VEGARD.

La compacité des structures des mélanges est donc plus importante que celle des corps purs. Si on relie cette compacité au volume moyen, occupé par une molécule pour qu'elle puisse se réorienter, on peut supposer que la dynamique des molécules de CLADM dans les mélanges sera moins rapide que dans le corps pur.

On devrait donc mettre en évidence un ralentissement du basculement de celle-ci.

* Dans la phase vitreuse ($x \leq 0.60$), la variation faible du paramètre montre que les mouvements de basculement sont certainement gelés. Les volumes des deux molécules étant très proches, la compacité reste donc constante. Notons que celle-ci est forte malgré le mouvement de rotation uniaxiale persistant dans la phase vitreuse.

$$(\epsilon_{x=0} = 0.719)$$

2) Variation des volumes : coefficients de dilatation

Le volume de la maille cristalline a été mesuré pour les mélanges étudiés à différentes températures dans les phases I, I' ($x = 0.25$) et I_g. Le paramètre $a_c = \sqrt[3]{V}$ (figure XII - 13), varie linéairement dans toutes les phases. A la transition vitreuse, on observe un changement de pente important. L'intersection des deux droites fournit une valeur de T_g compatible avec celle qui est mesurée en AED.

Pour $x = 0.25$, où la mesure de a_c est possible à toutes températures, le paramètre ne subit pas de discontinuité entre la phase I et I'.

Les coefficients de dilatation linéaire (α_l) et volumique (α_v) sont reportés dans le tableau XII - 5.

Dans les phases plastiques, l'augmentation de ces coefficients avec la concentration de Cl ADM est significative de l'accélération du mouvement de basculement.

Dans les phases I_g , la dilatation est faible et pratiquement constante pour toutes les concentrations ($x \leq 0.60$).

La dernière remarque sera pour constater que le réseau des phases II ordonnées est légèrement plus compact pour le Cl ADM que pour le CNADM (à $T = 200$ K, $\xi_{CN} = 0.713$, et $\xi_{Cl} = 0.715$).

C) Affinement des structures

Le groupe spatial moyen est dans tous les cas F_{m3m} .

1) Modèle d'une molécule moyenne

Le modèle D.E.C. a été retenu pour toutes les structures. En effet, le modèle de FRENKEL ne donne des résultats intéressants que pour un nombre de positions discernables $n = 4$ ou 8 .

Compte tenu de la symétrie du réseau, on doit admettre que la substitution des molécules de 1 CNADM par le 1 ClADM s'effectue sur les 4 sites de façon équivalente. Ce désordre aléatoire conduit à considérer $(1 - x)$ molécule de CNADM et x molécule de ClADM dans chaque site. Dans un premier temps, on a considéré que les molécules occupent la même position dans un site et ont même agitation thermique.

L'introduction d'une telle molécule "moyenne" simplifie la procédure d'affinement par l'introduction d'un petit nombre de paramètres (n identiques à ceux des corps purs).

Pour des raisons déjà exposées, les raies (200) et (111) ont été éliminées, et les vecteurs de diffusion limités à une valeur maximum ($h^2 + k^2 + l^2 < 100$ ou < 170 dans les phases I et I' ou I_g).

2) Les résultats d'affinements

Les structures sont toutes du même type que celles du CNADM (ou du ClADM), du point de vue des orientations moléculaires. Les axes C3 moléculaires sont alignés avec les directions $\langle 100 \rangle$ du cube. Le désordre autour de l'axe dipolaire est important (au moins 4 positions d'équilibre).

Dans le modèle d'agitation thermique isotrope, seulement quatre paramètres sont affinés: échelle, U_3 , T_{11} et L_{11} (tableau XII - 6).

L'introduction d'une anisotropie amène un 5^{ème} paramètre (T_{33}) (tableau XII-6).

Le coefficient de pondération E est fixé à 10^{-2} dans tous les affinements

sauf pour $x = 0.5$ et 0.6 ($E = 3.2 \cdot 10^{-3}$). Pour ces concentrations, les cristaux sont de moins bonne qualité, et les raies de hauts indices sont sûrement mal mesurées.

Les facteurs de reliabilité sont généralement bons, compte tenu du modèle simple utilisé et des contraintes. Les affinements convergent moins bien pour les concentrations $x = 0.5$ et surtout 0.6 , probablement pour la raison évoquée ci-dessus.

L'introduction de l'anisotropie des mouvements thermiques n'améliore pas significativement les résultats.

3) Etudes complémentaires sur le mélange $x = 0.25$

La structure de la phase I_g a été étudiée à 110 K après trempe rapide. L'intensité et le profil de la raie (311) ont été enregistrés lors de la montée en température. L'intensité décroît fortement entre 153 K et 163 K (40%) (Fig. XII-14) mais le cristal n'est pas détruit au passage de la transition vitreuse. En effet, pendant le recuit à 178 K (15 K au dessus de T_g), les intensités des raies de BRAGG croissent pour revenir à leurs valeurs avant réchauffement. Il s'agit là du phénomène de réversion observé pour le CNADM pur.

Il faut attendre $3H$ pour que les intensités recommencent à décroître. 106 raies ont pu être mesurées dans de bonnes conditions. L'affinement des 36 facteurs de structure (non équivalents et significatifs), par la procédure décrite précédemment, conduit aux résultats consignés dans le tableau XII - 7.

On ne remarque aucune discontinuité dans les paramètres de position ou d'agitation thermique par rapport à ceux trouvés dans les phases I ou I_g .

La phase I' est donc bien une phase de type I ou I_g du point de vue de l'ordre à longue portée. La valeur intermédiaire de L_{11} montre que le basculement des molécules est ralenti par rapport à la phase I à $T = 295$ K.

La température est alors remontée rapidement de 178 K à 295 K. Les intensités et les largeurs des raies reprennent alors leurs valeurs avant la trempe. Le cristal a donc retrouvé ses caractéristiques de la phase plastique, au moins en ce qui concerne l'ordre à longue portée et certainement le désordre dynamique.

L'évolution de la largeur de la raie 311 mesurée à ces températures proches de T_g dépend fortement de la concentration (Figures XII - 15 a et b). Ces résultats sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus sur le CNADM pur, et corroborent l'interprétation des phénomènes observés à partir de la formation de domaines antiferroélectriques.

Le mélange $x = 0.25$ est donc un excellent candidat pour une étude plus complète des caractéristiques des différentes transitions de phases. En ce qui concerne l'ordre local et la cinétique de mise en ordre, nous donnerons un peu plus loin les résultats récents obtenus [2].

4) Modèle à deux molécules par site

On introduit $(1 - x)$ molécule de 1CNADM et x molécule de 1ClADM avec une

position et une agitation thermique différentes. Les axes dipolaires sont alignés avec les directions $\langle 100 \rangle$. Dans la plupart des cas, le nombre de facteurs de structure est, a priori, suffisant pour affiner les 7 paramètres introduits dans ce modèle (échelle, + $(U_3, T_{11}, L_{11}) \times 2$). Les affinements ne sont pas faciles à conduire du fait des corrélations entre les différents paramètres et ne donnent pas de meilleurs résultats que pour le modèle à une molécule moyenne. Cet échec provient probablement du désordre important autour de l'axe et de l'écart faible entre les positions d'équilibre des deux molécules.

Nous ne considérerons que les résultats obtenus avec la molécule moyenne.

5) Analyse de l'agitation thermique et de la position de la molécule

a) la libration perpendiculaire à l'axe dipolaire (Figure XII-16)

L'amplitude quadratique moyenne L_{11} de libration perpendiculaire à l'axe dipolaire est généralement une fonction linéaire de la température pour toutes les concentrations. L'extrapolation à 0 K tend généralement vers 0. On sait que dans les phases vitreuses, le mouvement de basculement est gelé et le terme L_{11} ne rend compte que de librations pures. L'augmentation de L_{11} aux hautes températures, ici 295 K, marque que la libration de la molécule dans une position d'équilibre devient plus importante. Du fait de la variation linéaire de L_{11} , on ne décèle pas d'effet supplémentaire provenant des sauts par basculement d'une position d'équilibre à une autre dans le site. Bien sur, on peut supposer qu'une amplitude importante de libration est significative d'un mouvement rapide. On remarque en effet, qu'à une température donnée, cette libration augmente avec la concentration en ClADM. Ce résultat est en parfait accord avec les études des mouvements monomoléculaires des corps purs. Nous concluons donc que le mouvement des molécules dans les mélanges est plus rapide pour des concentrations riches en ClADM.

b) les vibrations de translation isotrope (Figure XII - 17)

Pour les mélanges étudiés, l'amplitude quadratique moyenne de translation isotrope est légèrement supérieure à celle du CNADM pur. De plus, sa variation en fonction de la température présente les mêmes anomalies.

MAGNIER [1] a estimé la valeur résiduelle à $T = 0$ K de la moyenne quadratique des translations en considérant un oscillateur quantique. On trouve :

$$\langle u^2 \rangle = 3 \pi / 2 M \omega = 0.0015 \text{ \AA}^2$$

Le calcul de la fréquence ω à partir de la vitesse des ondes acoustiques [11], conduit donc à une valeur très faible comparée à la valeur trouvée par extrapolation des données expérimentales. L'origine de cet écart a été discutée en terme de désordre statique dans le cas du CNADM pur.

Dans les phases plastiques ($T = 295$ K), le terme T isotrope augmente linéairement avec la concentration x . Par contre, dans les phases vitreuses (110 K) celui-ci reste pratiquement constant.

c) la position de la molécule

La position moyenne du centre de masse du groupe adamantyl par rapport à

l'origine du réseau (U_3) est peu différente dans les phases plastiques et vitreuses (à $T = 295$ K, $-0.084 \text{ \AA}(x=0) < U_3 < -0.046 \text{ \AA}(x=1)$; à $T = 110$ K, $-0.111 \text{ \AA}(x=0) < U_3 < -0.064 \text{ \AA}(x=1)$).

On peut supposer que, comme dans le CNADM pur, l'empêchement stérique dans les mélanges amènera une distribution des temps de relaxation. Néanmoins, la compacité des mélanges diminuant aux fortes concentrations en ClADM, les mouvements devraient être moins corrélés et les distributions moins larges.

D) Conclusions

L'ordre à longue portée dans les phases cubiques, I, I' et I_g des mélanges ($x \leq 0.60$), est tout à fait comparable à celui observé pour le CNADM pur. L'agitation thermique croît pour les mélanges riches en ClADM dont la compacité est plus faible et les mouvements plus rapides.

L'étude du mélange $x = 0.25$ montre un comportement au rechauffement, identique à celui du CNADM pur. Il présente l'énorme intérêt de ne pas "recristalliser".

Pour compléter ce travail, il faudra aborder l'étude des phases basses températures des mélanges. Il est en effet nécessaire de préciser leurs domaines d'existence et leurs caractéristiques pour compléter le diagramme de phases. La question reste posée de savoir comment s'orientent les molécules dans ces phases basses températures. Pour les concentrations $0.05 \leq x \leq 0.50$, il semble que ces orientations soient antiparallèles à l'axe 4 d'un réseau "pseudo" quadratique. Il faudra rechercher les conditions expérimentales qui favoriseraient la croissance d'un domaine suffisamment "gros" pour permettre une étude de diffraction des Rayons X.

Pour les concentrations $x < 0.05$ et $0.7 \leq x \leq 1.0$, le problème reste entier.

V -- LES MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES DANS LES MELANGES -Distributions

On peut a priori, supposer qu'ils sont encore de deux types : basculement et rotation uniaxiale.

Dans le premier cas, il est nécessaire de connaître le comportement des molécules de 1CNADM et de 1ClADM en fonction de la concentration

A) Analyse du mouvement de basculement par relaxation diélectrique [12]

La relaxation diélectrique constitue actuellement la seule technique qui mette en évidence le comportement différent des deux molécules. En effet, si les fréquences de basculement des deux constituants sont suffisamment éloignées, le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ est composé de deux arcs de courbes (Figure XII - 18).

Les maxima de ϵ'' sont liés aux fréquences critiques des deux mouvements de basculement (Figure XII - 19). Les fréquences les plus élevées sont attribuées a priori à la molécule de ClADM. Dans les phases plastiques, $T = 295$ K, et par rapport aux composés purs, le mouvement du CNADM est accéléré alors que celui du ClADM est ralenti.

Les hypothèses émises lors de l'étude structurale sont donc confirmées.

On peut remarquer que pour $x = 0.75$, la fréquence de basculement de ClADM devient identique à celle du corps pur, et on sait que ce mélange n'est pas "vitrifiable". Cette fréquence représenterait donc une limite ($5 \cdot 10^9$ Hz) pour l'obtention d'une phase vitreuse.

Dans les phases vitreuses, les fréquences de basculement ne sont pas mesurables. Ce mouvement est certainement gelé.

B) Les mouvements de rotation uniaxiale ([36] , A - XI - 6)

Ces mouvements ont été étudiés par la technique d'IQNS à l'ILL (Grenoble) sur l'instrument IN6 avec une résolution de $120 \mu\text{eV}$.

Trois mélanges ont été étudiés ($x = 0.33$, $x = 0.66$, $x = 0.80$)* à différentes températures dans la phase plastique ($T = 253, 273, 300$ et 429 K).

Dans le but d'analyser plus en détails le comportement de chacune des deux molécules, les mêmes expériences ont été réalisées sur les mélanges dans lesquels les molécules de ClADM sont totalement deutériées (notées ClD).

La contribution de ces molécules aux spectres de diffusion incohérente quasiélastique devient très faible. Si donc on admet que cette deutérisation sélective ne modifie pas la dynamique des mouvements, la comparaison des résultats obtenus dans les deux types d'expériences devrait fournir les caractéristiques des mouvements des deux molécules.

Les EISF déduits de ces diverses mesures sont très dépendants de la température et de la concentration.

1) Dépendance avec la température

L'exemple choisi du mélange totalement hydrogéné $x = 0.67$ illustre bien cette dépendance (Figure 6 , A - XI - 6) .

A $T = 429$ K, l'EISF expérimental est inférieur à celui calculé pour un modèle de rotation d'ordre 12 mais supérieur au modèle de saut par basculement. La fréquence de ce mouvement est donc déjà suffisamment élevée pour produire un élargissement quasiélastique caractéristique de ce mouvement.

A plus basse température, l'EISF s'écarte de plus en plus du modèle $N = 12$. Ce résultat est caractéristique de distributions de temps de résidence déjà mises en évidence pour le CNADM pur.

Les mouvements devenant de plus en plus corrélés pour les températures les plus basses, les distributions s'élargissent.

De ce fait, les mouvements de plus basses fréquences ne contribuent pas à la partie quasiélastique des spectres mais "rentrent" dans le pic élastique, expliquant ainsi les valeurs "anormales" de l'EISF.

* NB - La notation utilisée dans [36] pour les concentrations (x_{36}) est différente de celle adoptée dans ce mémoire (x). Il faut lire :

$$x_{36} = 1 - x$$

Notons qu'à une température donnée, la courbe de l'EISF du mélange se situe toujours entre celles des corps purs et ne correspond pas à leur moyenne pondérée. Ceci prouve que le composé est bien un mélange homogène des deux molécules.

2) Dépendance avec la concentration

Elle est illustrée par la figure 8, A - XI - 6.

Les courbes d'EISF s'écartent de plus en plus du modèle $N = 12$ pour de fortes concentrations en CNADM pour lesquels la compacité est plus grande. L'interprétation de ces anomalies en terme de distributions des temps de relaxation est encore évidente.

A 353 K, on voit apparaître le mouvement de basculement pour $x = 0.8$ et 1.0 . Ce résultat est en accord avec ceux de la relaxation diélectrique.

Les spectres obtenus pour les mélanges partiellement deutériés comportent une contribution cohérente de nature élastique importante aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en molécules deutériées est élevée (Figure 7, A - XI - 6).

La diffusion purement cohérente, obtenue après soustraction de la partie incohérente, suit la loi de GUINIER. Dans l'hypothèse simplifiée d'une particule diffusante de symétrie sphérique, on trouve un rayon d'environ 3.3 \AA , très proche de celui de la "boule" Adamanthyl (3.4 \AA).

Les spectres des mélanges deutériés corrigés de la diffusion cohérente sont identiques à ceux des mélanges non deutériés. La dynamique de rotation uniaxiale des deux molécules est donc ici indiscernable.

L'affinement des spectres expérimentaux, en vue d'obtenir les temps de résidence, est très délicat à cause des distributions. Les quelques résultats reportés dans le tableau XII - 8 ont été obtenus sur la base d'un modèle de rotation d'ordre 12 (conformément aux résultats structuraux) et sans tenir compte des distributions.

Pour tenter de rendre compte de la contribution élastique anormale, un paramètre supplémentaire, p , a été introduit dans les affinements. Il permet la simulation d'une situation dans laquelle une proportion p de molécules n'effectue pas de mouvement.

La dispersion des valeurs de ζ_{m12} affinées pour le CNADM pur à $T = 300 \text{ K}$ pour différentes résolutions ($0.98 \cdot 10^{-13} \text{ s} \leq \zeta_{m12} \leq 1.50 \cdot 10^{-13} \text{ s}$) prouvent que cette procédure ne permet pas de résoudre le problème.

Il ne faudra donc accorder qu'une confiance relative aux temps de résidence affinés par cette méthode.

On peut néanmoins faire les commentaires suivants :

* ζ_{m12} diminue faiblement vers les concentrations fortes en ClADM. Le mouvement de rotation uniaxiale n'est donc que faiblement accéléré dans les mélanges par rapport au CNADM pur.

* L'énergie d'activation déduite des mesures à plusieurs températures pour le mé-

lange CNH / ClH (1/3, 2/3) a une valeur tout à fait plausible (E = 650 K) mais faible (pour le CNADM pur : E = 1000 K (instrument IN5)).

* Les temps de résidence ainsi affinés pour les mélanges totalement hydrogénés ou partiellement deutériés sont pratiquement identiques. Ceci confirme que les deux molécules ont la même dynamique de rotation uniaxiale.

Pour aller plus loin dans l'exploitation de ces expériences, il faudrait introduire dans les affinements des fonctions de distributions capables de rendre compte des corrélations des mouvements. Il s'agit là d'un travail long, nécessitant des temps de calcul et des capacités d'ordinateur importantes. On pourrait alors obtenir des valeurs plus réalistes des temps de résidence, mais les conclusions exposées ci-dessus ne devraient pas être modifiées.

Il nous semble plus judicieux de compléter cette étude par une série de nouvelles expériences effectuées avec des résolutions instrumentales décroissantes (IN5 , IN10) dans les différentes phases de ces mélanges.

C) Conclusions

Les mouvements dans les phases plastiques des mélanges ($x \leq 0.66$) sont de même type que dans le 1CNADM pur.

Le basculement est accéléré pour les molécules de CNADM et ralenti pour le ClADM par rapport aux corps purs.

La fréquence du mouvement de rotation uniaxiale augmente légèrement avec la proportion de ClADM.

Comme dans le CNADM, les temps de résidence sont distribués. Ces distributions, significatives des corrélations, sont fortement dépendantes de la température et de la concentration.

VI -- ORDRE LOCAL ET CINETIQUE DE MISE EN ORDRE DANS LE MELANGE $x = 0.25$

Nous rapporterons ici les travaux récents de CAUCHETEUX et DESCAMPS [2] . Il s'agit d'une étude analogue à celle qui a été entreprise sur le 1 CNADM. Les monocristaux de mélanges utilisés pour les différentes études de diffraction et diffusion X ont été "fabriqués" par évaporation d'une solution dans le méthanol à température ambiante.

Dans la phase vitreuse, la présence de taches diffuses aux points X révèle une structure locale du même type que celle observée dans le 1CNADM pur. L'absence de "recristallisation" permet une analyse des phénomènes, plus large en température et en durée.

La figure XII - 20, illustre parfaitement les phénomènes observés. Elle montre l'évolution de l'intensité du point X (1 2 1) en fonction de différents traitements thermiques.

A) Ordre local et à longue portée autour de T_g (après trempe)

* En dessous de T_g ($T = 157$ K), la diffusion au point X (121) évolue plus vite et avec une plus forte intensité que dans le cas du 1CNADM pur. On note également un important élargissement des raies de BRAGG, fonction de Q, qui montre la distorsion du réseau.

Le paramètre a , du réseau cubique diminue de 0.015 \AA pendant un recuit de 60 heures. Le taux de transformation en domaines antiferroélectriques est estimé à 23% au bout de 5 heures à $T = 170$ K.

* A des températures supérieures à T_g , on constate un temps d'incubation pendant lequel le système reste dans l'état d'équilibre métastable initial. Cette durée augmente avec la température. Puis le système évolue jusqu'à la saturation au bout de 8 heures à 180 K par exemple. L'intensité aux points X croît de façon importante (à la saturation: 40 fois pour (121) et 100 fois pour (300)).

La largeur du pic (121) dépend de la température et est moins grande qu'à 157 K. La taille des domaines, à 176 K, est estimée à 60 \AA . Il concerne 40% du volume total.

B) Les phénomènes observés au réchauffement

1) Après trempe et recuit de 70 heures à 157 K

La croissance des domaines pendant le recuit a entraîné l'affaiblissement de la raie (511) de 40%. Au réchauffement, vers 180 K, cette raie retrouve ses caractéristiques d'avant recuit et l'intensité du pic (121) redevient très faible (inférieure à l'intensité observée juste avant trempe). L'ordre cubique à longue portée est donc rétabli. Les domaines ordonnés se sont "dissous" dans la matrice désordonnée. Ces phénomènes ont déjà été observés dans le cas du 1 CNADM pur. Par contre, à ce stade de l'expérience, le CNADM transite dans la phase basse température.

Pour le mélange $x = 0.25$, pendant un palier isotherme à 180 K, on constate une nouvelle mise en ordre en domaines "quadratiques" comme lors du recuit à 157 K. Remarque : DESCAMPS et CAUCHETEUX ajoutent que "cette seconde évolution à 180 K est analogue à ce qui est enregistré après trempe directe à cette température". Dans ce cas, ils observent au réchauffement, un phénomène de réversion analogue au précédent, à une température plus élevée ($T = 195$ K) (§ VI - C)

Pour l'expérience décrite plus haut, et après 3 heures, le réchauffement amène une deuxième réversion partielle vers 196 K. Alors les domaines recommencent à croître jusqu'à environ 235 K où la diffusion chute brutalement, marquant le retour à la phase cubique plastique stable.

La transition ainsi observée à 235 K serait donc caractéristique du passage de la phase III (domaines antiferroélectriques) à la phase I plastique.

Les auteurs signalent que le recuit à 180 K favorise la croissance de domaines plus gros mais moins nombreux qu'à 157 K.

2) Evolution de la température de réversion en fonction du recuit

La température du recuit influe fortement sur la taille des domaines mais

également sur la température de réversion. (Tableau XII - 9)

C) Cinétique à 195 K

L'échantillon est amené à 195 K (température supérieure au T_g obtenu par trempe rapide), puis recuit. Les domaines "ordonnés" se forment encore sans période d'"incubation". Il suffit d'une heure de recuit pour que ce phénomène arrive à saturation.

Le balayage de la raie (121) dans plusieurs directions permet de montrer que les domaines ont la forme de plaquettes (100 Å de côté, 35 Å d'épaisseur).

Au réchauffage, la diffusion aux points X disparaît à 237 K et tout le cristal est passé en phase plastique.

Par contre, celui-ci s'est dégradé et est devenu fortement mosaïque. Cette dégradation serait liée au développement important des domaines.

La transition d'équilibre entre la phase I et la phase III a donc lieu à 237 K. Cette température correspond parfaitement à la température obtenue en AED après recuit à 205 K. Il semble donc que ce résultat soit conforme à l'hypothèse 2 (§ III - C).

VII -- CONCLUSIONS

Les travaux effectués sur le ClADM et le CNADM ont permis de dégager leurs caractéristiques analogues et leurs différences. Celles-ci sont relatives aux mouvements moléculaires, aux arrangements dans les phases ordonnées et à l'encombrement stérique dans les phases plastiques.

Les mélanges en phases plastiques donnent des solutions solides.

Les mesures thermodynamiques en AED permettent de caractériser les différentes transitions de phases. On montre que les mélanges sont "vitrifiables" pour les concentrations $x < 0.70$.

L'absence de "recristallisation" pour les concentrations $0.05 \leq x \leq 0.3$ permet l'étude plus précise de la transition vitreuse.

Les différents diagrammes de phases proposés ne sont pas satisfaisants et devront être repris à la lumière des résultats obtenus lors de l'étude de la cinétique des phénomènes de mise en ordre précédant la réversion.

DESCAMPS et CAUCHETEUX montrent que le phénomène de réversion des domaines formés lors du recuit doit être attribué à la transition vitreuse.

Les mouvements de basculement des dipôles moléculaires, gelés dans la phase vitreuse, sont libérés à la réversion et le cristal retrouve l'ordre cubique de translation. On passe donc de la phase I_g à la phase métastable I'. Dans le mélange $x = 0.25$, on observe une transition d'équilibre entre une phase III, constituée des domaines ordonnés, et une phase I plastique à une température nettement plus élevée que celle de la réversion.

Les structures des phases plastiques, métastables ou vitreuses de quelques mélanges ont été affinées sur un modèle de densité électronique cylindrique décri-

vant une molécule moyenne. Ces structures sont analogues à celles du CNADM pur. Néanmoins, on décèle sur l'augmentation des coefficients d'agitation thermique en phase plastique, que les mouvements dans les mélanges riches en ClADM, sont plus rapides.

En effet, la relaxation diélectrique montre que le basculement des molécules de CNADM est accéléré alors que celui de ClADM est ralenti par rapport aux corps purs.

Les expériences d'IQNS prouvent que les deux molécules effectuent des rotations uniaxiales mais à la même fréquence. Cette technique montre clairement que ces mouvements sont corrélés et les temps de résidence distribués.

A l'avenir, et pour compléter ce travail, il sera nécessaire de reprendre une étude thermodynamique comparative sur poudre et sur monocristal. Des mesures de tension de vapeur et de calorimétrie adiabatique sont d'ores et déjà programmées en collaboration avec H.A.J. OONK à UTRECHT.

Les études structurales des phases basses températures pour les concentrations faibles ($x < 0.05$) et fortes ($x \geq 0.70$) en ClADM devraient permettre de préciser l'arrangement moléculaire par rapport aux corps purs. On doit s'attendre à des difficultés d'ordre expérimental (cristallisation à basse température $T < 230$ K) pour l'obtention de monocristaux. Si les deux molécules syncristallisent, cette étude permettrait de préciser le diagramme de phase dans ce domaine de concentrations.

En ce qui concerne les mouvements moléculaires, J.P. AMOUREUX a entrepris une étude en RMN.

Les premiers résultats obtenus en IQNS devront être précisés. Un travail reste à effectuer sur les instruments IN5, IN6 et IN10 pour l'étude des mouvements de rotation uniaxiale dans les différentes phases. Il faudra pour cela, utiliser différentes résolutions instrumentales pour caractériser les distributions des temps de résidence.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE XII

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE XII

- [1] - MAGNIER D. - 1986 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [2] - CAUCHETEUX C. - 1987 - Thèse d'Université ; Lille I.
- [3] - BEE M., FOULON M. and AMOUREUX J.P. - 1986 - Proc. of the 41st International Meeting of the Société Française de Chimie, "Dynamics of the Molecular Crystals"; Grenoble 30/6 au 4/7/86, J. Lascombe Edit.; Elsevier Science Publishers. B.V. Amsterdam , 553 - 558.(annexe A - XI - 6).
- [4] - FOULON M., MAGNIER D., AMOUREUX J.P., GORS C., and MULLER M. - 1986 - Tenth European Crystallographic Meeting 5 au 9/8/1986, Wroclaw.
- [5] - MAGNIER D., FOULON M., OONK H.A.J. et GORS C. - 1987 - Proc. JEEP Lyon 1 au 3/4/87; 253 - 258.
- [6] - OONK H.A.J. - 1981 - Phase Theory; Elsevier Scientific Publishing Company , Amsterdam.
- [7] - GORS C. - 1986 - Communication Privée.
- [8] - ILLERS K.H. - 1969 - Makromolekular Chem.; 127 , 1 33.
- [9] - DWORKIN A., FUCHS A., GHELFENSTEIN M. et SZWARC H. - 1982 - J. Phys. Lett. ; 43 , 21.
- [10] - KISHIMOTO K., SUGA H. et SEKI S. - 1978 - Bull. Chem. Soc. Japan; 51 , 1691.
- [11] - ROLLAND J.P. - 1985 - Thèse de Docteur Ingénieur ; Université Lille I.
- [12] - AMOUREUX J.P., FOULON M. and PARNEIX J.P. - to be published.

PARTIE VI

DERIVES DE L'ETHANE

HEXAMETHYLETHANE - HEXAMETHYLDISILANE

DIFLUOROTETRACHLOROETHANE

CHAPITRE XIII

DERIVES DE L'ETHANE :

HEXAMETHYLETHANE - HEXAMETHYLDISILANE

DIFLUOROTETRACHLOROETHANE

Structures of Ethane, Hexamethylethane* and Hexamethyldisilane in their Plastic Phases

By J. P. AMOUREUX, M. FOULON, M. MULLER AND M. BEE

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (UA 801 CNRS), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Received 12 September 1984; accepted 2 July 1985)

Abstract

The plastic structures of three similar compounds: ethane, hexamethylethane (HME) and hexamethyldisilane (HMDS) are analysed. The unit cells are body-centred cubic, space group $Im\bar{3}m$, $Z = 2$. Two different methods are employed: a Frenkel model and a decomposition of the molecular orientational probability on symmetry-adapted functions. The molecules can occupy four different equilibrium positions in which the molecular and lattice threefold axes are aligned. Around these (111) axes there exists only one equilibrium position, the six lateral C atoms (or H atoms for ethane) being in the (110) planes, close to the (001) axes. In the case of HME, the refinements are always slightly better for the CALDER conformation than for the LEM one.

I. Introduction

Because of their softness, sublimability, or low melting point, some compounds have to be grown directly on the automatic X-ray diffractometer. This 'in situ' crystallization technique has been developed in our laboratory and employed for three similar molecular crystals: ethane (C_2H_6), hexamethylethane [$C_2(CH_3)_6$: HME], and hexamethyldisilane [$Si_2(CH_3)_6$: HMDS].

A structural analysis of the two solid phases of ethane has already been published (Van Nes & Vos, 1978). The low-temperature phase crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$. However, the analysis of the plastic phase does not seem conclusive: the two different models are refined with six parameters for only twelve independent Bragg peaks and give a C—C bond of 1.41 Å.

Unlike ethane, the plastic phase of HME extends over a very wide temperature range (Table 1). When the temperature increases, the molecular orientational probability of this compound changes continuously from very localized at the transition to quasi-isotropic at the melting point. The study of HMDS has been carried out in a parallel way to that of HME; we expect to characterize the relations of the inertial molecular tensor anisotropy with their dynamical properties.

* IUPAC name: 2,2,3,3-tetramethylbutane.

0108-7681/86/010078-07\$01.50

Table 1. Temperatures and enthalpies for the solid-solid transitions (T_i) and the melting points (T_m)

	T_i (K)	H_i (kJ mol ⁻¹)	T_m (K)	H_m (kJ mol ⁻¹)
Ethane (a)	89.82 (2)	2.14	90.27 (2)	0.58
HME (b)	152.5	1.56	373.8	2.42
HMDS (c)	221.7	5.25	287.7	1.25

(a) Eggers (1975). (b) Scott, Douslin, Gross, Oliver & Huffman (1952). (c) Suga & Seki (1959).

II. Experimental conditions

(1) Crystallization and thermal treatment

Non-porous quartz capillaries 0.3 mm in diameter were filled with these compounds and vacuum sealed. All the thermal treatments during crystallization were performed directly on the X-ray diffractometer using a nitrogen gas flow (Leybold apparatus).

(a) *Ethane*. It should be pointed out that the monoclinic cell has two parameters nearly equal to the cubic one; therefore, the (011) monoclinic and cubic Bragg reflections will have nearly the same θ diffraction angle. This peak observed during the thermal treatment will give information on the quality of the sample in each phase.

A cubic single crystal was grown from a small plastic germ obtained through the following procedure (Muller, 1981):

(i) Starting with a polycrystalline monoclinic sample obtained by cooling to 85 K, we first increased the temperature very slowly to as near the melting point as possible. In the plastic phase, the (011) Bragg peak was alone but very wide.

(ii) When this peak almost completely disappeared, the small intensity still observed was assumed to correspond to a monocrystalline plastic germ.

(iii) The temperature was then lowered to 90.05 (10) K in 0.05 K steps, an accuracy required by the small temperature range of the plastic phase (0.45 K).

Recorded Bragg peaks were all unique and of width 0.15° (FWHM), showing the good quality of the single crystal. The cubic lattice parameter is $a = 5.307$ (3) Å.

(b) *HME*. Single crystals of HME were obtained 'in situ' by slow sublimation at a cold point created with a temperature gradient along the capillary between 282 and about 290 K.

The structure of HME was recorded at four temperatures: 282, 242, 201 and 172 K. An accurate measure of the lattice parameter from 155 K to 293 K fits in well with that deduced previously above room temperature (Seyer, Bennet & Williams, 1949) (Fig. 1). When cooling from the plastic phase, the transition to the ordered phase appeared at 153 ± 1.5 K. The crystal did not shatter but was composed of domains. On reheating, the Bragg peaks of the cubic phase had a width of 0.5° (FWHM), to be compared to the 0.15° observed before this thermal treatment.

(c) *HMDS*. Single crystals of HMDS were grown directly 'in situ' on the diffractometer in a similar way to ethane, using the Bridgman method. The cubic structure [$a = 8.426$ (5) Å] was only recorded at 225 K because of the softness of this compound at higher temperature. Bragg reflections were composed of a unique peak of width 0.30° (FWHM). A very important delay to the transition may exist when the temperature is decreased: the crystal only shattered at 200 K.

For these last two compounds, we noticed that the mosaicity of the single crystals decreased slowly after they had been grown, certainly owing to the molecular self-diffusion in the lattice, as pointed out by NMR experiments (Albert, Gutowsky & Ripmeester, 1972; Chadwick, Chezeau, Folland, Forrest & Strange, 1975).

(2) Data collection and weighting scheme

We used an automatic X-ray diffractometer (Philips PW 1100) with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å) and a 0.8 mm \varnothing collimator. θ - 2θ scans were used with speeds of $0.009^\circ \text{ min}^{-1}$ and fixed scan widths of 1.30° .

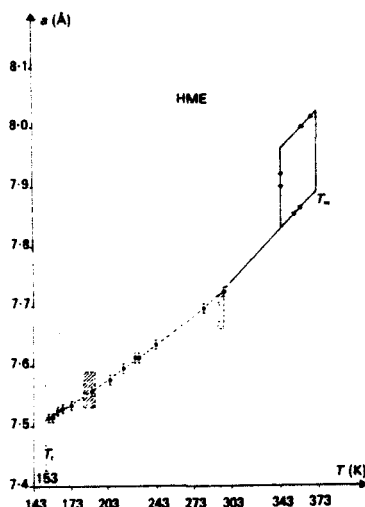


Fig. 1. Lattice parameter a versus temperature. The continuous line (above 300 K) has been measured by dilatometry (Seyer *et al.*, 1949). The upper line between 347 K and T_m is only observed when the temperature is decreased from the liquid phase. The two large error rectangles at 295 and 188 K represent the values measured by Reynolds (1979) on Weissenberg photographs.

For the three molecular crystals the system is body-centred cubic with $Z = 2$. The condition $F_o(h, k, l) = F_c(\bar{k}, h, l)$ was always verified and allowed us to reject the space groups $Im\bar{3}$ and $I23$. Therefore, if we take into account the D_{3h} molecular symmetry, only one space group is possible: $Im\bar{3}m$.

For the three compounds several hundreds of diffraction peaks were measured of which only 9 independent reflections were retained ($F_o/\sigma \geq 3$) for ethane, 17 for HMDS, and 30–34–40–52 for HME (respectively at 282–242–201–172 K).

In order to be sure that secondary extinction did not occur, comparisons of strong reflections for two different crystals were performed for HME and HMDS. Within 5%, the experimental intensities were always in the same ratio for the two crystals of each compound, and hence no extinction corrections were applied. The low absorption coefficients rule out corrections.

In plastic crystals, there are always some Bragg reflections whose intensities are very strong compared to the others. Therefore a weighting scheme is needed to use all the experimental data. We have tried to minimize the weighted R factor:

$$wR^2 = \frac{\sum |F_o - |F_c||^2 \sigma^{-2}}{\sum F_o^2 \sigma^{-2}} \quad (1)$$

$$R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o}$$

with $\sigma^2 = \sigma_c^2 + E^2 F_o^2$. σ_c is the standard deviation from counting. E is a constant value chosen so that wR and the classical R factor are nearly equal. According to this condition the best E values were 0.02 for ethane and HME and 0.005 for HMDS.*

III. Structural modes

Structural analysis of plastic crystals can be carried out either with a Frenkel model, or with the decomposition of the atomic orientational average density on symmetry-adapted functions.

(1) Molecular description

In the following, we shall consider the molecules as rigid, as verified for HME by Raman diffusion (Gharby, Sauvajol, Fontaine & More, 1985). Whatever the method used, the atoms are first defined with respect to a molecular referential whose Oz axis is the molecular threefold axis (called the Δ axis) (Fig. 2). One can describe the molecules of HME and HMDS with only five parameters ($d, d', \alpha', d'', \alpha''$) and that of ethane with three parameters (d, d', α'); these were fixed at the usual values (within 1%). The D_{3h} symmetry of the HME and HMDS molecules

* Lists of structure factors and anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 42323 (4 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

allows two different conformations known as LEM and CALDER. They correspond to each other by a 60° rotation of the methyl groups around the C-C or Si-C axes. In the case of HME, we shall call the central C atoms those placed on Δ , and the six other C atoms lateral. As explained below, the structural refinements showed that the Δ axis always coincides with the $\langle 111 \rangle$ axes (four equilibrium positions).

In this case, when H atoms of ethane (or lateral C atoms of HME and HMDS) lie in the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ planes, the molecule can occupy two positions called A and B in the following, corresponding to H atoms (or lateral C atoms) close to the $\langle 001 \rangle$ or $\langle 110 \rangle$ axes, respectively.

(2) Frenkel model

In this model, atoms are fixed at well defined equilibrium positions: their orientational probabilities are Dirac δ functions. The effect of thermal motions on the structure factors is taken into account with a Debye-Waller temperature factor, $\exp(-W)$. This description assumes the harmonicity of the thermal motions and is therefore only suitable when they are of small amplitude.

For each equilibrium position, the temperature factor $\exp(-W)$ is calculated with two symmetrical tensors: T (translations) and L (librations). These two tensors T and L must take into account the molecular symmetry and the local order produced by the neighbouring molecules.

Therefore, assuming that the time-averaged local order has C_3 uniaxial symmetry around the Δ threefold molecular axis, we have to apply D_{3h} symmetry to the T and L tensors, which are reduced to four mean-square amplitudes:

L_{\parallel} for librations of the molecule around the Δ axis;
 L_{\perp} for librations perpendicular to the Δ axis;
 T_{\parallel} for translations along the Δ axis;

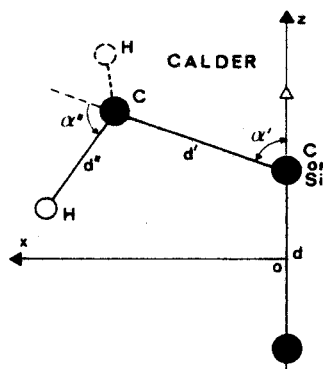


Fig. 2. Description of atoms in a molecular system: Δ threefold axis along OZ and the XOZ plane being a mirror. The molecular system used with the symmetry-adapted functions is obtained from this figure, by a 30° rotation around OZ . C or Si atoms are in black and H atoms in white. The LEM conformation corresponds to $\alpha'' = -70.5^\circ$.

T_{\perp} for translations along any axis perpendicular to the former.

The W factor is then expressed as follows:

$$W/2\pi^2 = X_{\parallel}^2 T_{\parallel} + X_{\perp}^2 T_{\perp} + (X \wedge M)_{\parallel}^2 L_{\parallel} + (X \wedge M)_{\perp}^2 L_{\perp}, \quad (2)$$

where M is the vector joining each atom to the origin of the crystal lattice; X is the scattering vector; X_{\parallel} , $(X \wedge M)_{\parallel}$, X_{\perp} and $(X \wedge M)_{\perp}$ are the components of X and $X \wedge M$ respectively along and perpendicular to the molecular threefold axis (Δ).

When thermal motions are isotropic, there exist only two different isotropic mean-square amplitudes. We shall write them T_i and L_i :

$$T_i = T_{\perp} = T_{\parallel}, \quad L_i = L_{\perp} = L_{\parallel}. \quad (3)$$

We have taken into account the shortening effect arising from the librations. The relative shortening $\Delta M/M$ of the interatomic distances is equal to $L_i(\text{rad}^2)$ when thermal motions can be considered as isotropic.

(3) Symmetry-adapted function analysis

In this method (Amoureux, Sauvajol & Bee, 1981), the averaged probability that a molecule will be in a particular orientation with respect to the crystal axes is expanded on rotator functions. The A_{mm}^l coefficients of this expansion are introduced as parameters in the refinements. If we take into account the molecular (D_{3h}) and lattice (cubic) symmetries, the non-zero A_{mm}^l terms up to order 10 correspond to $l = 4, 6, 8, 10$ and $m = 1$.

These coefficients can be separated into two groups:

- (i) the A_{11}^l which fix the orientation of the molecular Δ axis;
- (ii) the other A_{1m}^l terms ($m' \neq 1$) which determine the molecular orientation around the Δ axis. These terms are all equal to zero for a cylindrical probability around this Δ axis.

The free isotropic rotation corresponds to the zeroth order only ($A_{11}^0 = 1$). For each l order, the number of determinable A_{mm}^l terms is always lower than, or equal to, the number of 'independent' atomic shells describing the molecule (Prandl, 1981). Two different shells are 'independent' if the atoms of these two shells do not correspond to the same polar angles in the molecular system. The total number of different shells is two in ethane and four in HME and HMDS. However, in these last two compounds, averaged H atoms, the C atoms to which they are bound and the origin of the molecular system are nearly aligned. This approximation is all the more exact as the H scattering factor is small in X-ray experiments. One can then only expect two or three A_{mm}^l parameters to be refined for each order l . In a first approximation, we neglected the translation-rotation coupling and we used an isotropic translational amplitude T_i .

Table 2. *Translational and librational thermal parameters refined with a Frenkel model*

Compound	Conformation	Position	wR(%)	R(%)	$T_1(\text{\AA}^2)$	$T_2(\text{\AA}^2)$	$T_3(\text{\AA}^2)$	$\sqrt{L_1}(\text{\AA})$
Ethane (90.05 K)		B	12.1	11.8	0.19 (4)			23 (5)
		A	7.3	9.2	0.18 (2)			22 (3)
HMDS (225 K)		B	29	34	0.25 (8)			10 (5)
		A	5.1	5.1	0.28 (2)			13 (2)
		A	4.4	5.1		0.32 (3)	0.26 (3)	14 (2)
HME (172 K)	CALDER	{ B A+B	42					
			23					
			7.9	5.1	0.060 (2)			8.0 (3)
			5.5	4.9	0.061 (1)			7.5 (3)
			4.3	4.1	0.061 (1)			
	CALDER {		3.5	3.3		0.052 (3)	0.066 (3)}	7.5 (2)
HME (201 K)	CALDER {	A	{ 4.7 4.3	{ 4.4 3.6	0.073 (2)			
					0.064 (5)	0.077 (5)}	8.8 (2)	
HME (242 K)	CALDER		5.8	5.3	0.095 (3)			10.2 (2)
HME (282 K)	CALDER		6.9	6.2	0.117 (6)			11.0 (3)

Table 3. A_{1m}^l and T_i parameters, refined with symmetry-adapted functions and the CALDER conformation for HME and HMDS

The theoretical values corresponding to the molecule fixed without librations at its A equilibrium positions are indicated on the first line ($A_{11}^8 = 0.21$, $A_{11}^{10} = -0.65$).

Compound	wR(%)	R(%)	$T_1(\text{\AA}^2)$	$-A_{11}^4$	A_{11}^6	A_{12}^4	A_{12}^6	$-A_{13}^6$	$-A_{13}^8$	$-A_{13}^{10}$
Molecule fixed in position A without librations				0.51	0.63	0.86	0.54	0.56	0.75	0.45
Ethane (90.05 K)	5.3	8.7	0.19 (1)							
	2.4	4.1	0.197 (8)	0.50 (6)						
	2.0	3.9	0.201 (6)	0.59 (5)	0.44 (8)					
HMDS (225 K)	13.5	14.2	0.33 (6)							
	6.9	8.1	0.35 (4)	0.70 (30)						
	5.8	7.1	0.32 (4)	0.65 (15)	0.50 (20)					
HME (172 K)	17	13	0.14	0.62						
	5.3	3.4	0.062 (2)	0.361 (17)	0.40 (9)	0.817 (27)	0.371 (20)	0.54 (10)	0.73 (3)	0.162 (14)
HME (201 K)	4.1	2.6	0.071 (3)	0.350 (18)	0.35 (10)	0.756 (27)	0.331 (21)	0.48 (10)	0.66 (3)	0.132 (14)
HME (242 K)	2.4	1.8	0.095 (2)	0.330 (13)	0.30 (10)	0.651 (26)	0.274 (18)	0.43 (5)	0.52 (3)	0.100 (11)
HME (282 K)	1.9	1.6	0.112 (2)	0.291 (15)	0.24 (10)	0.601 (23)	0.206 (25)	0.38 (5)	0.44 (2)	0.50 (12)

IV. Structures of ethane and HMDS

(1) Frenkel model (Table 2)

In these two compounds, the molecules are localized in the A positions. In ethane the relatively small difference in wR (4.8%) between the two positions A and B arises from the fact that they differ only in the positions of the H atoms. The use of an anisotropic Debye-Waller factor does not bring a significant reduction of wR.

In HMDS, the very important translational amplitude (63 K below the melting point) corresponds to the very important molecular self-diffusion observed in NMR (Albert *et al.*, 1972), certainly increased by about 2% of impurities (probably hexamethyl-disiloxane). The use of an anisotropic Debye-Waller factor shows a small anisotropy in the translational term. The small number (17) of observed independent Bragg peaks does not allow LEM or CALDER conformations to be distinguished.

(2) Symmetry-adapted functions (Table 3)

The relatively small wR value (particularly for ethane) refined with a free isotropic rotational model ($A_{mm}^l = \delta_{l,0}$) is a confirmation of the large librational amplitude. With both compounds a good description is obtained with a constant cylindrical charge density (only $A_{11}^l \neq 0$) up to order 6. The small number of measured independent reflections limits the number of parameters.

The $C(\Delta)$ orientational probabilities of the molecular Δ axes [Amoureux *et al.*, 1981; equation (22)] are very similar for the two compounds and they show (Fig. 3) that the equilibrium positions are well aligned along the $\langle 111 \rangle$ axes.

V. Structure of HME

(1) Frenkel model (Table 2)

(a) *Equilibrium positions and molecular conformation.* In order to define precisely the equilibrium posi-

tions and the conformation in the plastic phase of HME, we first analysed the experimental data recorded at 172 K (maximum number of observed Bragg peaks: 52).

The refinements clearly show that there exists only one equilibrium position (*A*) around the molecular Δ axis. In the following, with the Frenkel model, we always used this *A* position in the refinements. We then tried to determine the H positions by introducing either 6 equilibrium positions around the C-C bond (conformation LEM + CALDER) or only 3 (LEM or CALDER). According to the best refinements it seems that the CALDER conformation is the most probable. Consequently, in the solid phase of this compound the rotations of methyl and *tert*-butyl groups would both be of order 3. Whatever the model used, whether Frenkel or with symmetry-adapted functions, the best refinements have always been obtained for the CALDER conformation. However, the *wR* value with the LEM conformation draws nearer the CALDER one as the temperature increases, and they are nearly equal at 282 K. In the following, we shall only give the results concerning the CALDER conformation.

(b) *Variations of the thermal parameters with temperature.* We then carried out the refinements corresponding to the four experimental temperatures with an isotropic Debye-Waller factor. Table 2 reporting the different results shows that the lower the temperature, the more suitable the Frenkel model. Indeed, the *wR* factor decreases with temperature in spite of the increasing number of independent measured Bragg peaks. The variation of T_i is almost proportional to the temperature, but that of L_i is not (Fig. 4). This effect is certainly correlated to the fact that the isotropic molecular tumbling between the $\langle 111 \rangle$ axes is very slow at 172 K and becomes very fast for a small increase of temperature (Bee, 1985). This L_i term would then partially reflect the release of this isotropic reorientation. The use of an anisotropic Debye-Waller factor only sensibly improves the refinements at 172 and 201 K. The amplitude of the translational thermal motions is a little smaller along the molecular Δ axis than it is

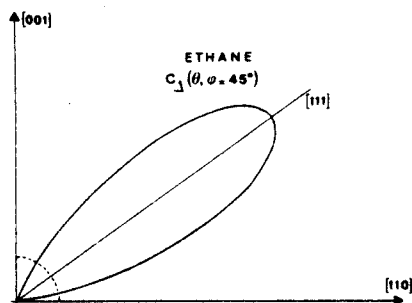


Fig. 3. Orientational probability in a $(1\bar{1}0)$ plane for the Δ molecular threefold axis of ethane. The circle corresponds to the value $\frac{1}{4\pi}$ for a completely random distribution of orientations.

perpendicular to it. However, even for these low temperatures, the two L_{\parallel} and L_{\perp} values stay equal to the previous L_i value.

(2) Symmetry-adapted functions (Table 3)

(a) *A_{1m}^l parameters introduced in the refinements.* As for the Frenkel model, we first analysed the experimental data recorded at 172 K introducing the CALDER conformation. Initially, we used a constant spherical charge density, but the agreement was very poor: *wR* = 64%. A refinement with a free cylindrical density leads to A_{11}^l values (Table 3) fitting in well with aligned molecular Δ and lattice (111) threefold axes. However, the high final *wR* value (17%) indicates that the molecular uniaxial rotation is not free but strongly hindered. We had then to modulate the molecular orientational probability around the Δ axis and then to refine the other A_{1m}^l ($m' \neq 1$) parameters. There exist 'a priori' too many parameters (12 up to order 10) and we know that only two or three of them can be deduced at each *l* level from the refinements.

We then had to set aside the A_{1m}^l parameters which have negligible influence on the refinements. All these trials were processed using as initial A_{1m}^l values in the refinements those deduced from the equilibrium positions with the Frenkel model. The functions adapted to D_{3h} symmetry may have small values for some atoms of this particular molecule. This would then correspond to unrefinable A_{1m}^l terms. This is the case at orders 8 and 10 for the lateral C atoms and, therefore, only the two central ones fix the A_{11}^8 and A_{11}^{10} parameters which were then eliminated, their determination needing Bragg peaks with $h^2 + k^2 + l^2 \geq 300$ (Amoureux *et al.*, 1981).

For similar reasons one can see in Table 3 that A_{11}^6 and A_{13}^6 are not accurately defined. When a LEM conformation is used with the same A_{1m}^l parameters, the results are very similar, but *wR* = 6.1% and *R* = 4.1%.

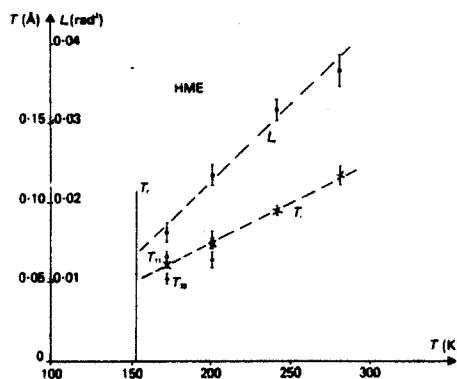


Fig. 4. Isotropic thermal parameters deduced from the Frenkel model: L_i (●) and T_i (×). The anisotropic translational parameters are only represented at 172 and 201 K when they differ from T_i : T_{\perp} (○) and T_{\parallel} (Δ).

(b) *Variations with temperature of the A_{lm}^i parameters.* In a second stage, we carried out the refinements corresponding to the other three experimental temperatures, with the same eight parameters. As it was foreseeable, contrary to the Frenkel model, this method is more and more suitable as the temperature increases and the molecular orientational probability is less localized. When the temperature decreases, the $|A_{lm}^i|$ terms increase continuously (Fig. 5) from zero (isotropic rotational diffusion) to their values corresponding to the A equilibrium positions (without libration). We have represented in Fig. 6, in the $(1\bar{1}0)$ plane, the orientational probability of the molecular Δ axis, at 172 and 282 K. It can be seen that when the temperature decreases, the molecular Δ axis is more and more localized along the $\langle 111 \rangle$ cubic-lattice axes. It is important to know if this molecular orientational probability is a good description of the reality. If we take into account the eight equilibrium positions (four of which are discernible) the isotropic librational mean-square amplitude deduced from this method is:

$$L_i = [16\pi C_\Delta \langle (111) \rangle]^{-1}. \quad (4)$$

The L_i values deduced from (4) are always higher than those obtained with the Frenkel model. This difference arises because the A_{m1}^i ($l > 6$) terms are not used in our refinements, as opposed to the Frenkel model which takes into account all the existing l orders. This hypothesis is verified by the fact that the difference between the two $\sqrt{L_i}$ determinations decreases from 4.2 to 2.6° when the temperature increases from 172 to 282 K.

If we suppose that order 10 is sufficient to describe the orientational probability, one can obtain an esti-

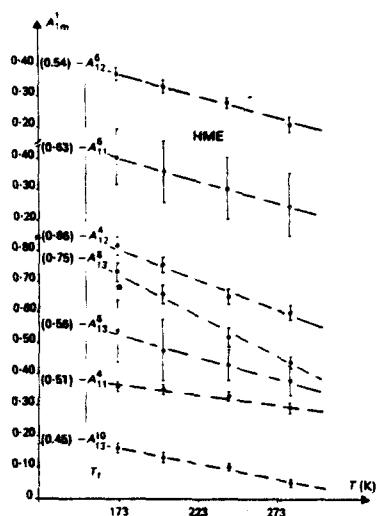


Fig. 5. A_{lm}^i values (with error bars) versus temperature for HME. We have also indicated in brackets the theoretical values corresponding to the 'equilibrium positions' deduced with the Frenkel model, without libration.

mation of the A_{11}^8 and A_{11}^{10} parameters. As we know the exact L_i value refined with the Frenkel model, we can deduce the correct value of $C_\Delta \langle (111) \rangle$ with equation (4) and then the two previous terms can then be obtained [Amoureux *et al.*, 1981; equation (22)]. We have found that their relative evolution, with respect to their Frenkel values (without libration), is 0.9 at 172 K and 0.2 at 282 K. Therefore, we obtain $A_{11}^8 \approx 0.18$, $A_{11}^{10} \approx -0.58$ at 172 K and $A_{11}^8 \approx 0.04$, $A_{11}^{10} \approx -0.13$ at 282 K.

VI. Discussion

The structures of three similar compounds in their plastic phases (ethane, HME and HMDS) have been analysed by two different methods: a Frenkel model and a decomposition of the molecular orientational probability on symmetry-adapted functions. These two methods always lead to the same 'equilibrium positions' and to the same translational Debye-Waller factor. The molecules occupy four different equilibrium positions which correspond to an alignment of the molecular Δ and lattice $\langle 111 \rangle$ threefold axes. Moreover, around these $\langle 111 \rangle$ axes, they have only one equilibrium position: the six lateral C atoms (or H atoms for ethane) being in the $(1\bar{1}0)$ planes, close to the $\langle 001 \rangle$ axes.

In the case of HME, the refinements have always been slightly better for the CALDER conformation than for the LEM one, particularly near the transition. We have tried to compare the advantages and disadvantages of the two different structural analyses.

The Frenkel model needs only a very small number of parameters with very simple significances. Its description of the reality is all the better as the molecular orientations are localized: the thermal motions are assumed to be harmonic.

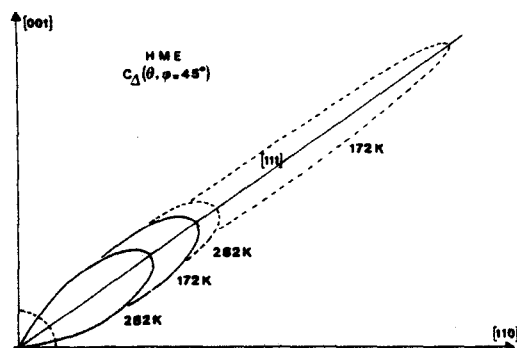


Fig. 6. Orientational probability in the $(1\bar{1}0)$ plane for the Δ molecular threefold axis of HME. The circle corresponds to the value $\frac{1}{4}\pi$ for a completely random distribution of orientations. Full curves correspond to the A_{lm}^i values of Table 3. Dashed curves are obtained by introducing in addition the calculated values: $A_{11}^8 = 0.18$, $A_{11}^{10} = -0.58$ at 172 K and $A_{11}^8 = 0.04$, $A_{11}^{10} = -0.13$ at 282 K.

On the other hand, the method with symmetry-adapted functions always requires more parameters. Its use is mainly interesting when the molecular orientations are not really localized, because the librational anharmonicity is then taken into account. However, two problems may occur in this method which is available only for rigid molecules:

(i) When the translational amplitude is very important, as for HMDS, the Bragg reflections are only observable for small values, even if the molecular orientations are localized. It is then very difficult to deduce from the refinements the orientational molecular probability.

(ii) When the functions adapted to the molecular symmetry have negligible values for the atoms of the external shells of the molecule, the corresponding A_{mm}^l terms are only related to the internal shells and are not then easily refinable. In this case, occurring in HME, the molecular orientational probability deduced from the refinements is less localized than in reality, mainly at low temperature.

However, the comparative use of these two different methods gives a very accurate view of the long-range order in plastic crystals.

We would like to thank Professors Fouret and Lefebvre for their interest in this work and Drs Sauvajol, Gharby and Gors for interesting discussions.

References

- ALBERT, S., GUTOWSKY, H. S. & RIPMEESTER, J. A. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 1332-1336.
- AMOUREUX, J. P., SAUVAJOL, J. L. & BEE, M. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 97-104.
- BEE, M. (1985). Unpublished.
- CHADWICK, A. V., CHEZEAU, J. M., FOLLAND, R., FORREST, J. W. & STRANGE, J. H. (1975). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, pp. 1610-1622.
- EGGERS, D. F. (1975). *J. Phys. Chem.* **79**, 2116-2118.
- GHARBY, J., SAUVAJOL, J. L., FONTAINE, H. & MORE, M. (1985). *J. Raman Spectrosc.* **16**, 79-89.
- MULLER, M. (1981). Thesis, CNAM, Lille.
- PRANDL, W. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 811-818.
- REYNOLDS, P. A. (1979). *Mol. Phys.* **37**, 1333-1348.
- SCOTT, D. W., DOUSLIN, D. R., GROSS, M. E., OLIVER, G. D. & HUFFMAN, J. M. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 883-888.
- SEYER, W. F., BENNET, R. B. & WILLIAMS, F. C. (1949). *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3447-3450.
- SUGA, H. & SEKI, S. (1959). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **32**, 1088-1093.
- VAN NES, G. J. H. & VOS, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1947-1956.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE XIII

CONCLUSION

