

N° d'ordre : 1405

50376
1987
253

50376
1987
253

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Thierry BELGRAND



ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DU DIAGRAMME DE PHASES (P,T) D'UN COMPOSE PRESENTANT DES PHASES INCOMMENSURABLES : LE TETRAMETHYLAMMONIUM TETRACHLOROZINCATE (TMATC - Zn)

Soutenue le 23 Juillet 1987 devant la Commission d'Examen

M. H. FONTAINE
M. J.L. SAUVAJOL
M. J. LEFEBVRE
M.H. DUBOIS

Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois	Président
Chargé de recherche, U.S.T.L. Montpellier	Rapporteur
Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois	Examineur
Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois	Examineur

*A mes parents,
A Isabelle.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associé au C.N.R.S. (U.A. 801) dirigé par Monsieur le Professeur Fouret.

Je remercie Monsieur le Professeur Fouret de m'avoir accueilli dans le Laboratoire et des conseils avisés qu'il m'a prodigués.

Monsieur J.L. Sauvajol, chargé de recherche au C.N.R.S. m'a fait l'honneur de juger ce travail, je lui en exprime ma reconnaissance.

Messieurs les Professeurs J. Lefebvre et H. Dubois ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury, je les remercie vivement.

Monsieur le Professeur H. Fontaine m'a été d'une aide précieuse dans la réalisation de ce travail, il a su me communiquer la rigueur de la démarche que doit appliquer un chercheur, je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie également Messieurs M. Muller, Ingénieur C.N.R.S. et M. Prévost pour la qualité des cristaux qu'ils ont su faire croître avec beaucoup de patience.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les collègues du Laboratoire que j'ai sollicités et qui ont contribué à la réalisation de ce travail, toujours avec beaucoup de disponibilité.

Un grand merci à C. Parsy qui a assuré dans des délais très brefs avec beaucoup de compétence et de gentillesse la dactylographie de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Messieurs S. Fauquemberg et R. Carey qui se sont acquittés de la reproduction et Monsieur J.M. Raffaud qui s'est chargé de faire avec un soin particulier, les figures et schémas de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
INSTRUMENTATION	5
I - Introduction	9
II - Système de génération de pression et températures	9
III - Automatisation du spectromètre Raman - Acquisition et gestion des données Bibliographie	21
RAPPELS EXPERIMENTAUX	
I - Présentation	39
II - Structure du TMatC-Zn	39
III - Etude aux rayons X	44
IV - Etude par diffusion Brillouin et mesures ultrasonores	39
V - Relaxation magnétique nucléaire	39
VI - Diagramme de phase du TMatC-Zn	51
VII - Etudes par diffusion Raman Bibliographie	53
RAPPELS THEORIQUES	
I - Vibrations dans les cristaux moléculaires	57
II - Transitions structurales	58
III - Phases incommensurables	62
IV - Diffusion de la lumière par les cristaux Bibliographie	70 82
TECHNIQUE EXPERIMENTALE	
I - Fabrication des cristaux	87
II - Elaboration des échantillons	87
III - Dispositif expérimental de diffusion	88
RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I - Prévisions en termes de théorie des groupes	95
II - Etudes en fonction de la pression et de la température	105
II.1 - Justifications des isothermes étudiées	105
II.2 - Justifications du choix des polarisations	106
II.3 - Déroulement de ce travail	106
II.4 - Aspect général des spectres	108
II.5 - Isotherme 32°C	113

	A. Polarisation VH	113
	B. Polarisation HV	130
	C. Résumé de l'étude à T = 32°C	144
II.6 -	Isotherme 29°C	
	A. Polarisation HV	146
	B. Résumé de l'étude à T = 29°C	168
II.7 -	Isotherme 14°C	174
	A. Polarisation HV	174
	B. Polarisation VH	186
	C. Résumé de l'isotherme 14°C et construction d'une partie du diagramme	199
II.8 -	Isotherme 5°C	203
	Bibliographie	214
CONCLUSION		217
ANNEXE A		223
ANNEXE B		231

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études menées au laboratoire sur les composés appartenant à la famille des tétraméthylammonium tétrahalogéno métallate $(N(CH_3)_4)_2 MX_4$. Ces composés, pour la plupart, présentent au moins une phase incommensurable dans le domaine P,T.

Ce travail fait suite à l'étude par diffusion Raman faite par J. Hénocque sur ce composé en fonction de la température à pression atmosphérique d'une part et en fonction de la pression à température ambiante d'autre part. Son intérêt s'était essentiellement porté sur le composé deutéré.

Notre objectif est d'apprécier l'apport de la spectroscopie Raman dans l'étude des transitions de phase en fonction de la pression et de la température par la construction d'un diagramme de phase dans le domaine P,T à partir des modifications subies par les évolutions des modes de réseau lors des transitions structurales présentées par le tétraméthylammonium tétrachlorozincate $[N(CH_3)_4]_2 Zn Cl_4$ (abrégié par la suite par TMATC-Zn).

Ce mémoire est décomposé en six parties.

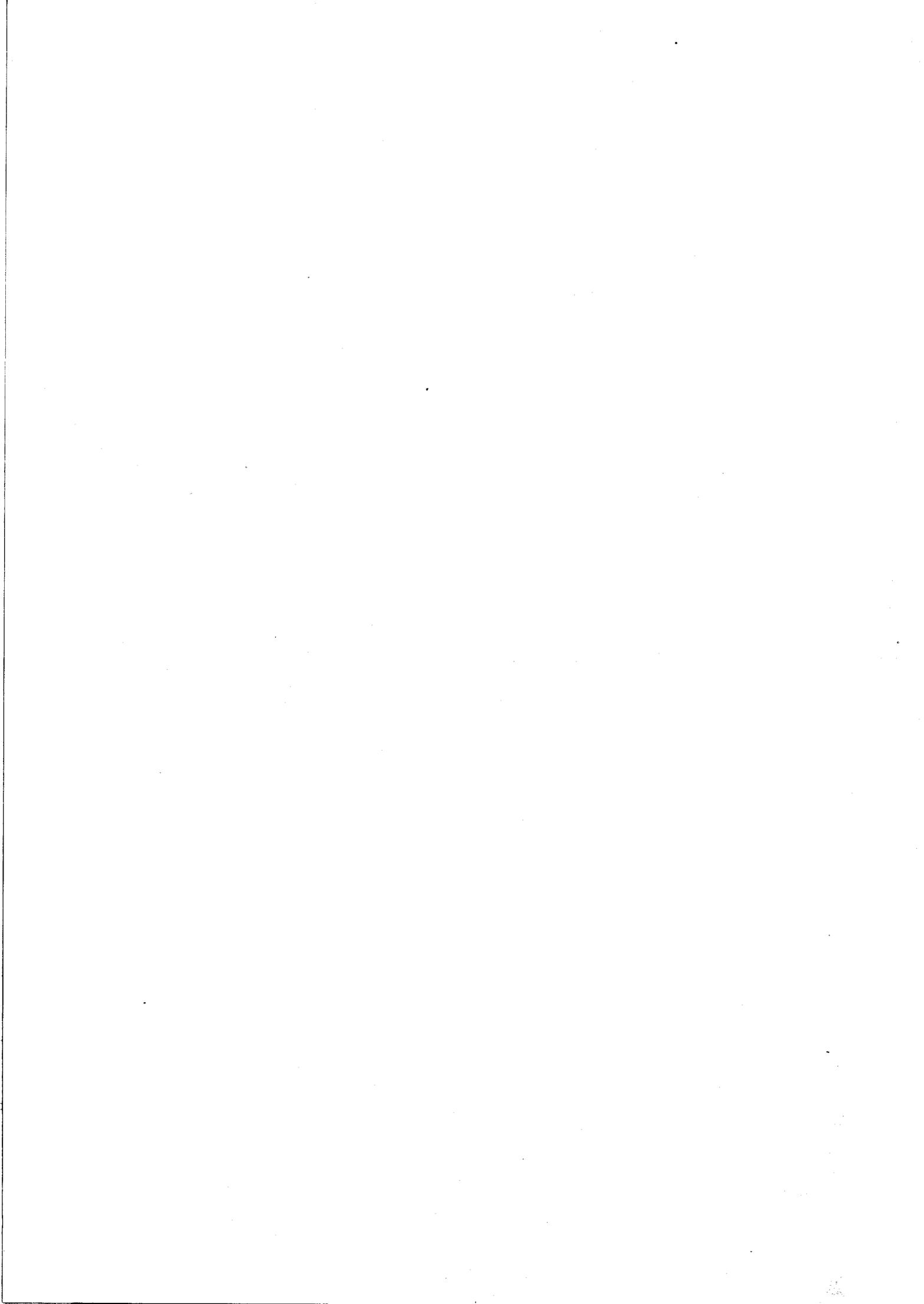
Dans un premier temps sera décrite l'élaboration du montage nécessaire à la réalisation de spectres Raman pour un point donné du plan (P,T) puis seront fournies les performances de ce système. Viendront ensuite les diverses étapes dans la modification du spectromètre qui ont conduit à sa configuration actuelle.

La seconde partie est consacrée au rappel des différents résultats obtenus sur le TMATC-Zn et portés à notre connaissance.

Nous ferons quelques brefs rappels théoriques concernant les cristaux moléculaires et leurs transitions de phase, ainsi que sur les phases incommensurables qui constituent les divers phénomènes étudiés dans ce travail. Nous verrons comment ils se manifestent du point de vue de la diffusion Raman.

Après avoir relaté les conditions dans lesquelles ont été menées ces expérimentations, nous reportons les résultats issus des différentes mesures en les analysant en terme de transition structurale puis à l'issue de ceci, nous reportons le diagramme de phase construit à partir de notre étude.

La dernière partie de ce mémoire est constituée par la conclusion.



I

INSTRUMENTATION

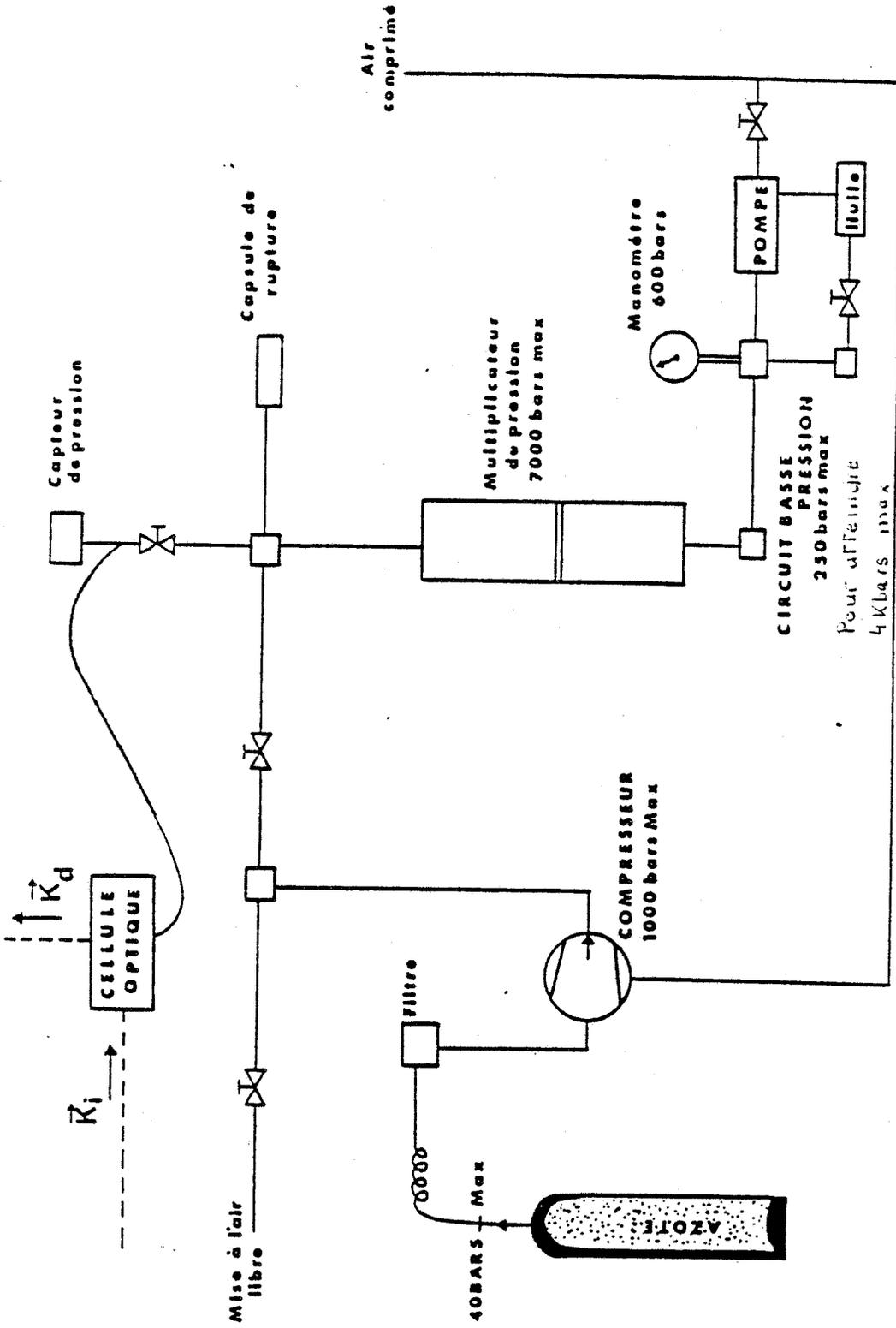


FIGURE 1 : Représentation schématique du montage alimentation en pression de la cellule.



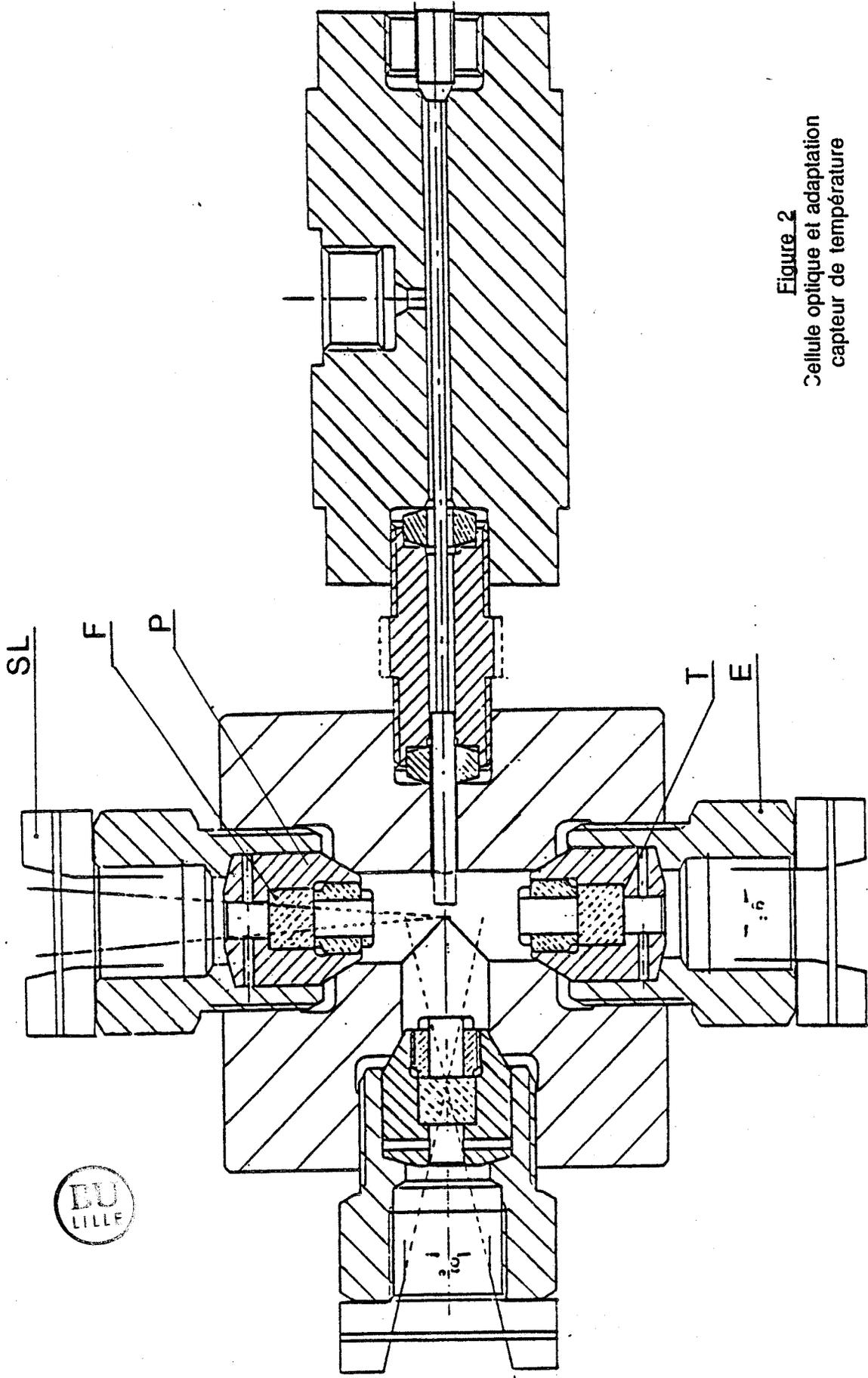


Figure 2
Cellule optique et adaptation
capteur de température

I - INTRODUCTION

L'étude que nous nous sommes proposé de mener à bien suppose de pouvoir choisir une isotherme quelconque à partir du diagramme de phase existant dans la plage de température -40°C , 40°C et d'y faire varier la pression. Il fallait donc bâtir un système à même de satisfaire nos exigences envers le tétraméthylammonium tétrachlorozincate mais aussi que cette réalisation puisse avoir une utilisation future, étendue à l'étude d'autres corps.

II - SYSTEME DE GENERATION DE PRESSIONS ET TEMPERATURES

II.1 - Réalisation des hautes pressions

La mise sous pression hydrostatique de l'échantillon placé au centre d'une cellule optique a été réalisée par apport d'azote gazeux. Ce fluide compresseur a été préféré aux liquides pour sa commodité d'emploi, son inertie chimique ainsi que pour son bon rapport pureté/coût.

Le gaz est injecté dans la cellule au travers d'un capillaire grâce au circuit générateur de pression (figure 1), conçu et réalisé au laboratoire par H. Fontaine. Il est composé par deux étages :

- Un compresseur à membrane permettant d'obtenir des pressions allant jusque 1 kbar ;
- Un multiplicateur de pression dont le principe de fonctionnement utilise le rapport des sections différentes entre deux pistons, montés chacun à l'extrémité d'un même axe. Du côté des basses pressions (section la plus grande), le circuit est alimenté par de l'huile. Ce multiplicateur prend le relais du premier étage pour des valeurs de pressions supérieures à 1 kbar et génère des pressions pouvant atteindre 7 kbars.

Le premier étage permet d'effectuer un ajustement très fin de la pression dans la cellule par contrôle de la pression de l'azote à l'entrée ou en agissant sur le débit du compresseur. Au contraire, il est plus délicat de faire varier lentement la pression au-delà de 1 kbar, l'huile induisant le déplacement du piston dans le corps du multiplicateur étant envoyée par

petites quantités mais de façon périodique. Le remède à ce problème pourrait être d'intercaler une pompe manuelle ayant une action continue sur le déplacement du piston.

II.2 - Cellule optique

La cellule optique de fabrication NOVA (figure 2) a été réalisée dans un acier au NI-CR dont les caractéristiques sont proches de celles de l'acier (AISI 316). Les fenêtres [F] sont constituées par des monocristaux de saphir de forme cylindrique dont l'axe est parallèle à l'axe optique de façon à conserver la polarisation de la lumière. La transmission de la lumière par ces saphirs est proche de 90 % pour les radiations utilisées lors des expériences.

L'étanchéité au niveau des fenêtres est opérée d'une part en appliquant un couple de 24 N.m aux écrous [E] appuyant les cônes porte saphir [P] contre les sièges de la cellule ; d'autre part, le gaz comprimé appuie fortement les saphirs contre des joints annulaires en Téflon [T], garnissant les sièges de chaque porte saphir.

Un porte échantillon, représenté figure 3, maintient le cristal en place dans la cellule suivant l'orientation désirée. Le mouvement de rotation que cette pièce peut subir autour de l'axe de la cavité cylindrique est empêché par de la graisse à vide introduite entre les deux faces de contact. La fenêtre aménagée dans ce porte objet, afin de laisser passer la lumière diffusée par le cristal peut présenter une surface supérieure à celle de ce dernier, dans ce cas il faut ajuster la grandeur de cette fenêtre aux dimensions de l'échantillon en mettant un cache afin que les raies Raman diffusées par l'azote ne perturbent pas les enregistrements.

La cellule est fixée sur une platine, liée au spectromètre, qui autorise une translation verticale et une translation horizontale selon la direction du faisceau diffusé.

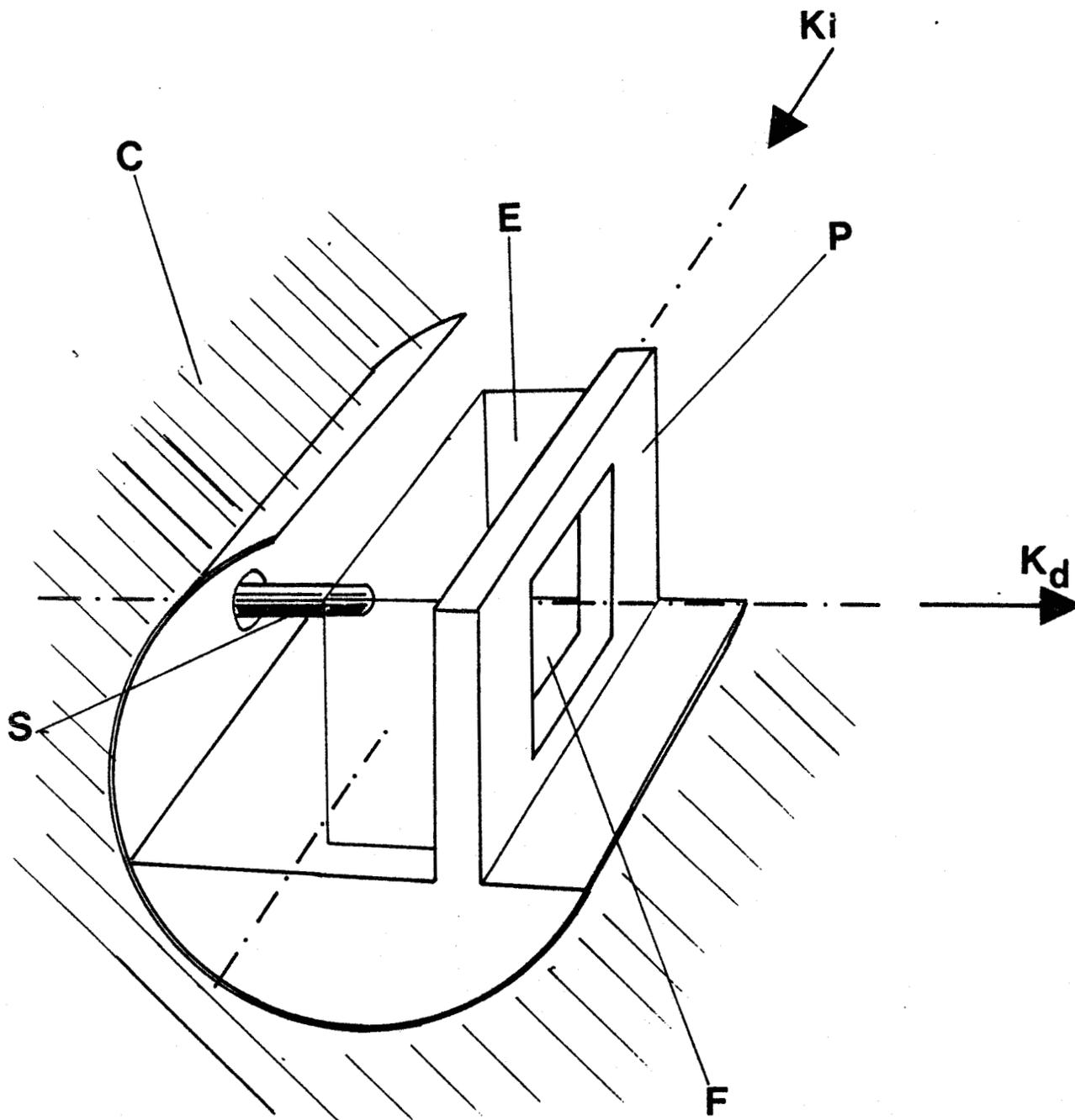


Figure 3

Schéma du porte échantillon

C : corps de la cellule ; S : sonde de température ; P : porte échantillon ;
E : échantillon ; F : fenêtre pour diffusion



II.3 - Conception-réalisation du système de mise en température

Le matériau dans lequel a été réalisée la cellule peut supporter une pression hydrostatique d'une valeur maximum égale à 4 kbars dans un intervalle de températures compris entre -40°C et $+40^{\circ}\text{C}$. Au-delà de ces limites, des fissurations sont à craindre dans le corps de la cellule. Cette plage de températures couvre la partie du diagramme que nous désirons étudier.

Le laboratoire disposait d'un thermostat permettant la circulation d'un liquide dont la température peut être ajustée entre les valeurs extrêmes -60°C et $+40^{\circ}\text{C}$. La puissance frigorifique de ce thermostat a été reportée sur la figure 4. La régulation en température est assurée par cet appareil (à mieux que $5 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$). Ces différentes caractéristiques ont incité à utiliser ce thermostat pour établir une circulation de fluide calorigène autour de la cellule.

Une enceinte isotherme (figure 5) a été élaborée, constituée par deux anneaux de cuivre destinés à être parcourus par le fluide ; ils sont reliés entre eux par un cylindre du même matériau de façon à ce que la surface d'échange entre la paroi isotherme et le corps de la cellule soit aussi importante que possible.

Afin d'éviter le givre qui se formerait sur les fenêtres de saphir dans le cas des études menées à des températures inférieures à 0°C , nous avons adapté sur les écrous [E] des pièces de Téflon [SL] portant de fines lamelles de verre, usinées de façon à ce que les ouvertures des faisceaux incidents et diffusés vues par le cristal ne soient pas modifiées. Malheureusement, cette protection s'est révélée insuffisante, il a fallu remédier à ce problème en envoyant de l'azote à faible débit sur les fenêtres pour ne pas perturber le signal (l'air comprimé d'emploi plus aisé n'a pas été utilisé en raison de traces d'huile qui se déposent sur les fenêtres en les opacifiant).

L'ensemble cellule-enceinte isotherme a été recouvert par une enceinte adiabatique constituée de mousse isolante. Le liquide calorigène est transmis du thermostat à la cellule par des durites soigneusement enrobées de gaine isolante.

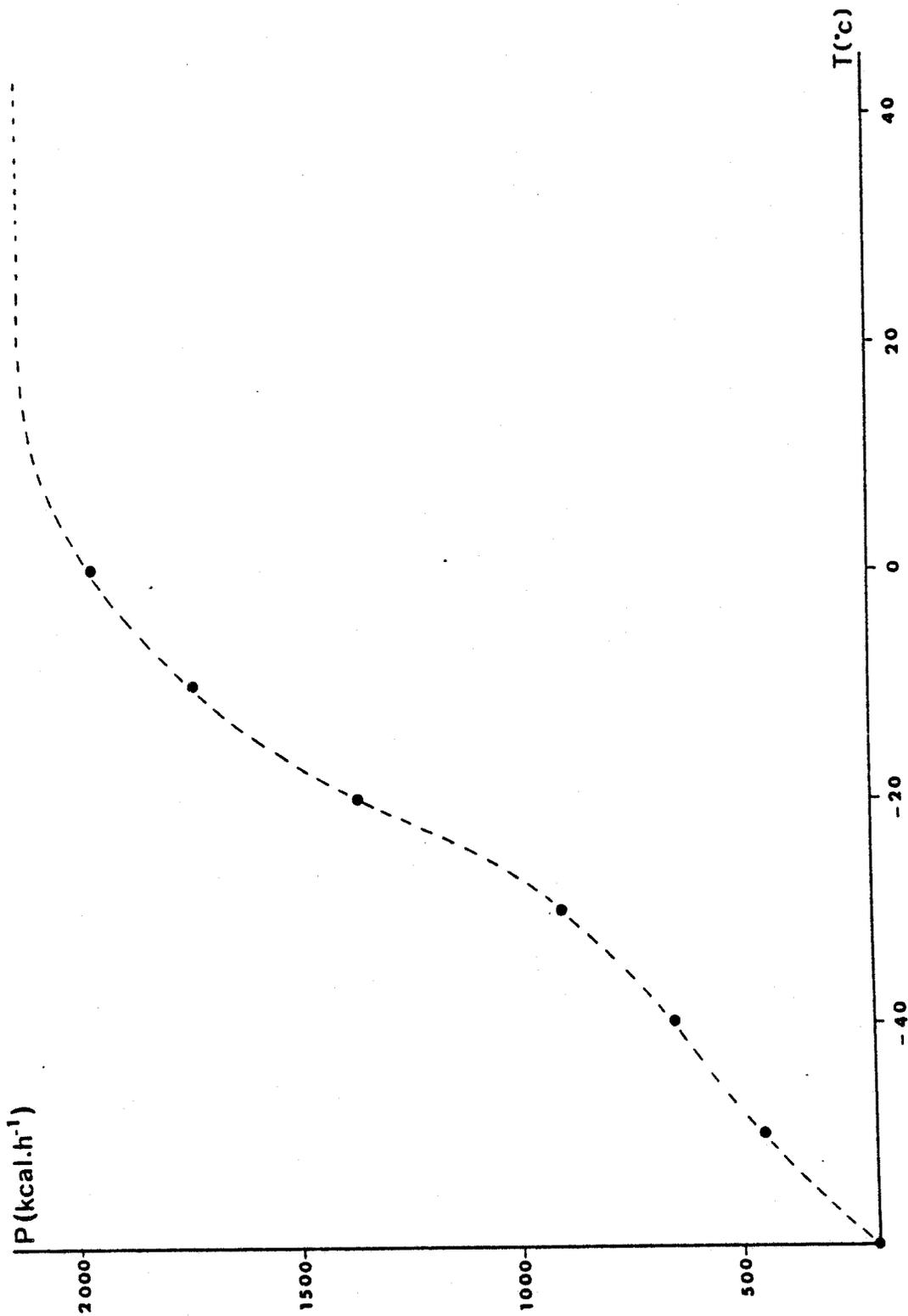


Figure 4
Puissance frigorifique du Haake KT 60



La conception de cet appareillage a été menée avec un souci d'encombrement minimum qu'imposait son implantation sur le spectromètre.

11.4 - Mesure de température

La connaissance de la température de l'échantillon était rendue nécessaire afin d'établir un diagramme de phases [P,T] du corps étudié. La température du bain thermostaté, régulée à $.05^{\circ}\text{C}$ près n'est pas, en général, identique à celle régnant dans la cellule, et ce, car malgré l'ensemble des précautions qui ont été prises, il existe toujours des échanges thermiques avec l'atmosphère environnante d'autant plus importants que l'écart de température entre les deux milieux est grand. La cellule de masse et de capacité calorifique importantes offre une grande inertie thermique rendant sa mise en température beaucoup plus lente que celle du liquide calorigène mais présente l'avantage d'une très forte atténuation des fluctuations possibles de température. Chaque déplacement dans le diagramme de phase, par une variation de température ou de pression, d'un point à un autre, doit pouvoir être contrôlée ainsi que doit pouvoir être déterminé l'instant à partir duquel le nouvel équilibre est atteint. Pour avoir accès à toutes ces informations, il a été envisagé d'introduire une sonde de température, dans le corps de la cellule à proximité immédiate de l'échantillon analysé. Les caractéristiques du capteur ne devaient pas être sensibles au facteur de pression et posséder la meilleure précision possible dans le domaine de températures exploré. Parmi les solutions les plus courantes (figure 6) avaient été retenues deux possibilités :

- le thermocouple cuivre constantan de sensibilité 78 microvolts par degré dont la caractéristique de la f.e.m. en fonction de T est quasilineaire entre -40°C et 40°C mais dont l'emploi nécessite une référence de température connue.

- une résistance de platine de caractéristique $R = f(T)$ linéaire avec une valeur de 100 ohms à 0°C .

La Société NOVA était en mesure de nous fabriquer une gaine résistant à une pression de 4 kbars, contenant noyé dans une céramique soit un thermocouple, soit une résistance au platine. Le thermocouple malgré ses dimensions ponctuelles n'offrait pas la souplesse d'emploi de la résistance au

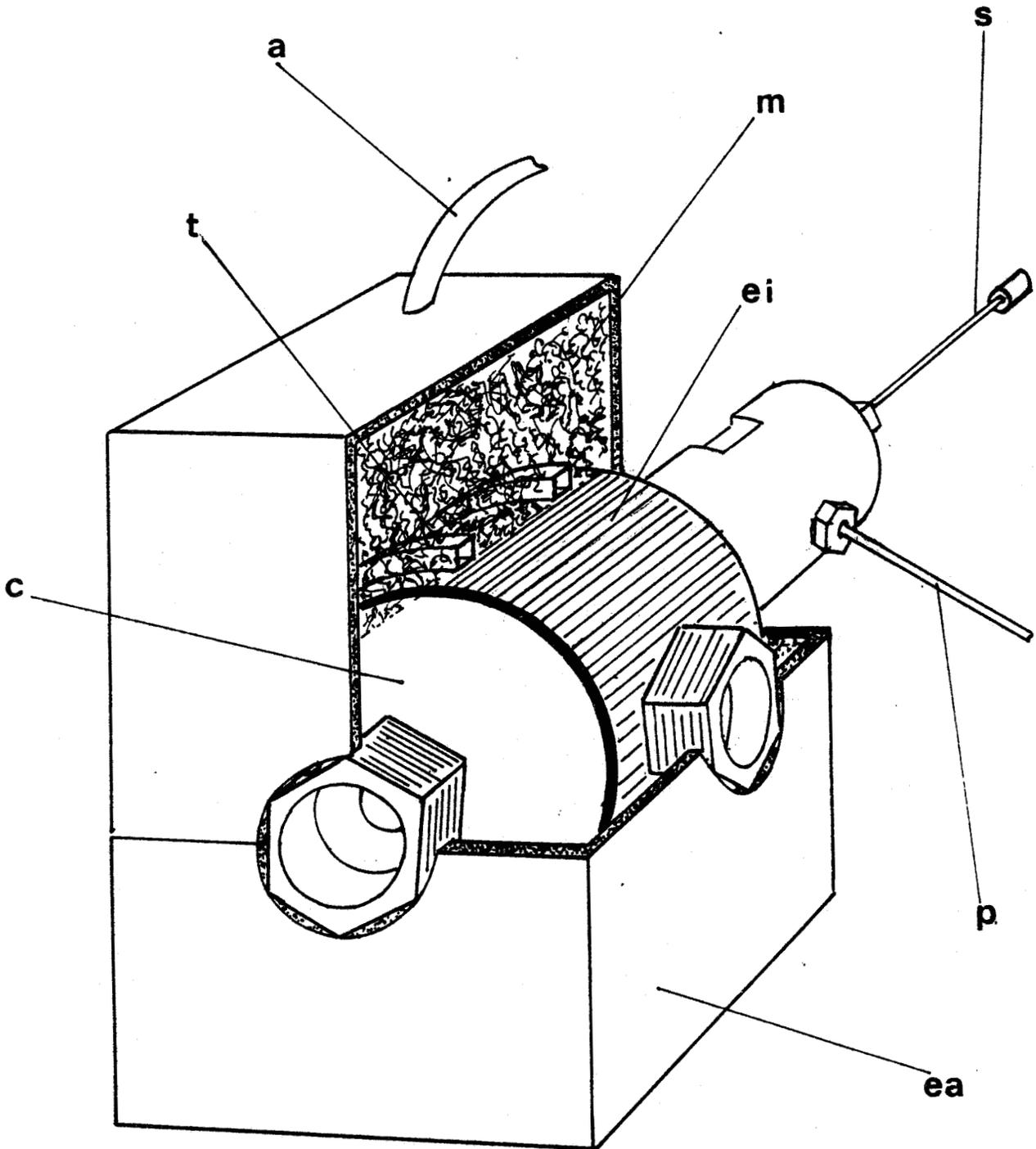


Figure 5

Schéma du dispositif de refroidissement de la cellule Haute Pression

- a : tubulure d'amené du fluide calorigène
- t : anneaux de circulation du fluide calorigène
- ei : enceinte isotherme, m : mousse isolante
- c : cellule haute pression, s : sonde de température
- ea : enceinte adiabatique, p : capillaire amenée pression



platine, en outre il nous avait été signalé, d'expérience, que la valeur de la f.e.m. pouvait être influencée par la pression. Dans un premier temps, c'est donc la sonde au platine qui a été retenue.

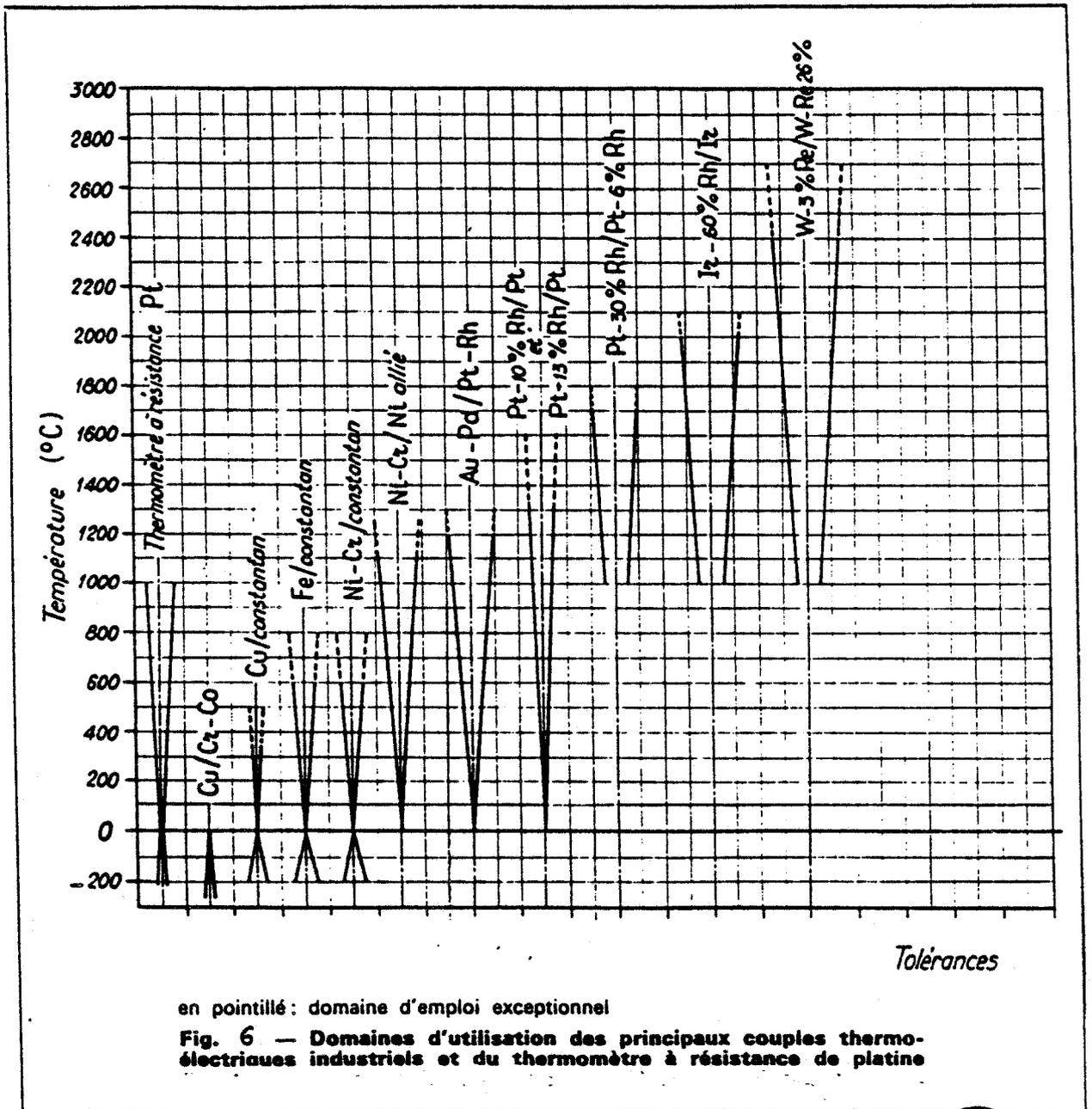
Pour ne rien modifier à la structure même de la cellule, par raison de sécurité, la sonde a été introduite par le conduit d'amené d'azote. La longueur de la gaine a été calculée de manière à ce que son extrémité, où est logé soit le thermocouple, soit la résistance de platine se trouve située à 3 mm (figure 2) du centre de la cellule dans le prolongement de l'axe optique de la fenêtre de diffusion. Les échantillons possédant une dimension d'environ 4 mm selon cette direction, la température est ainsi mesurée à 1 mm du cristal. Le gaz à l'équilibre présente un milieu homogène et à haute pression assure une conduction thermique convenable entre l'échantillon et la sonde de température. Les échantillons analysés doivent être le plus transparent possible pour ne pas être chauffés localement par le faisceau laser de façon importante, ce qui fausserait la mesure de température effectuée.

Au cours du premier essai sous pression, l'extrémité de la sonde à résistance de platine s'est écrasée sous une pression de 700 bars ; la céramique de protection n'avait pas rempli l'espace compris entre la résistance et la gaine métallique (figure 8). Une seconde sonde dans une gaine renforcée en bout, de section plus importante, n'a pas non plus résisté à une pression supérieure à 700 bars. Devant l'échec de l'utilisation de la résistance au platine pour ce genre de mesures, il a fallu recourir à l'emploi d'un thermocouple cuivre-constantan qui a donné satisfaction. Signalons que pour chaque réalisation de capteurs, les délais se sont révélés très longs.

II.5 - Performances de l'ensemble

Les fluctuations de l'affichage de la différence de potentiel entre le point de référence situé à température ambiante et la soudure dans la cellule ont une amplitude maximale de 2 μ V.

Les essais ont montré qu'il était possible de couvrir la plage de -40°C, +40°C avec des vitesses de mise en température raisonnables. La pression maximale qui ait pu être atteinte est de 3500 bars, au-delà se produisent des microfuites au niveau des fenêtres qui altèrent fortement la



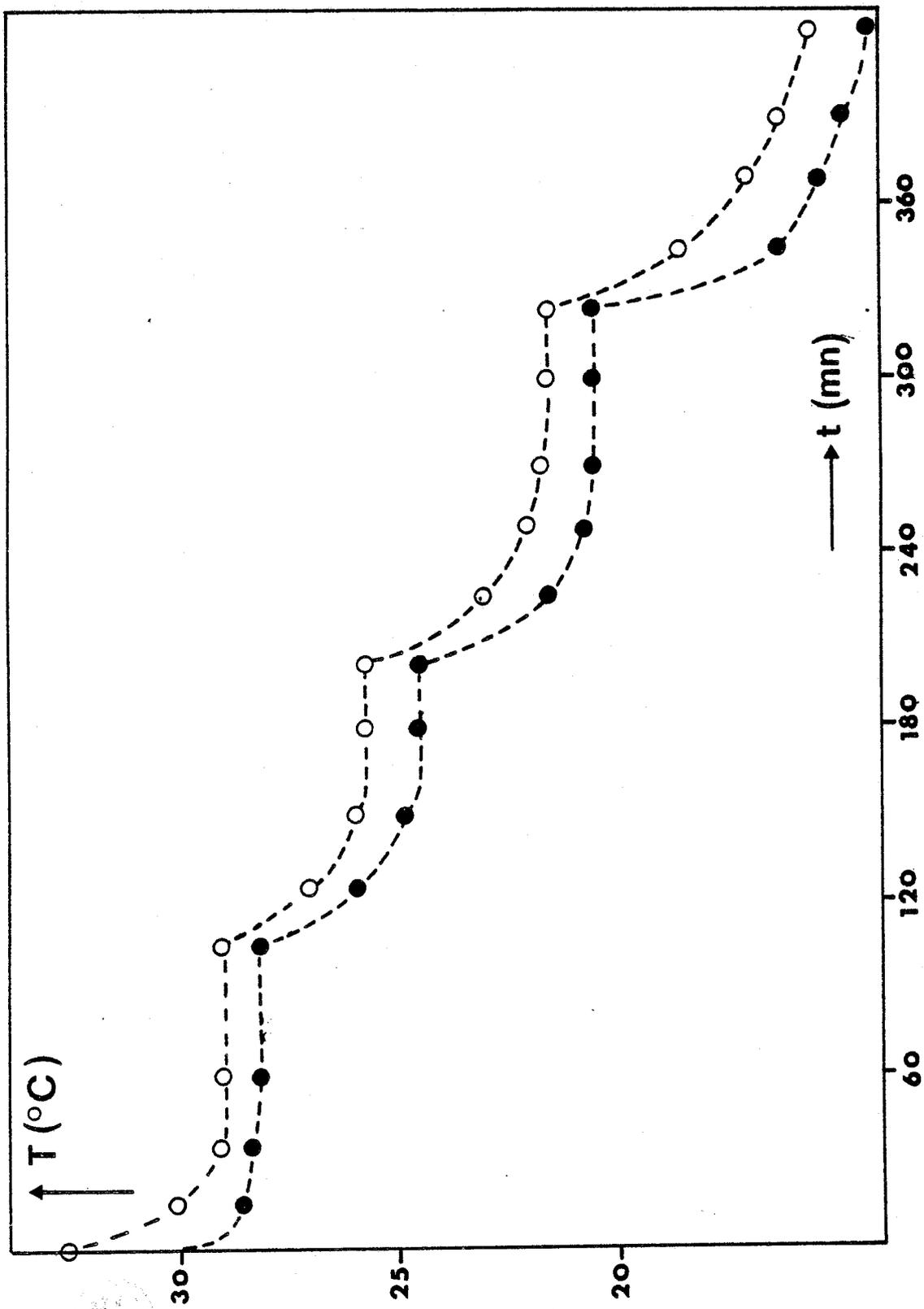


Figure 7
Exemple de mise en température du Haake KT 60 ●
et de la cellule ○ en fonction du temps

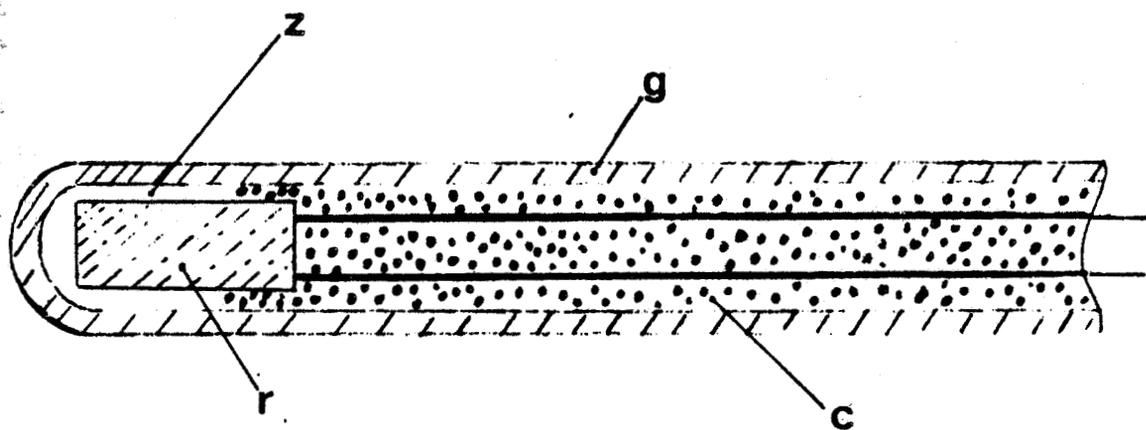
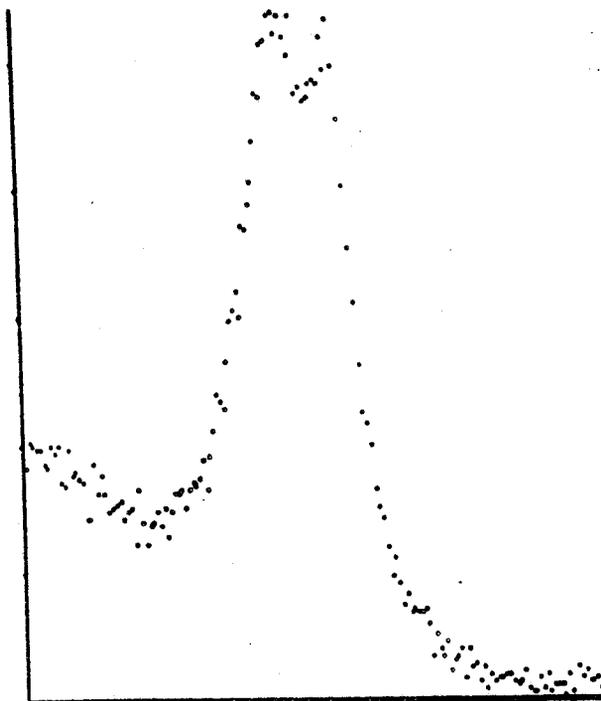


Figure 8

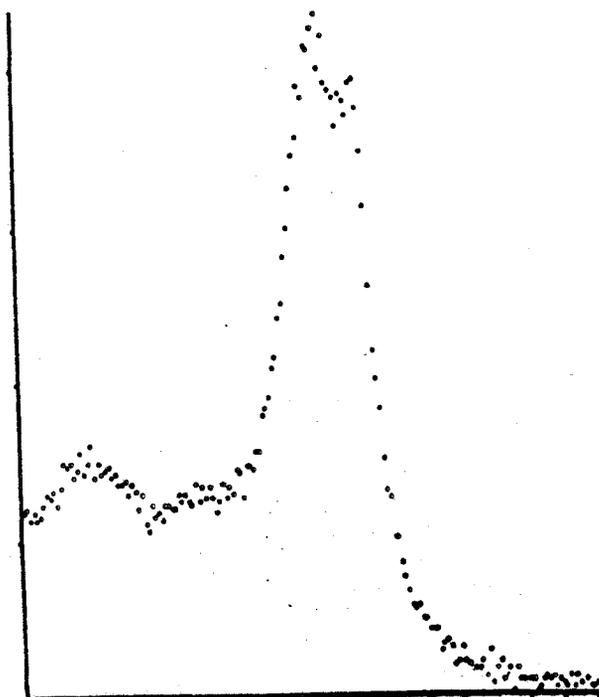
Schéma de la sonde à résistance de platine avant écrasement

z : zone non comblée par la céramique ; g : gaine ;
r : résistance ; c : céramique





Spectre enregistré à
 $T = 14^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ bar}$



Spectre enregistré à
 $T = -37^{\circ}\text{C}$; $P = 500 \text{ bars}$



Figure 9

stabilité en pression. Pour le domaine dans lequel nous avons travaillé, la stabilité était de 2 bars pour des spectres dont la durée d'enregistrement atteignait 7 heures. Sur la figure 9, nous avons reporté un spectre enregistré à 14°C à pression atmosphérique et un autre à 500 bars, -38°C.

Toutefois, si ce matériel nous a permis de réaliser un grand nombre de points de mesures, il n'en présente pas moins une lourdeur d'emploi, l'accès à l'échantillon n'étant possible qu'après démontage complet de l'ensemble constituant le système de mise en température et de la cellule haute pression.

III - AUTOMATISATION DU SPECTROMETRE RAMAN - ACQUISITION ET GESTION DES DONNEES

III.1 - Présentation

Le spectromètre à partir duquel ont été obtenus tous nos enregistrements est un modèle T 800 CODERG (figure 10) qui a subi au cours du temps de nombreux perfectionnements. Les développements qu'a connus la microinformatique ces dernières années ont permis d'adapter les techniques d'automatisation sur des appareils tels que le T800 et surtout de pouvoir numériser les spectres. Sous cette forme, il est alors possible d'obtenir des informations quantitatives sur les fréquences, largeurs ou intensités de chaque bande apparaissant dans un spectre.

III.2 - Configuration initiale du spectromètre

L'analyse en fréquences de la lumière diffusée par l'échantillon est effectuée par la rotation d'un triple monochromateur. Cette rotation est commandée par un moteur pas à pas entraînant une tige filetée qui induit le mouvement de translation d'un écrou sur lequel vient reposer une barre cosécante assurant la liaison avec l'axe porteur des réseaux (figure 11). La forme de cette barre a été calculée de manière à établir une correspondance linéaire entre la fréquence, mesurée en cm^{-1} , et le temps. Une commande électronique (RS 100) permet de choisir 17 vitesses de balayage comprises entre 1 et 2000 cm^{-1} par minute. La lumière analysée est recueillie par un photomultiplicateur, le signal qui en est issu est envoyé sur un amplificateur

intégrateur de constante de temps ajustable puis matérialisé sur une table traçante $x [t]$ dont la vitesse de défilement est couplée à la rotation des réseaux. Les spectres sous cette forme graphique offrent un traitement peu pratique et peu précis.

Les développements de la microinformatique ont alors permis une exploitation plus efficace des possibilités du spectromètre.

III.3 - Automatisation du spectromètre

En vue du traitement numérique des spectres, un système de pilotage et d'acquisition de données, informatisé ayant pour support un microordinateur SHARP MZ 80 K a été conçu et réalisé au laboratoire par MM. More et Sauvajol. Les parties optiques et mécaniques du spectromètre ont été conservées. Le déplacement du moteur pas à pas n'est alors plus commandé par le tiroir RS 100 mais contrôlé par le microordinateur qui lui envoie les impulsions, dont le nombre détermine le déplacement en fréquence. Il existe à présent une correspondance linéaire entre le nombre de pas moteur et la valeur de la fréquence. A la place de l'étage constitué de l'amplificateur intégrateur et de la table traçante a été substitué un ampli-discriminateur et un compteur de photons recueillant les impulsions issues du photomultiplicateur avant de les envoyer dans la mémoire de l'ordinateur. L'allure du spectre peut être suivie sur l'écran de visualisation du microordinateur au fur et à mesure de son enregistrement ; à l'issue de celui-ci, les données sont transférées sur une disquette. Pour les réglages, ainsi que pour effectuer l'enregistrement préliminaire d'un spectre, la partie ampli plus table traçante a été conservée.

L'acquisition des spectres est opérée de façon séquentielle, le microordinateur déplace les réseaux de manière à sélectionner une fréquence particulière, lorsqu'elle est atteinte, le compteur de photons accumule le nombre de coups pendant un temps T imposé par l'expérimentateur, au bout duquel la valeur obtenue est transférée dans la mémoire de l'ordinateur. Les réseaux sont à nouveau déplacés d'un intervalle de fréquence que le calculateur possède en mémoire, l'opération se répète ainsi entre les deux bornes d'étude du spectre. La vitesse de défilement des réseaux qui auparavant pouvait être choisie suivant les conditions expérimentales est à présent fixe pour des problèmes de synchronisation.

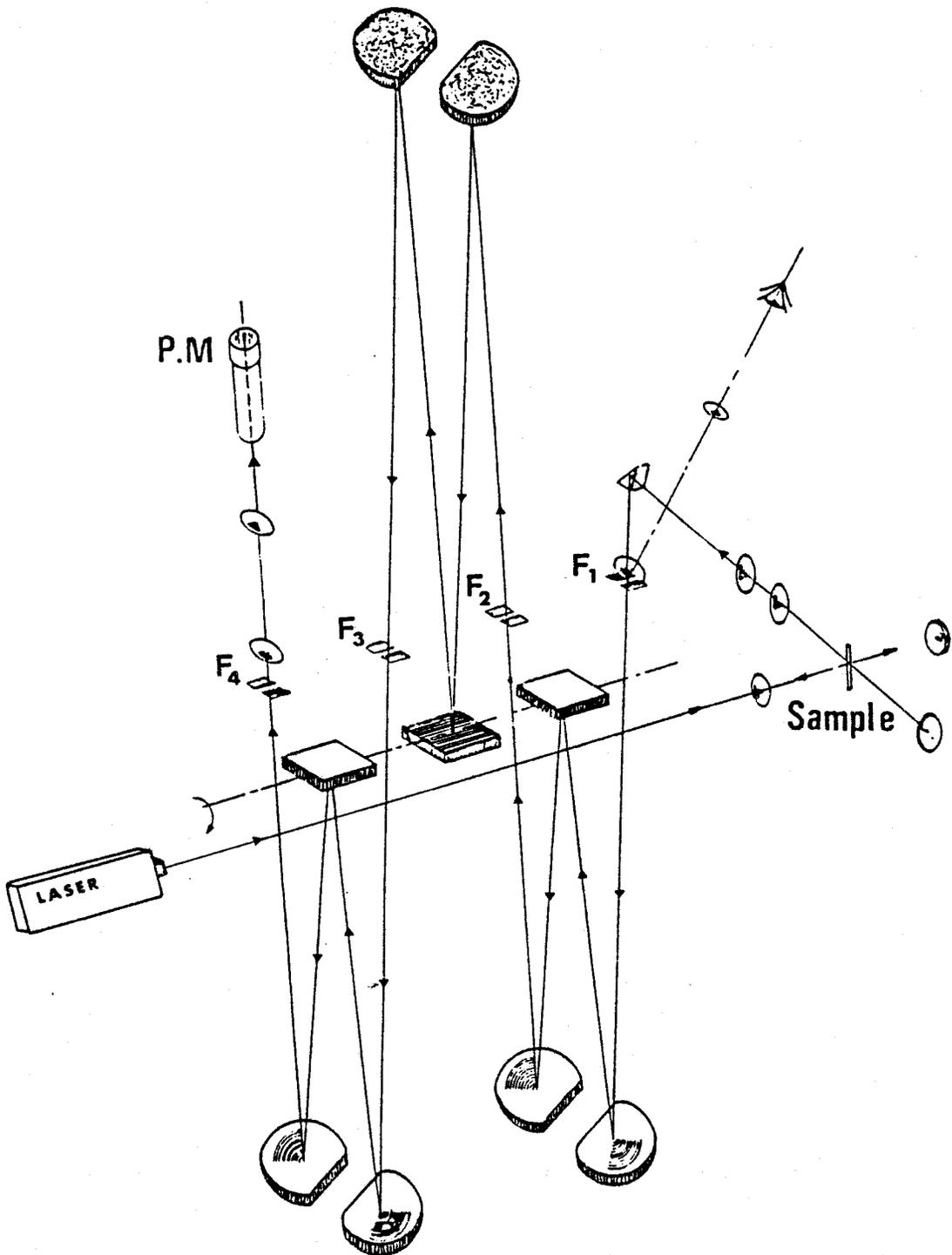


Figure 10
Schéma de principe du spectromètre CODERG T 800

Les données expérimentales sont ensuite transférées vers un miniordinateur afin d'être traitées.

Ce système bien que représentant un progrès par rapport à la configuration initiale du spectromètre laissait subsister les inconvénients suivants :

- repérage des valeurs de fréquences par comptage du nombre de pas moteur, par conséquent, une impulsion, non prise en compte par le moteur de déplacement des réseaux induit une erreur qui, se répétant devient importante et impossible à évaluer ni à corriger ;
- impossibilités de faire varier la vitesse de scan ;
- les pas en fréquences limités.

Ce système a donc été remplacé par une adaptation récente proposée par la Société DILOR, permettant de nous affranchir de ces problèmes.

III. 4 - Dernières améliorations apportées au spectromètre

III.4.a - Commande du spectromètre

Ce nouveau système de pilotage automatisé a été développé autour d'un microordinateur APPLE II E constituant le support logiciel associé à une électronique l'interfaçant avec le moteur de commande des réseaux.

Le mécanisme de déplacement des réseaux a dû être remplacé par un ensemble de même structure, de plus petites dimensions et fonctionnant selon le même schéma que celui décrit au paragraphe III.2 avec l'originalité de posséder un rattrapage d'erreur des fréquences dont nous rapportons le principe : (figures 12).

A l'écrou se déplaçant verticalement le long de la tige fileté a été attaché un capteur qui se translate sur une règle verticale codée linéairement en fréquence.

L'ordinateur qui possède en mémoire la fréquence associée à la position actuelle n du curseur ordonne au moteur de se déplacer d'un intervalle de fréquence déterminé par l'envoi d'un certain nombre d'impulsions afin d'atteindre la fréquence $n+1$ dont il a établi la valeur par calcul.

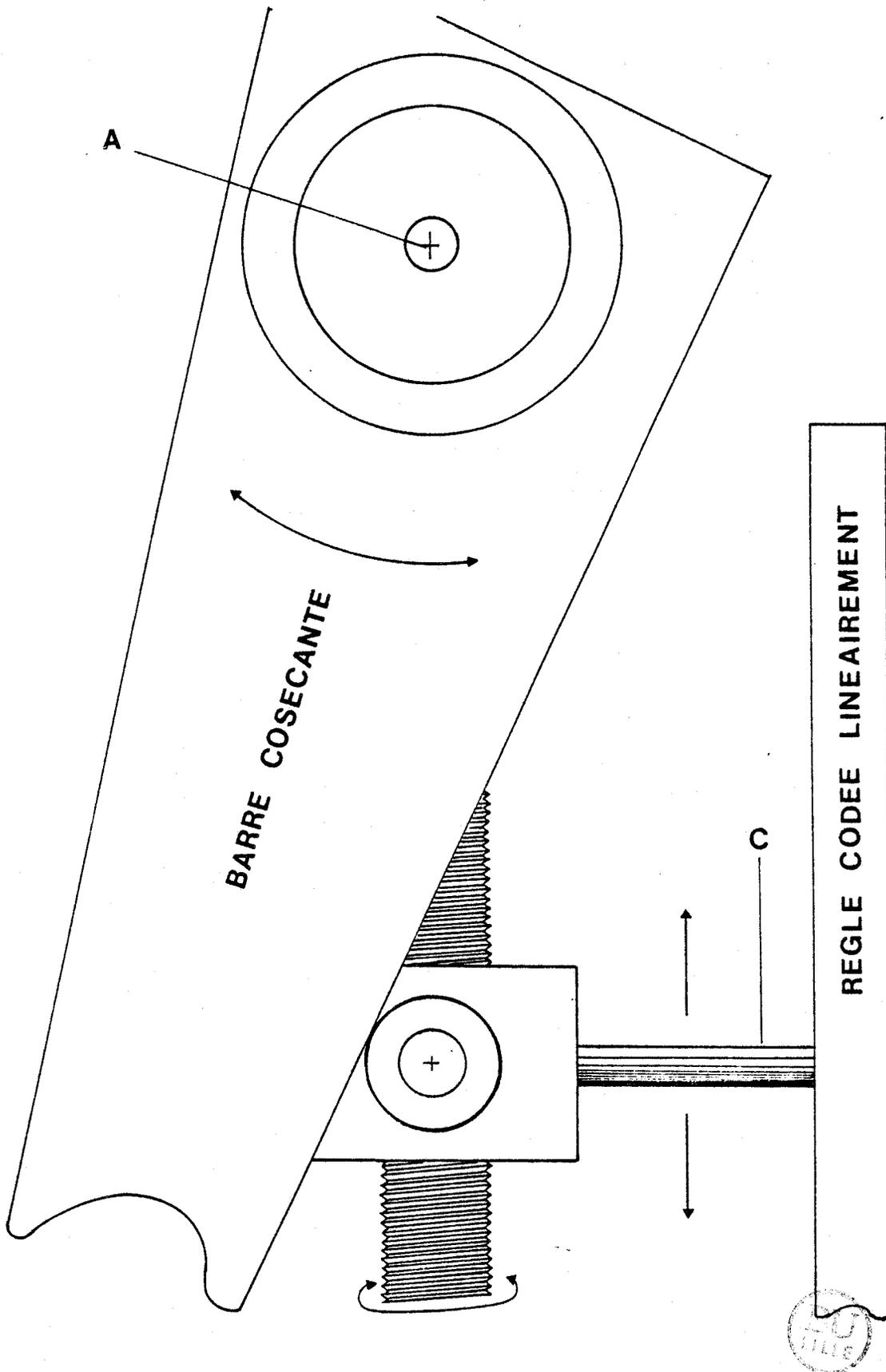


Figure 11

Schéma de principe du système de déplacement

A : axe de l'arbre porte réseaux ; C : curseur

Lorsque le déplacement a eu lieu, le calculateur compare la valeur lue par le capteur sur la règle avec celle qu'il a déterminée. Deux possibilités peuvent se présenter :

- les deux valeurs sont égales à $\pm .1 \text{ cm}^{-1}$, le prochain positionnement s'effectuera normalement ;

- la différence entre les deux valeurs est supérieure en valeur absolue à $.1 \text{ cm}^{-1}$, le prochain déplacement en fréquence se fera après que l'ordinateur ait déterminé le nombre de pas moteur à effectuer pour parvenir à la valeur de fréquence demandée et ainsi compenser l'erreur commise au cours du déplacement antérieur.

Les vitesses de balayage en fréquence peuvent varier de $.05 \text{ cm}^{-1}$ à $4000 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$, la plus petite variation de vitesse imposable est égale à $.05 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$.

III.4.b - Détection

Le boîtier MUKA dans lequel était implanté le système de refroidissement du photomultiplicateur RCA générant des parasites entraînant une altération du taux de comptage lors des enregistrements. Le remplacement nécessaire du photomultiplicateur a été effectué dans l'optique d'adapter au spectromètre amélioré un système de détection plus performant.

La solution retenue est un photomultiplicateur HAMAMATSU R 889 de plus petite taille fonctionnant, à température ambiante, avec un courant d'obscurité moins important. Il offre l'avantage d'un gain élevé pour une tension de fonctionnement égale à moins de la moitié de la valeur antérieure. Le Tableau 1 regroupe les caractéristiques des deux photomultiplicateurs. Les différences de dimension entre les deux détecteurs ont entraîné un changement de l'optique permettant la matérialisation de l'image du faisceau diffusé sur la photocathode.

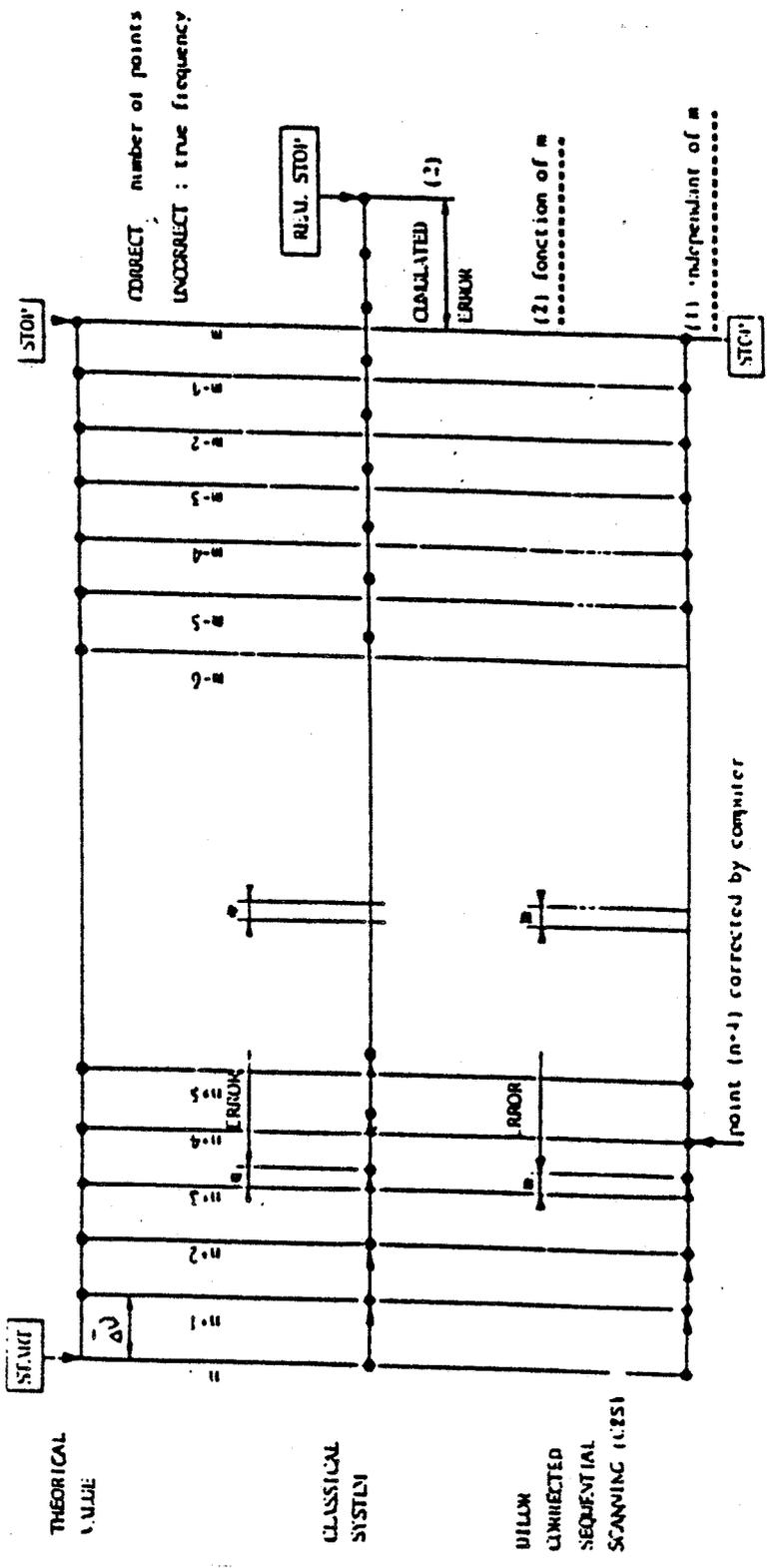


fig 12 : Principe du rattrapage de fréquence



III.4.c - Acquisition et gestion des données

Le signal issu du photomultiplicateur est envoyé après passage dans l'amplificateur discriminateur, sur un étage de mise en forme des impulsions, réalisé au laboratoire, afin de rendre compatible la sortie de l'amplificateur avec l'étage de comptage déjà implanté dans le microordinateur. La valeur du nombre de photons détectés est accumulée dans un registre 16 bits à l'issue du temps de comptage, cette valeur est transférée dans la mémoire de l'ordinateur, si on est en mode d'acquisition. Ceci présente l'inconvénient de ne pouvoir accumuler plus de la valeur correspondant à la capacité du registre [soit 32767 coups] par comptage car aucun test de dépassement de capacité de ce registre n'a été prévu.

Le logiciel DILOR permet l'enregistrement des spectres selon deux modes :

Mode continu

L'expérimentateur impose les fréquences de départ et d'arrivée pour le scan ainsi que la vitesse de défilement en fréquence V_d . A partir des renseignements que l'utilisateur lui a donné (largeur des fentes, longueur d'onde du faisceau incident) l'ordinateur va proposer un temps de comptage optimal T_0 . Pendant toute la durée de l'enregistrement du spectre, les réseaux vont tourner continuellement et le nombre de photons emmagasinés pendant le temps T_0 correspondra à un intervalle de fréquence $\Delta \nu$ tel que

$$\Delta \nu = V_d \cdot T_0$$

Pour l'ordinateur $\Delta \nu$ sera pris en compte comme un pas en fréquence artificiel, par analogie avec le mode séquentiel.

Mode séquentiel

Le principe a été décrit dans le paragraphe II.3 avec ici la possibilité supplémentaire du contrôle en fréquence. Il est possible selon ce mode, d'effectuer un seul comptage par fréquence dans l'intervalle spectral étudié ou bien de procéder à plusieurs enregistrements successifs du même spectre qui revient à faire plusieurs comptages par valeur de fréquence, pour chacune d'elle dans l'intervalle spectral. La valeur emmagasinée en mémoire est alors pour chaque fréquence la moyenne du nombre de coups

Référence du photo-multiplicateur	Nature de la photocatode	Domaine d'utilisation (nm)	Longueur d'onde du maximum de réponse (nm)	Température de fonctionnement recommandée	Tension de fonctionnement	Gain	Sensibilité cathode (mA/V)	Courant noir (mA)	Dimensions photocatode (mm)
RCA C 31034	GAAS	200-930	870	-20°C	1500 V	$.48 \times 10^6$	70	50	4 x 10
HAMAMATSU 889	POLYALCALIN	185-850	530	25°C	750 V	1.3×10^6	45	10	4 x 23

Tableau 1 :
Caractéristiques des photomultiplicateurs RCA et HAMAMATSU.



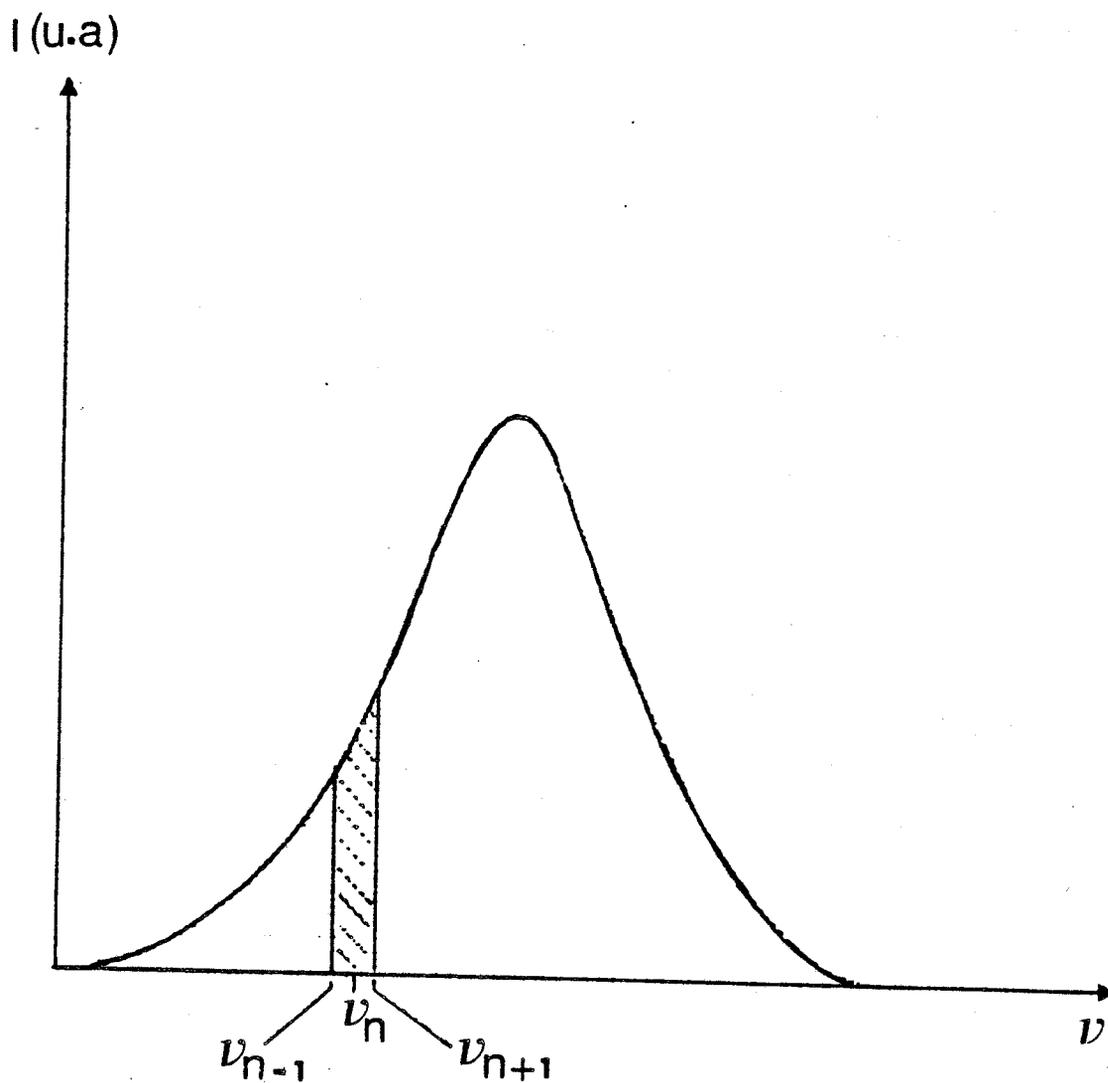


Figure 13

Intensité mesurée pour une fréquence ν_n
en tenant compte de la fonction d'appareil



obtenus après les comptages successifs. Cette dernière méthode permet de réduire les fluctuations du bruit de fond et est particulièrement intéressante dans le cas de signaux d'intensité faible.

Les deux modes qui viennent d'être exposés ont chacun un objectif particulier :

le premier assimilable au principe de l'amplificateur intégrateur sera employé de préférence pour l'étude préliminaire d'un spectre dont la morphologie est inconnue. Le second pour l'étude plus fine de la structure des bandes et de leurs évolutions.

Quelque soit la méthode utilisée , les spectres sont matérialisés sur l'écran de visualisation de l'APPLE à mesure de leur enregistrement. En fin de scan, le contenu de la mémoire de l'ordinateur contenant les données du spectre sont transférées sur disquette.

Le logiciel offre d'autres possibilités d'exploitation des résultats bruts :

- la soustraction entre spectres qui permet, lorsque le corps étudié se trouve en solution, de retirer la contribution du solvant aux raies Raman, après en avoir fait un enregistrement opéré dans les mêmes conditions que pour la solution ;

- la normalisation qui permet de ramener les spectres à la même échelle (le niveau maximum du spectre est mis à 10^4 coups. Cette option peut être utilisée par exemple dans le cas où on analyse le spectre d'un corps en solution pour retirer la contribution du solvant si on n'a pas de spectre de référence du solvant, enregistré dans les mêmes conditions, ou bien encore pour étudier la variation des intensités relatives des bandes apparaissant dans le spectre en fonction des conditions de l'expérience.

- Le lissage des spectres par une courbe moyenne .

La méthode utilise l'algorithme de Stavisky et Golay [1]. Cette option doit pouvoir permettre de mettre en évidence les différentes raies du spectre de façon claire. Elle est néanmoins à utiliser avec précaution pour le cas où les bandes sont d'intensité faible et où leurs profils sont imbriqués (ce qui est le cas dans l'étude menée lors de ce travail). Pour effectuer un lissage, il faut prendre un nombre de points suffisant pour couvrir la largeur de fente

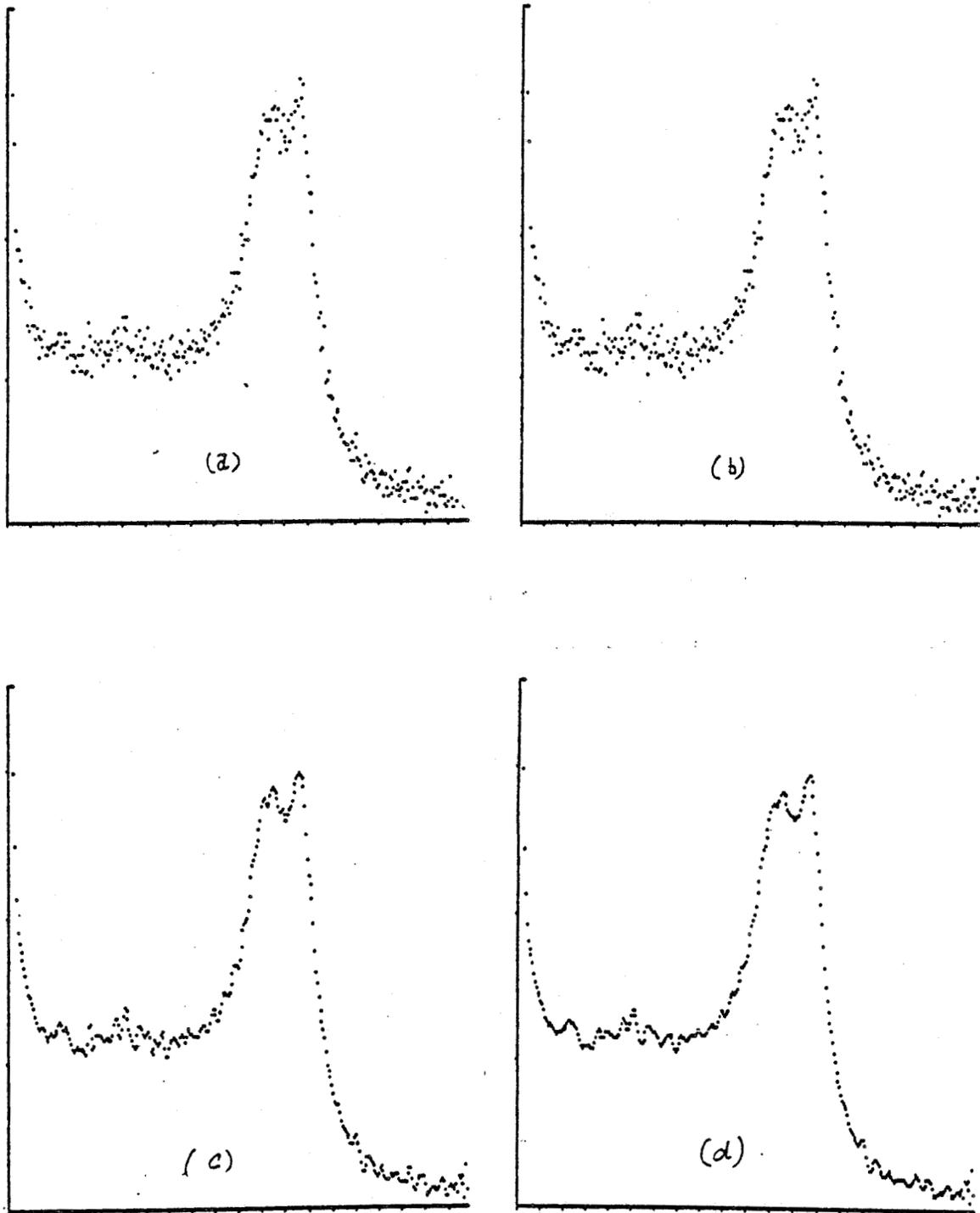


Figure 14

Exemples de lissages : fentes 1.5 cm^{-1} ; pas en fréquence $.5 \text{ cm}^{-1}$

a) spectre non traité ; b) lissage utilisant 3 points ;
c) lissage utilisant 5 points ; d) lissage utilisant 7 points

utilisée. Par exemple, si l'ouverture des fentes est de 1.5 cm^{-1} et les pas en fréquence de $.5 \text{ cm}^{-1}$, l'intensité mesurée pour une valeur de la fréquence ν_n est en fait la portion d'aire située dans la courbe représentée sur la figure 13 convoluée par la fonction d'appareil, avec pour borne $[\nu_n - .75, \nu_n + .75]$ (en cm^{-1}). L'intensité relevée contient une partie de celle mesurée à $\nu_n + .5$, le lissage qui correspond à une situation moyenne, devra donc tenir compte d'au moins trois points voisins dans la situation qui vient d'être décrite.

L'expérience a montré, pour le cas des spectres obtenus lors de cette étude, que le lissage n'était pas satisfaisant. La figure 14 représente différents lissages d'un même spectre.

Il était difficile, avec cette configuration de matériel, de procéder à des comparaisons entre spectres de façon immédiate et détaillée ; le seul support existant pour les matérialiser étant l'écran de visualisation. Aussi après avoir fait l'acquisition d'une imprimante graphique, ai-je réalisé un programme de tracé pour les spectres permettant d'en sélectionner une partie par translation, grossissement ou rétrécissement.

Les spectres obtenus présentent pour certains des bandes de faible intensité et une forte dispersion du taux de comptage rendant malaisée l'appréhension de la forme générale du spectre. J'ai donc fait intervenir dans cette représentation graphique la possibilité d'introduire l'erreur statistique existant sur le comptage du nombre de photons [2].

Pour un seul comptage par point, la probabilité que la valeur exacte soit comprise dans l'intervalle $N \pm 4 \sqrt{N/n}$. Sur la figure 15 ont été reportés un spectre expérimental brut ainsi que le même spectre où sont représentés les barres d'erreur sur chaque comptage.

Un programme d'affinement adapté aux spectres Raman étant implanté sur le miniordinateur (de type MIN 6 Honeywell) auquel le laboratoire a accès, j'ai, après installation d'une interface RS 232 C sur l'APPLE, procédé à l'établissement d'un programme de transfert des données enregistrées sur disquettes par le microordinateur vers la mémoire de masse du miniordinateur avec possibilité de transfert opposé (MIN 6 → APPLE). La figure 16 représente le schéma synoptique de l'ensemble d'acquisition et de gestion des données.

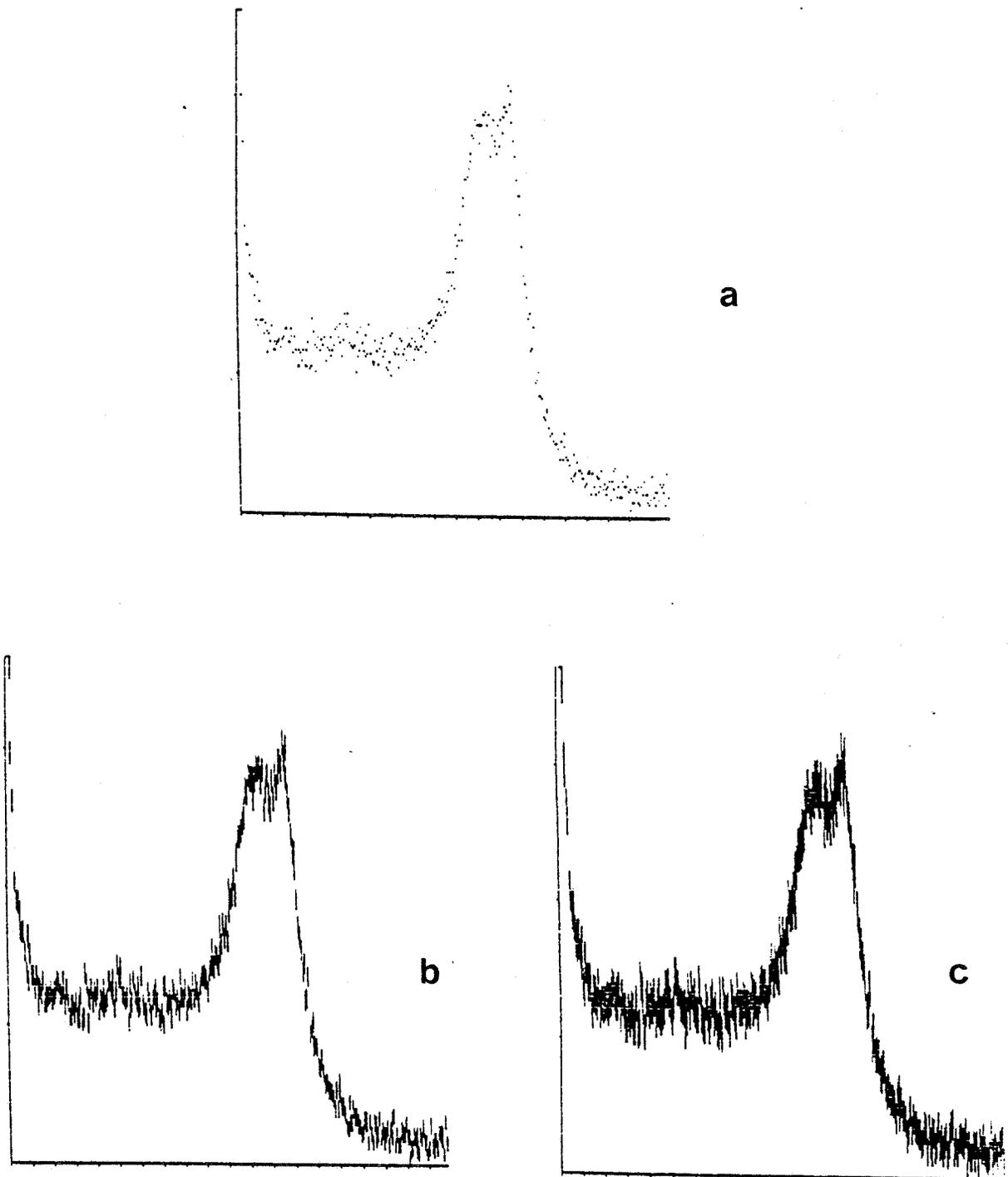


Figure 15

Spectres obtenus en faisant figurer l'erreur statistique s
a) $\sigma = 0$; b) $\sigma = \sqrt{N}$; c) $\sigma = 2\sqrt{N}$

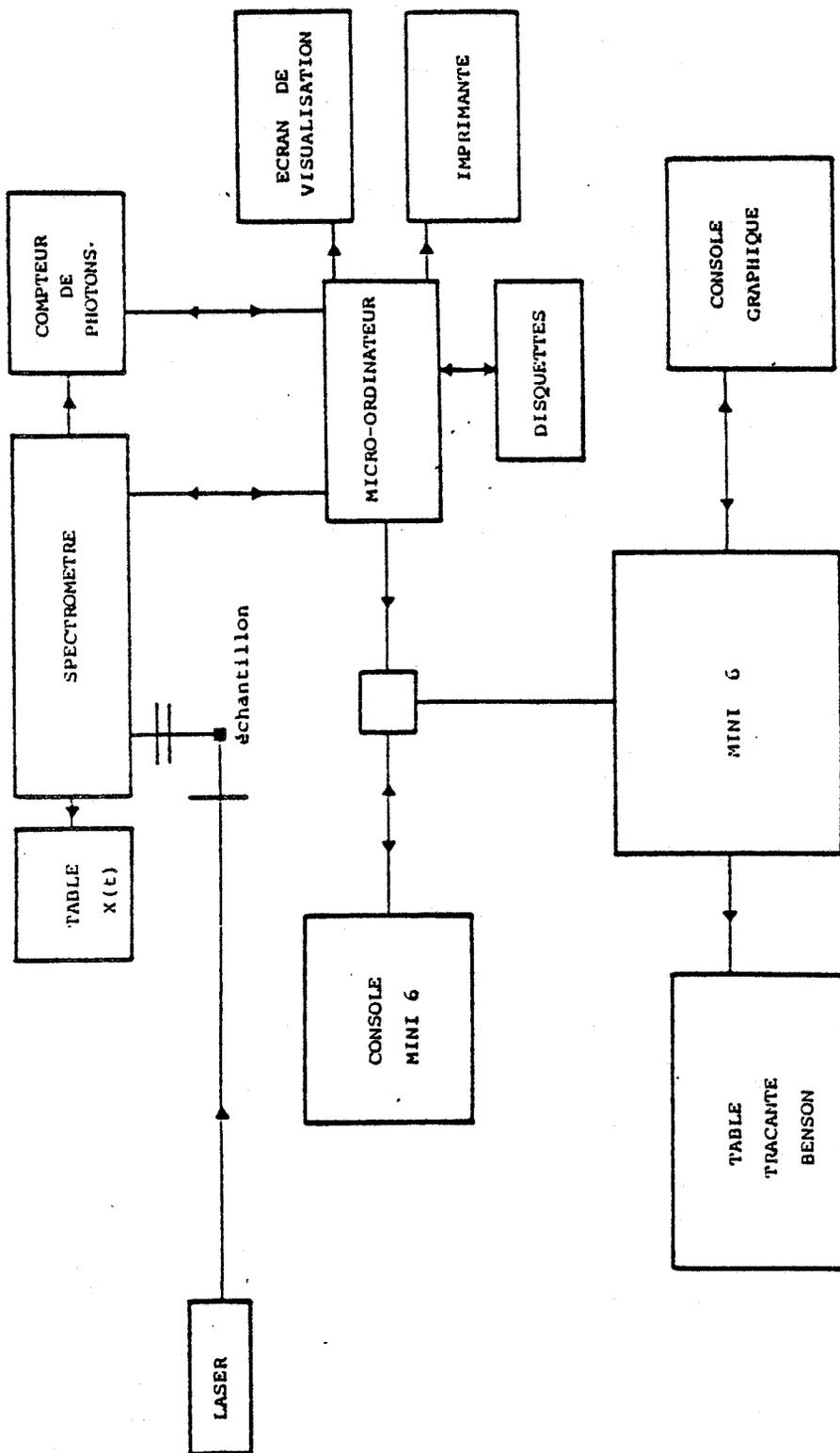


Figure 16
Gestion des spectres Raman

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Applied Spectroscopy Review 12 (1) 1-81 (1976).
- [2] Principle and practice of X-Ray spectrometric analysis
E.P. Bertin - Plenum Press (1970).

II

RAPPELS EXPERIMENTAUX

I - PRESENTATION

Le tétraméthylammonium tétrachlorozincate (TMATC-Zn) est un isolant appartenant à la famille des composés de type $A_2 B X_4$ qui présentent au moins une phase incommensurable dans leurs séquences de transitions, et plus particulièrement à la classe des composés dont le vecteur d'onde de la modulation, voisin de $2/5$, évolue avec la pression ou la température vers une valeur d'ancrage égale à $1/3$.

Plusieurs études menées à pression atmosphérique ont permis de mettre en évidence l'existence de six phases dont les points de transitions diffèrent selon les auteurs comme le montre le tableau I. Ce fait est attribué à la pureté des échantillons utilisés.

L'application d'une pression hydrostatique à température ambiante permet d'accéder à une phase supplémentaire [1,2].

II - STRUCTURE DU TMATC-Zn

Elle a été résolue dans la phase haute température par MOROSIN [3], WIESNER [4] en a effectué ensuite une étude plus complète. Cette phase paraélectrique est décrite par le groupe spatial $Pnma$ avec une maille élémentaire de paramètres :

$$a = 12.276 \text{ \AA} \quad b = 8.998 \text{ \AA} \quad c = 15.145 \text{ \AA}$$

qui contient quatre molécules réparties dans deux plans $[\vec{a}, \vec{c}]$ situés en $1/4$ et $3/4$ en \vec{b} (figure 1). Chacune des molécules est composée de deux tétraèdres de $N[CH_3]_4$ et un tétraèdre de $Zn Cl_4$ dont la forme est aplatie.

Cette étude a mis en évidence que les tétraèdres de TMA étaient soumis à un désordre dû à une rotation des groupements méthyles autour de l'atome d'azote central, hypothèse qui s'est vue confirmée par des mesures de RMN effectuées par BLINC [15]. Les facteurs d'agitation thermiques des tétraèdres de $Zn Cl_4$ ont révélé des mouvements d'oscillation autour de l'atome métallique auxquels s'ajoute un désordre d'oscillation autour d'une liaison $Zn-Cl$ quasiparallèle à l'axe a du réseau.

PHASE	VI	V	IV	III	II	I
RESEAU	Orthorhombique	Monoclinique ou Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Incommensurable	Orthorhombique
GROUPE D'ESPACE	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 1 1 2_1/a$	$P 2_1/n 1 1$	$P_n 2_1 a$		$Pn m a$
VECTEUR D'ONDE			$1/3 a^*$	$2/5 a^*$	$2/5(1 + \delta) a^*$	a^*
TEMPERATURES DE TRANSITIONS en degré K						
Kobayashi [23]					280.2	296.8
Berger [14]			277.2		281.2	296.2
Blinc [15]			276.7		280.2	296.2
Larrea [9]	159.0	170.6	277.4		280.9	296.6
Marion [10]			276.3		280.5	296.6
Gesi [7]	155	168	276.4		280.6	296.7

Tableau 1

Séquences de phase dans TMATC-Zn à pression atmosphérique selon différents auteurs.

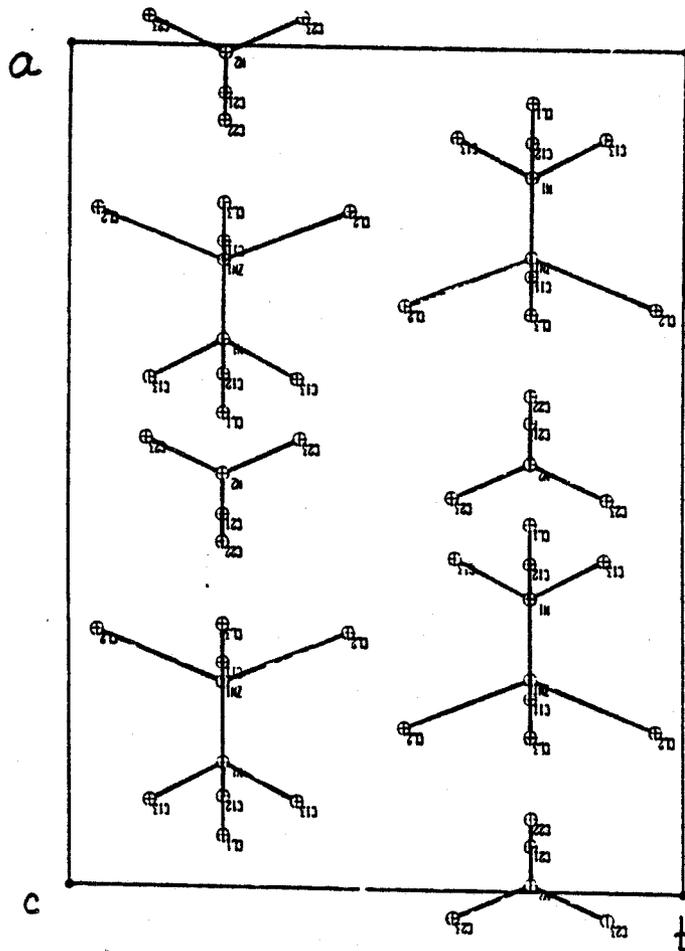
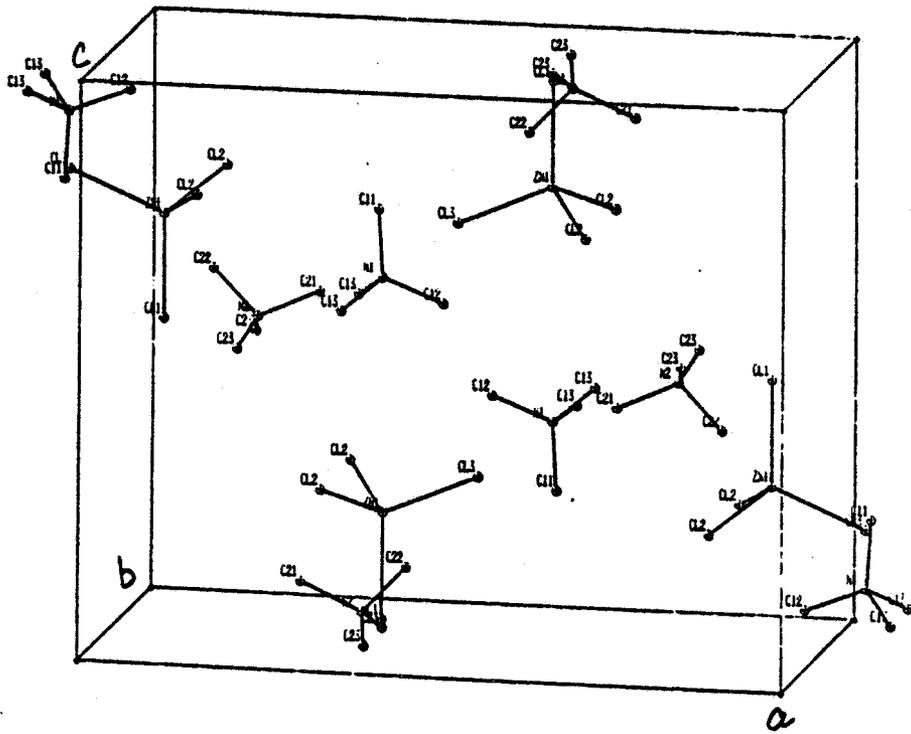


Figure 1
Maille élémentaire du TMA ZnCl₄
dans la phase haute température

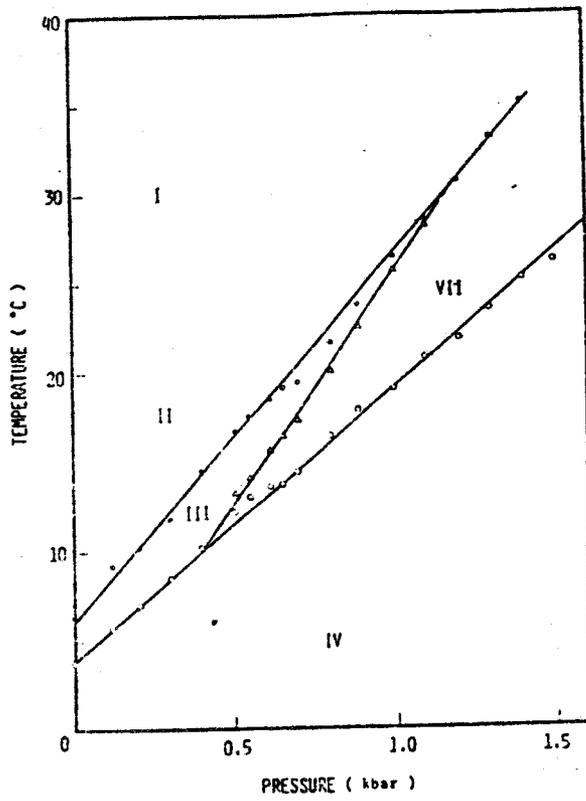


Fig 2a. Pressure-temperature phase diagram of $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$.

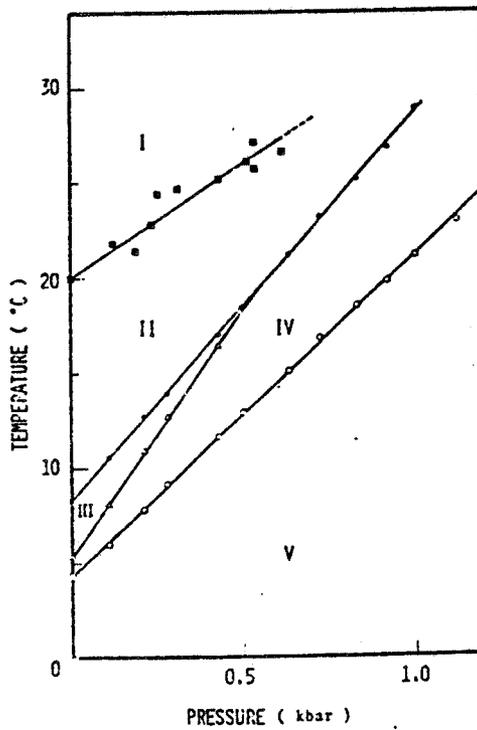


Fig 2b. Pressure-temperature phase diagram of $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$.



La seconde phase accessible par abaissement de la température est incommensurable, la transition qui est du second ordre se situe vers 23°C. Le vecteur d'onde de la modulation est voisin de $2/5 a^*$ [5], l'écart par rapport à cette valeur est donné par l'incommensurabilité δ qui intervient dans l'expression du vecteur d'onde de la modulation sous la forme :

$$\vec{q}_{inc} = 2/5 \vec{a}^* [1 + \delta] \quad (\text{III.1})$$

Une récente étude effectuée par résonance paraélectrique électronique [6] a montré que la modulation était de type orientationnel, pour le tétraèdre de $Zn Cl_4$, autour d'un axe, faisant un angle de 20 degrés par rapport à l'axe \vec{a} vers l'axe \vec{c} dans le plan \vec{a}, \vec{c} . L'amplitude de rotation maximale que la modulation applique aux tétraèdres de $Zn Cl_4$ autour de cet axe est de 30 degrés.

Pour une température égale à environ 7°C, le vecteur de la modulation se fixe sur la valeur $2/5 a^*$. La transition vers cette phase ferroélectrique de polarisation spontanée dirigée suivant l'axe \vec{b} [8] est du premier ordre [9]. La symétrie de cette phase est décrite par le groupe spatial $Pn2_1a$. La maille élémentaire contient 20 molécules et les paramètres du réseau sont :

$$a = 61.260 \text{ \AA} \quad b = 8.968 \text{ \AA} \quad c = 15.484 \text{ \AA}$$

La transition à partir de la phase haute température s'est opérée par la perte d'un plan miroir.

A la température $T = 3.3^\circ C$ [8] a lieu une transition du premier ordre vers une phase ferroélastique modulée de vecteur d'onde de la modulation $q = 1/3 a^*$. La symétrie de cette phase est décrite par le groupe spatial $P 2_1/n 11$.

L'application d'une pression hydrostatique pour des températures supérieures à 12°C et des valeurs de pression supérieures à 500 bars [1,2] permet d'atteindre une phase dont la structure n'a pas été, à notre connaissance, résolue jusqu'alors bien que mise en évidence par plusieurs auteurs [1,2]. D'après l'isomorphisme des diagrammes de phase des composés $TMATC-Zn$ et $TMATC-Co$ [2], la nature de cette phase est

considérée comme étant de type incommensurable. Indexée VII sur le diagramme de la figure 2a, elle a été identifiée à la phase du composé au Cobalt indexée II' sur le diagramme de la figure 2b.

Cette phase incommensurable posséderait par conséquent un vecteur d'onde de la modulation proche de $2/5 a^*$ donné par la relation

$$\vec{q} = 2/5 \vec{a}^* (1 - \delta) \quad (\text{III.2})$$

La nature de la transition intervenant entre les deux phases incommensurables n'a pas encore été établie.

III - ETUDE AUX RAYONS X

Marion [10] s'est intéressé à l'évolution de l'intensité et de la position pour les satellites les plus intenses de la réflexion [020] en fonction de la température. Entre la température T_i où se produit la transition du second ordre et la température T_c lieu de la transition d'ancrage, le paramètre δ apparaissant dans l'expression (3.1) du vecteur d'onde varie continuellement entre les valeurs 0.5 et 0. L'évolution du vecteur d'onde entre ces deux températures a pu être modélisée par une loi faisant intervenir un couplage entre le paramètre d'ordre primaire $Q(q_j)$ des déplacements atomiques dans le mode induisant la transition incommensurable et le paramètre d'ordre secondaire $P(Q'_j)$ donnant naissance à la polarisation spontanée de la phase ferroélectrique.

L'intensité des satellites, dans la phase incommensurable obéit à une variation du type :

$$I = A(T - T_c)^{2\beta}, \quad 2\beta = .76 \quad (\text{III.3})$$

une précédente étude effectuée par Mashiyama et Tanisaki [11] avait donné pour 2β la valeur .74.

Les transitions du premier ordre entre la phase incommensurable et la phase d'ancrage d'une part, la phase d'ancrage ferroélectrique et la phase de vecteur d'onde de la modulation égal à $1/3 a^*$, d'autre part, présentent toutes deux un hystérésis en température (figure 3). Récemment, [12] une étude aux rayons X en fonction de la température à différentes pressions a permis d'observer les variations du vecteur d'onde de la modulation au travers des différentes phases.

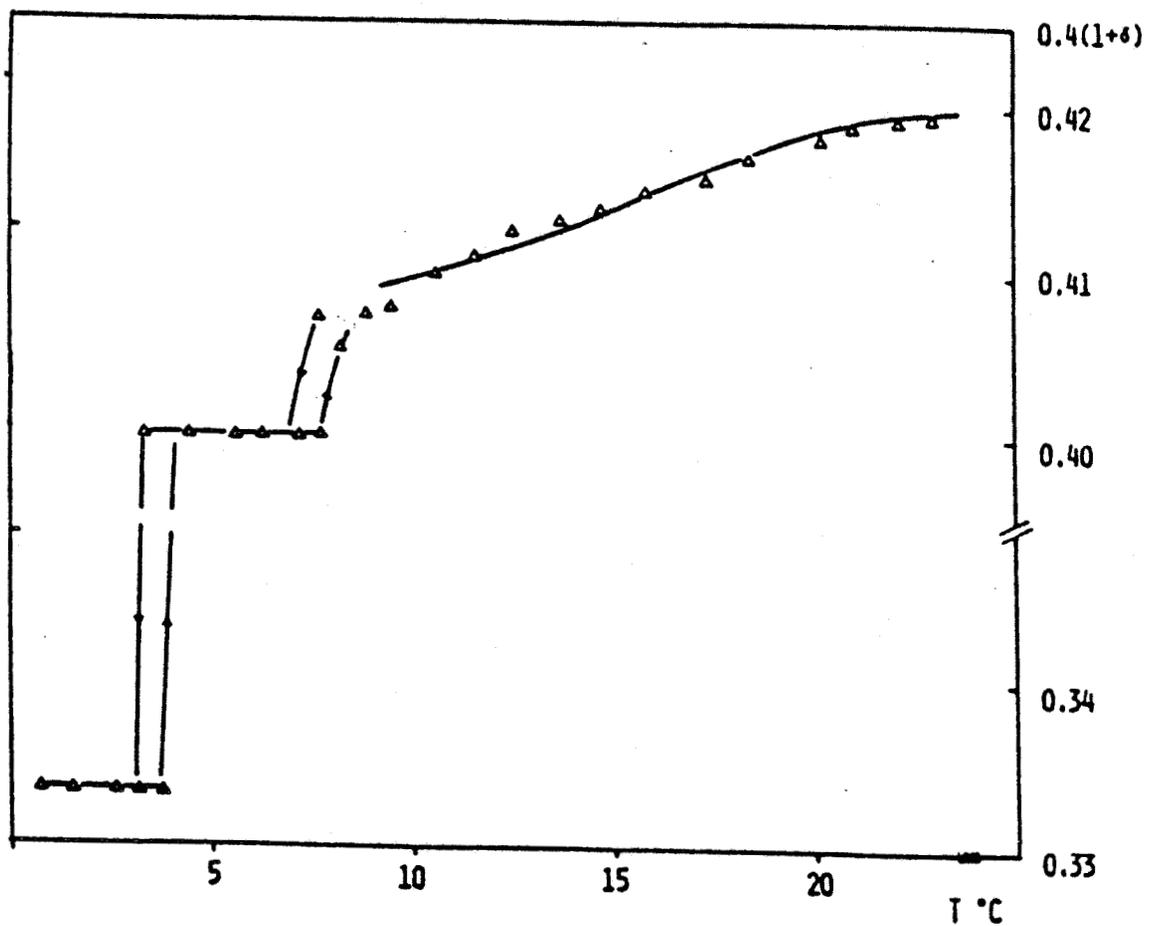


Figure 3
Evolution de la modulation en fonction de la température
(d'après Marion [10])



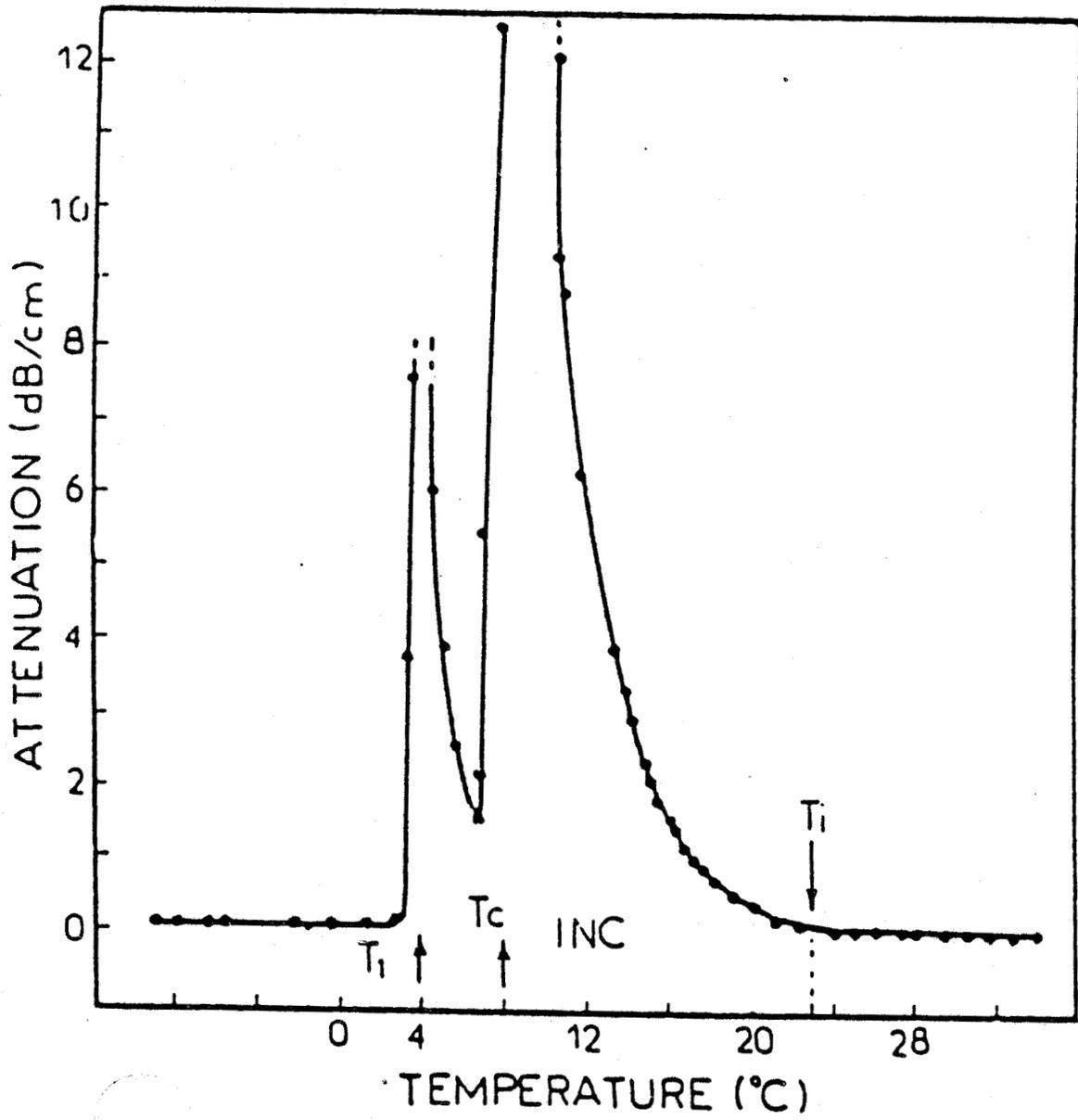


Figure 4
Atténuation de la constante C₅₅ en fonction de la température [14]

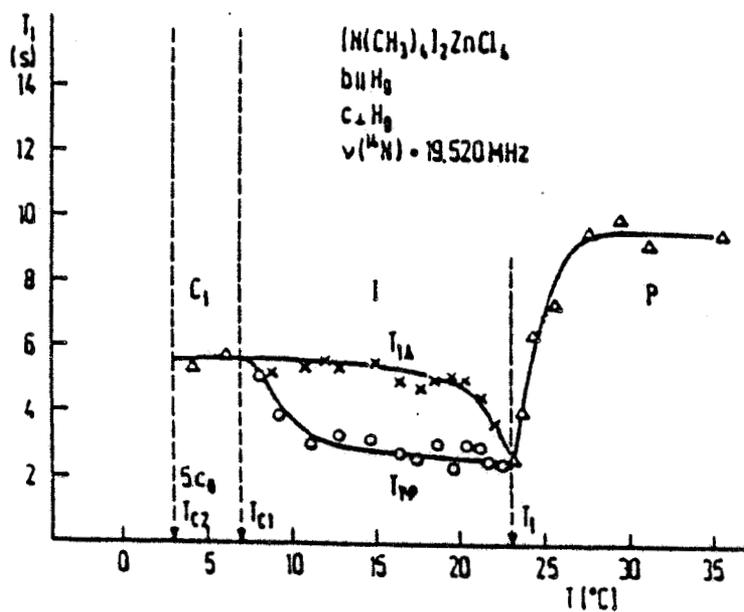


Figure 5
Evolution du temps de relaxation du phason
dans la phase incommensurable du T₁p

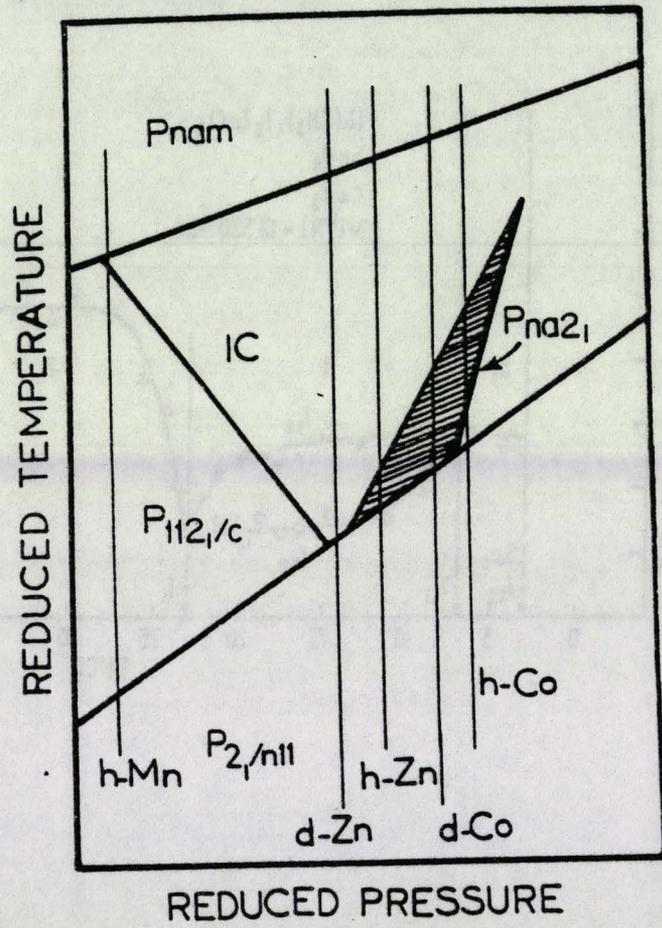


Figure 6
Diagramme commun aux
Tétraméthylammonium X Cl₄ (X ≡ métal)

IV - ETUDES PAR DIFFUSION BRILLOUIN ET MESURES ULTRASONS

Les résultats obtenus par diffusion Brillouin [13] ont attribué la responsabilité de la transition d'ancrage à un couplage entre le mode de phason de la phase incommensurable Π et un mode optique de basse énergie pour un vecteur d'onde situé près du centre de zone. Ceci a été confirmé par des mesures de constantes élastiques effectuées aux ultrasons [14]. Dans cette étude le comportement critique de la constante élastique C_{55} (indexation P_{nma}) au voisinage de la transition d'ancrage (figure 4) a été interprété par un couplage soliton-phonon.

Ces mesures ultrasonores menées en abaissant très lentement la température ($.04 \text{ K.h}^{-1}$ près des transitions) ont permis de n'obtenir aucun phénomène d'hystérésis.

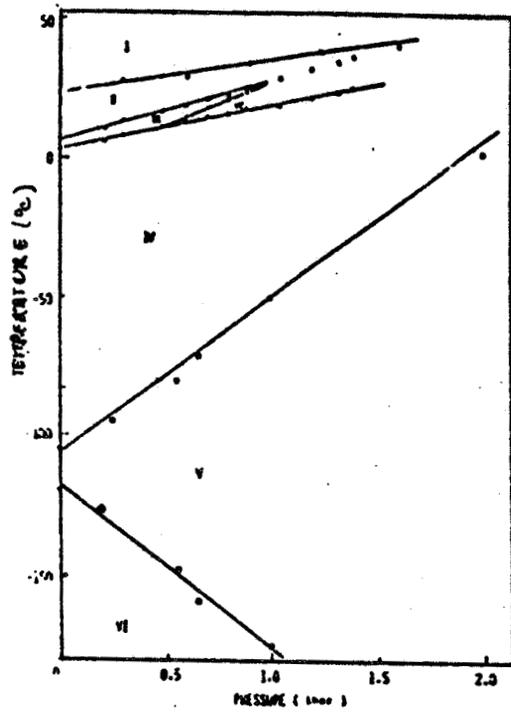
V - RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Blinc et al. [15] ont montré que les groupements méthyles échangeaient, avec un mouvement très rapide, leurs positions autour de l'atome d'azote des tétraèdres de TMA. Le ralentissement de ce mouvement intervient lors des transitions vers les phases de basse température ($T < -110^\circ\text{C}$).

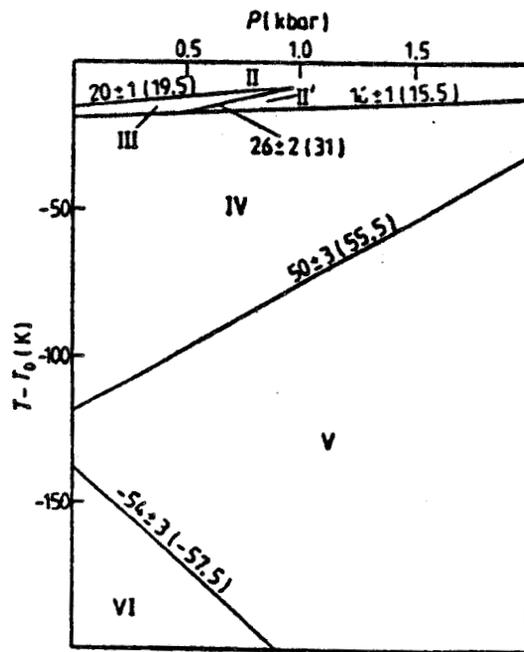
Récemment ces mêmes auteurs [16] ont montré l'existence d'un gap en énergie pour le phason, dû à la présence de défauts de réseaux. Ce gap augmente dans la phase incommensurable lorsqu'on se rapproche de la phase d'ancrage (figure 5).

VI - DIAGRAMME DE PHASE DU TMATC-Zn

Le premier diagramme de phase de ce corps a été établi dans le plan P, T par mesure de la constante diélectrique [1,2]. Cette étude a révélé la présence d'une phase accessible par application d'une pression hydrostatique (figure 7a). Une étude menée en parallèle sur TMAT C_0 a mis en évidence l'isomorphisme entre les deux diagrammes. Différentes études menées sur les composés de type TMA MCl_4 où M représente un métal, ont permis de voir que les diagrammes de ces différents composés pouvaient être retrouvés à partir d'un diagramme, représenté en unités réduites sur la figure 6.



(a)



(b)



Figure 7

Diagramme de phase du TMATC-Zn

- a) obtenu par mesure de la constante diélectrique [2]
- b) obtenu à partir de mesures de C_p [9]

Lopez-Tello [17] ont opéré la construction d'un diagramme de phase pour le composé TMATC-Zn à partir de mesures de C_p (figure 7a) effectuées à pression atmosphérique sur les composés TMATC-Zn, TMATC-C_o [9]. Ces résultats ont permis, sur le fondement d'un travail effectué par Mashiyama [18] et le postulat d'isomorphisme entre les comportements pour les deux composés, de calculer les coefficients du développement de l'énergie libre de Landau.

Le diagramme obtenu diffère légèrement de ce qui a été établi par la mesure de la constante diélectrique. Les auteurs attribuent ceci à la différence entre les températures de transitions à pression atmosphérique obtenues par les auteurs de la référence [1,2] et les leurs.

Le diagramme de phase du composé deutéré d-TMATC-Zn a été obtenu [19] par mesure du vecteur d'onde de la modulation [$q = q, 0,0$] en fonction de la pression dans le domaine 0 à 1.8 kbars et de la température entre 268 et 308 K. Ce diagramme est reporté sur la figure 8. On retrouve sur ce diagramme les différentes phases du composé hydrogéné avec un décalage d'environ 500 bars. A pression atmosphérique, ce diagramme fait figurer plusieurs phases d'ancrage qui n'apparaissent pas dans le cas du composé hydrogéné et correspondent aux vecteurs d'onde $q = 1/2, 3/7$. La valeur $q = 1/2$ n'a été rencontrée que pour certains échantillons.

VII - ETUDES PAR DIFFUSION RAMAN

Un des points essentiels résultant des différentes études effectuées sur le TMATC-Zn par diffusion Raman, est la non détection de mode mou au voisinage de la transition d'ancrage [20,21]. L'étude faite par Hénocque [22] sur le composé deutéré a confirmé la nature ordre désordre des phénomènes intervenant dans les mécanismes des diverses transitions. Rappelons que pour les phases situées à très basses températures les mécanismes de transitions sont du type ordre désordre impliquant successivement les groupements tétraméthyles puis les groupements méthyles [15].

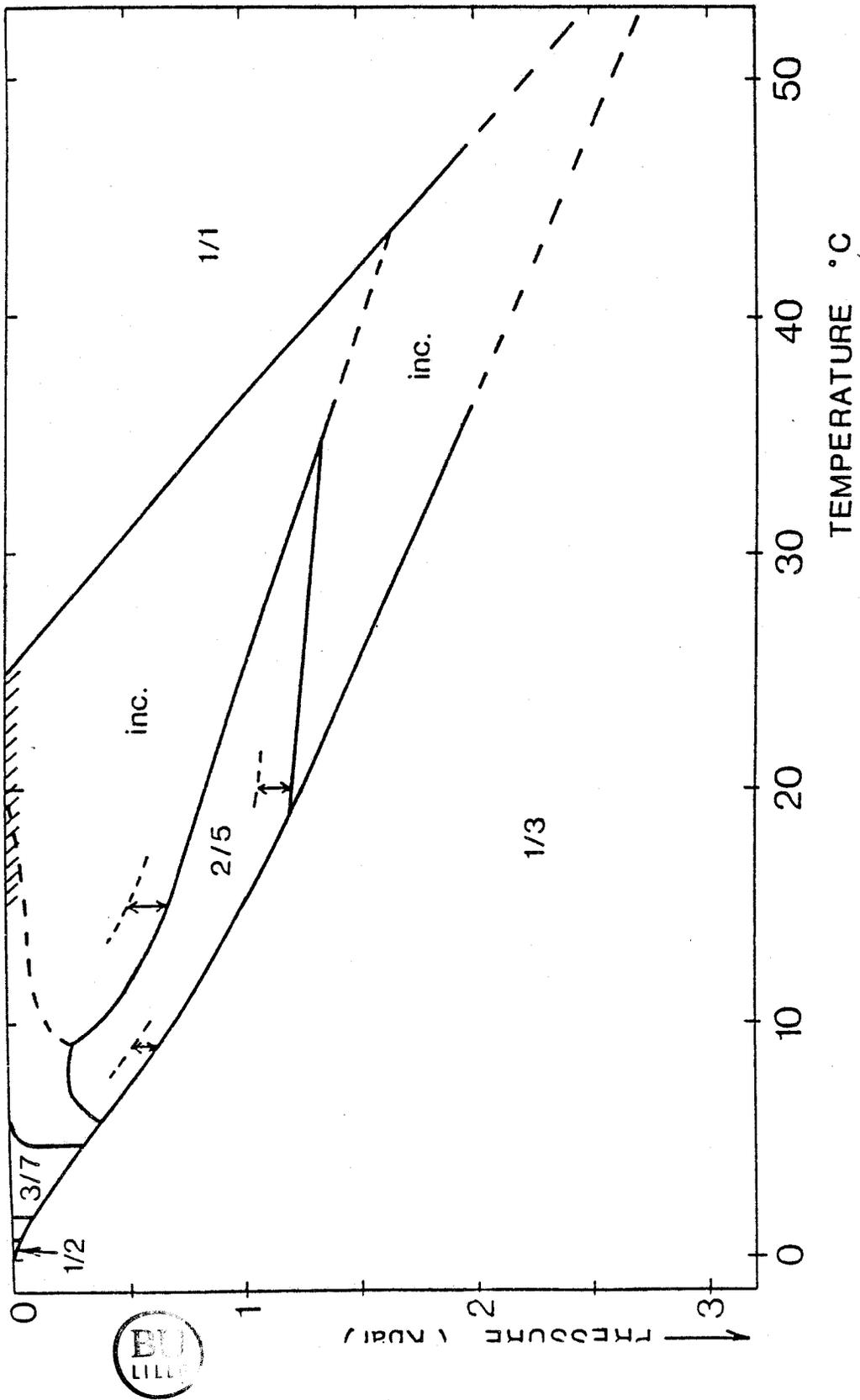


Figure 8
Diagramme de phase du TMATC-Zn deutéré

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Shimizu, A. Oguri, N. Abe, N. Yasuda, S. Fujimoto
Solid State Com. 29, 125 (1978).
- [2] H. Shimizu, N. Kokubo, N. Yasuda, S. Fujimoto
J. Phys. Soc. Japan 49, 223 (1980).
- [3] B. Morosin, E.C. Lingafelter
Acta Cryst. 12, 611 (1959).
- [4] J.R. Wiesner, R.C. Srivastava, C.H.L. Kennard, M. Divaira,
E.C. Lingafelter
Acta Cryst. 23, 565 (1967).
- [5] S. Tanisaki, H. Mashiyama
J. Phys. Soc. Japan 48, 339 (1980).
- [6] M. Suhara, A. Azuma, M. Hamasaka, M. Chinsura
Ferroelectrics 66, 295 (1986).
- [7] K. Gesi, M. Iisumi
J. Phys. Soc. Japan 51, 2051 (2051).
- [8] S. Sawada, Y. Shiroiski, A. Yamamoto, M. Takashige, M. Matsuo
J. Phys. Soc. Japan 44, 687 (1978).
- [9] I. Ruiz Larrea, A. Lopez-Echarri, M.J. Tello
J. Phys. C 14, 3171 (1981).
- [10] G. Marion
Journal de Physique 42, 469 (1981).
- [11] H. Mashiyama, S. Tanisaki
Physics Letters 76A, 347 (1980).

- [12] S. Youckawa, H. Mashiyama, S. Tanisaki
J. Phys. Soc. Japan 55, 431 (1986).
- [13] E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola
J. Phys. C 16, 6531 (1983).
- [14] J. Berger, J.P. Benoit, C.W. Garland, P.W. Wallace
Journal de Physique 47, 483 (1986).
- [15] R. Blinc, M. Burgar, J. Slak, V. Rutar, F. Milia
Phys. Stat. Sol. (a) 56, K65 (1979).
- [16] R. Blinc, D. Ailion, J. Dolinsek, S. Zumer
Phys. Rev. Letters 54, 79 (1985).
- [17] A. Lopez Echarri, M. Tello, C. Socias, J. Herreros
J. Phys. C 18, 2631 (1985).
- [18] H. Mashiyama
J. Phys. Soc. Japan 49, 2270 (1980).
- [19] G. Marion, R. Almairac, M. Ribet, V. Steinberger, C. Vettier
Journal de Physique 45, 929 (1984).
- [20] A.M. Bon, R. Almairac, P. Wassiri, C. Benoit, J.L. Ribet
Phys. Stat. Sol. (b) 101 K 87 (1980).
- [21] M. Takashige, T. Nakamura, S. Sawada
Ferroelectrics 24, 143 (1980).
- [22] J. Henocque, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre and G. Marion
J. of Raman Spect. (1983), 14, 93.
- [23] J. Kobayashi, H. Kumomi, K. Sento
J. Appl. Cryst. 19, 377 (1986).

III

RAPPELS THEORIQUES



I - VIBRATION DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES

Dans un cristal moléculaire, le motif est constitué par un ou plusieurs atomes ou un ou plusieurs groupements d'atomes. Dans l'hypothèse des molécules ou des groupements rigides, la description du mouvement ne se fera pas à partir des atomes pris individuellement mais sur les déplacements des groupements atomiques. Pour ces rappels, nous considérerons le cas de molécules rigides.

On admet alors que le potentiel ϕ du cristal est fonction des déplacements des molécules. Ces déplacements sont constitués par des translations $\vec{u}(l,k)$ des centres de masse des molécules et par des rotations $\vec{\theta}(l,k)$ des molécules autour de leur centre de masse, les indices k,l repérant respectivement la molécule k à l'intérieur de la maille l .

Dans le cas de déplacements de faible amplitude devant les dimensions du réseau, on développe le potentiel à l'ordre 2 (approximation harmonique) en fonction des déplacements. Le potentiel ϕ est alors mis sous la forme :

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \sum_{l',k'} \vec{v}(l,k) \phi \begin{bmatrix} l & k \\ l' & k' \end{bmatrix} \vec{v}(l',k') \quad (I.1)$$

où $\vec{v}(l,k)$ est le vecteur de composantes $u_\alpha(l,k)$ pour la partie translation et $\theta_\beta(l,k)$ pour la partie rotation.

Par approximation de la loi fondamentale de la dynamique, on peut écrire l'équation du mouvement, pour une molécule k de masse M_k , sous la forme :

$$M_k \cdot \ddot{v}_\alpha(l,k) = - \frac{\partial \phi}{\partial v_\alpha(l,k)} \quad (I.2)$$

Pour une molécule non diatomique, la connaissance du mouvement passe par la résolution de $6N$ équations couplées, N étant le nombre de molécules constituant le cristal.

Un changement de base approprié permet de ramener à $6N'$ l'ordre du système N' représentant le nombre de molécules dans la maille élémentaire. L'équation du mouvement est alors :

$$\sum_{k\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}'\mathbf{k} | \vec{q}) e_{\beta}(\mathbf{k}') = \omega^2(\vec{q}) e_{\alpha}(\mathbf{k}) \quad (\text{I.3})$$

Les solutions de l'équation (I.3) ne décrivent plus le mouvement d'une molécule mais constituent les composantes d'excitations collectives appelées phonons pour les vibrations de translation, et librions pour les vibrations d'oscillation.

Chacune de ces solutions est une coordonnée normale $Q(q_j)$ où \vec{q}_j correspond au vecteur d'onde de la vibration dans l'espace réciproque du réseau.

Les vibrations moléculaires $\vec{v}_{\alpha}(l,k)$ fluctuent avec les coordonnées normales $Q(\vec{q}_j)$ et sont données par :

$$\vec{v}_{\alpha}(l,k) = \frac{1}{\sqrt{N^l M_k}} \sum_{q_j} \vec{e}_{\alpha}(k | q_j) Q(q_j) e^{i \vec{q}_j \cdot \vec{r}_l} \quad (\text{I.4})$$

où $e_{\alpha}(k/q_j)$ est un vecteur unitaire représentant la direction α de vibration qui se propage dans une direction et avec une périodicité spatiale repérée par le vecteur \vec{q}_j pour les molécules de type k .

II - TRANSITIONS STRUCTURALES

Un grand nombre de matériaux solides subissent des changements de structure cristalline lorsqu'ils sont soumis à des contraintes telles que la température ou la pression. Ces changements de structures peuvent être répartis en deux catégories.

- Les transitions reconstructives induites par des modifications importantes de la structure cristalline impliquant la rupture de certaines liaisons atomiques ;

- Les transitions non reconstructives provoquées par de légères distorsions de l'édifice cristallin. Il n'est pas obligatoire que les éléments de symétrie des deux phases situées de part et d'autre du point de transition appartiennent à des ensembles reliés entre eux par une relation de groupe à sous-groupe [1]. Ce sont ces dernières dont nous allons rappeler les grandes lignes.

Ces transitions non reconstructives peuvent être subdivisées en deux grandes classes :

- les transitions displacives,
- les transitions ordre-désordre.

1) Dans le cas d'une transition displacive, les atomes sont, à la transition, déplacés de la position d'équilibre qu'ils possédaient dans la phase la plus symétrique.

Si $\vec{r}_{nj} = \vec{r}_n + \vec{r}_j$ décrit la position d'équilibre de l'atome j dans la maille n, pour la phase de symétrie plus élevée avant la transition, alors la position de l'atome j sera repérée pour la phase de basse symétrie vers laquelle a eu lieu la transition par :

$$R_{nj} = r_{nj} + u_{nj} \quad (\text{II.1})$$

où u_{nj} représente un déplacement statique relativement à la position de l'atome j dans le réseau de base Λ de la phase la plus symétrique.

La diffraction des rayons X permet de caractériser ce type de transition. La phase de plus haute symétrie qui constitue le cristal de base donne lieu aux réflexions principales. A la transition apparaissent des réflexions d'intensités plus faibles correspondant à la modulation. Elles sont appelées réflexions satellites. Les maximum de ces intensités satellites se déduisent les unes des autres par des translations \vec{t} dans le réseau réciproque Λ^* du cristal de base. Si la plus petite de ces translations est un multiple rationnel d'une translation de Λ^* alors la phase est commensurable. Si ce multiple est un nombre irrationnel, la phase est alors incommensurable.

Du point de vue du mécanisme des transitions de phase, l'apparition de taches de surstructures par un mécanisme de type displacif a fait introduire la notion de mode mou.

Lorsque le cristal est amené de la phase la plus symétrique vers la phase la moins symétrique, va se produire un ralentissement d'un ou plusieurs types de mouvements. Nous ne considèrerons ici que le cas où la transition ne s'effectue qu'avec le ralentissement d'une seule composante. S'agissant d'un mode de vibration se propageant selon une direction donnée, l'amplitude de ces vibrations va avoir lieu avec une fréquence de plus en plus faible pour devenir nulle à la transition avec un vecteur d'onde qui est selon le cas

commensurable avec le réseau réciproque ou incommensurable. Un tel comportement est qualifié de mou.

La théorie de Landau des transitions de phases nous donne la loi de variation de la fréquence pour un mode mou. Dans le cas où la transition se produit vers une phase modulée commensurable, si la contrainte est la température alors la fréquence du mode qui s'amollit lorsqu'est approchée la température de transition T_c est :

$$\omega^2 = A(T - T_c)^{2\beta} \quad (\text{II.2a})$$

si la pression est le facteur qui induit la transition [2]

$$\omega^2 = A^*(P - P_c)^{2\beta} \quad (\text{II.2b})$$

2) Dans le cas d'une transition ordre-désordre, le mécanisme de la transition n'intéresse pas un mode de vibration mais une ou plusieurs orientations des molécules.

Dans la phase de plus haute symétrie, avant la transition, l'orientation des molécules est décrite par un potentiel à plusieurs minima, séparés par des barrières énergétiques peu importantes. Les molécules peuvent alors prendre indifféremment une des orientations correspondant à la configuration du potentiel et passer de l'une à l'autre très facilement.

Lorsque le système s'approche de la transition, les barrières de potentiel séparant les minima augmentent. Il devient alors de moins en moins facile pour une molécule de passer d'une orientation à l'autre. La probabilité d'existence pour une orientation donnée grandit pour atteindre la valeur 1 à la transition. Ce type de transition est accompagné par la formation de domaines (exemple cyanoadamantane).

Là aussi, on retrouve les cas commensurables et incommensurables cités dans les transitions displacives. Dans le cas commensurable, une orientation donnée en un site peut être retrouvée en un site plus éloigné à l'aide d'un nombre rationnel de fois une translation du réseau de base. Dans le cas incommensurable, il n'y a pas de rapport rationnel entre la périodicité de la modulation d'orientation et une translation du réseau de base.

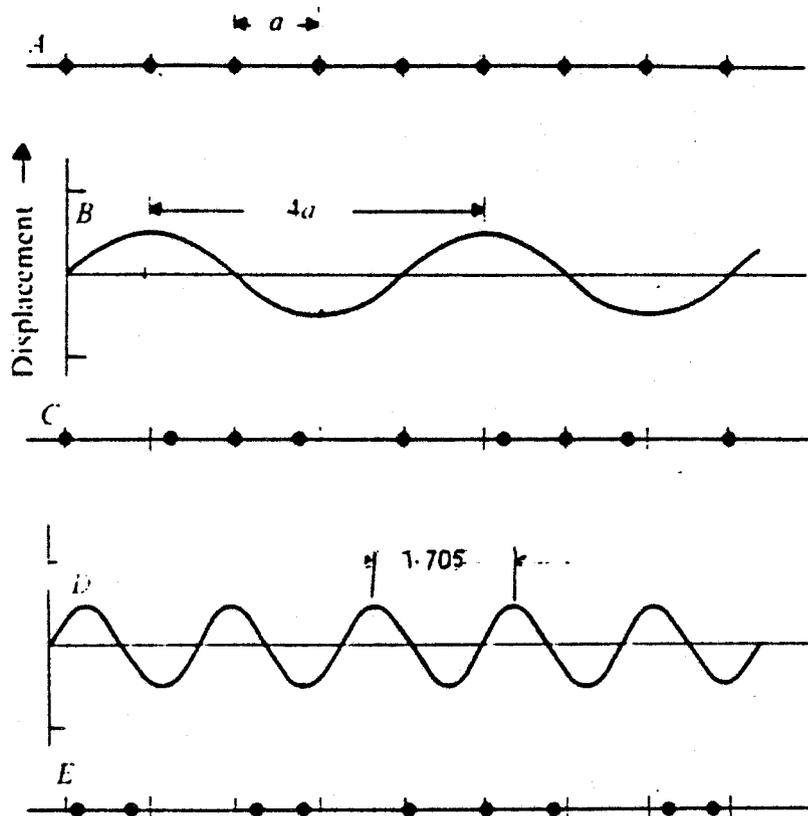


Figure 1

Chaine linéaire de particules soumise à des modulations différentes

- a) le paramètre est a
 - b) la modulation est commensurable de vecteur $1/4 \vec{a}^*$
 - c) la modulation est incommensurable
- (d'après Pynn [13]).



III - PHASES INCOMMENSURABLES

Ainsi que nous venons de le voir, les transitions de type displacif ou ordre-désordre peuvent engendrer des phases de nature incommensurable. Nous allons à présent rappeler les caractéristiques principales de ce type de phases.

III.1 - Mise en évidence d'une phase incommensurable

Nous avons vu qu'un moyen direct pour observer la présence d'une phase incommensurable était d'utiliser la diffraction des rayons X et d'étudier les réflexions satellites produites par la modulation. Supposons une modulation sinusoïdale U_{lk} telle que

$$U_{lk} = A_k \cos [\vec{q}_s \vec{R}_l + \phi_k] \quad (\text{III.1})$$

où q_s représente le vecteur d'onde de la modulation et \vec{R}_l repère la position de la maille l où est considérée l'amplitude U_{lk} .

L'amplitude de l'onde diffractée, en un point de réseau réciproque donné par la relation générale

$$A = \sum_{l,k} f_k \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_{l,k} \quad (\text{III.2})$$

devient

$$A = \sum_{l,k} f_k \exp i \vec{Q} \cdot [\vec{R}_{lk} + \vec{A}_k \cos [\vec{q}_s \vec{R}_l + \phi_k]] \quad (\text{III.3})$$

en tenant compte de ce que

$$\exp [iz \cos \varphi] = \sum_{-\infty}^{+\infty} i^m \exp [-im \varphi] J_m(z) \quad (\text{III.4})$$

où les $J_m(z)$ sont les fonctions de Bessel cylindriques, on obtient

$$A = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_k i^m J_m(\vec{Q} \cdot \vec{A}_k) e^{-im\phi_k} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_k} \sum_l e^{i[\vec{Q} - m\vec{q}_s] \cdot \vec{R}_l} \quad (\text{III.5})$$

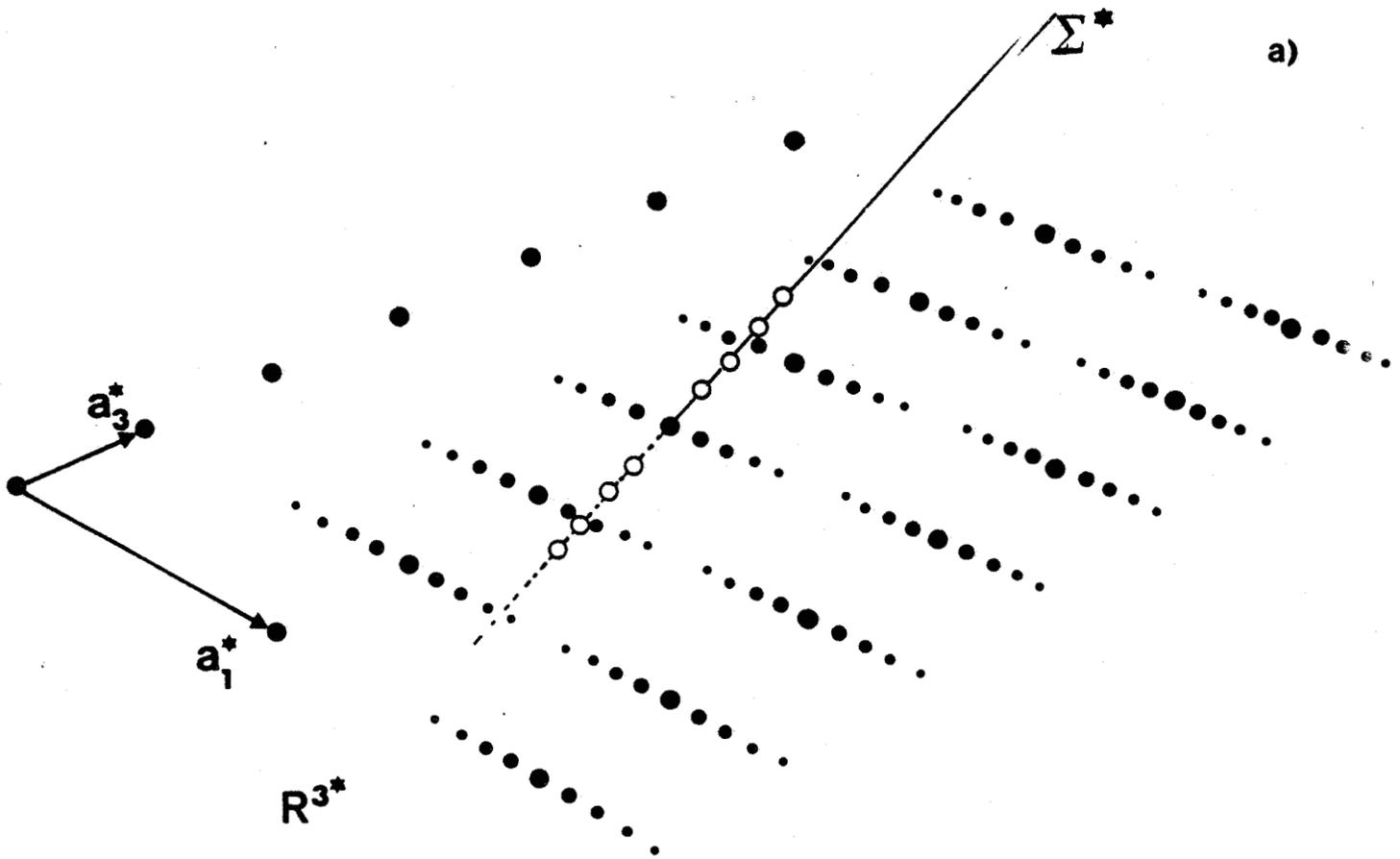
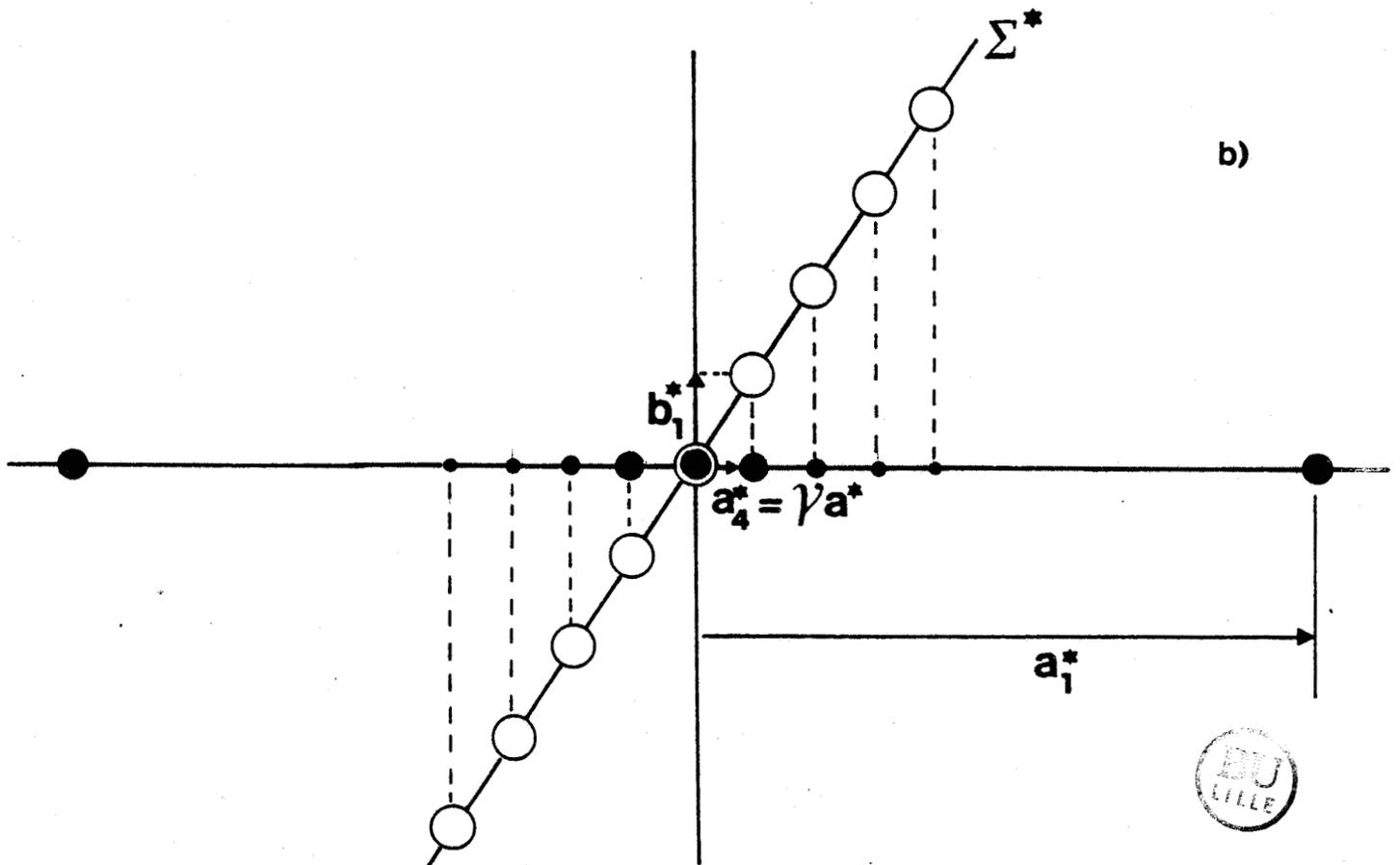


Figure 2

- a) exemple de diagramme de Rx obtenu avec une phase incommensurable
- b) vue du plan \vec{a}^*_1, \vec{a}^*_3 , en coupe



le dernier terme de cette expression peut être modifié selon :

$$\sum_1 \exp i [\vec{Q} - m \vec{q}_s] \cdot \vec{R}_1 = N \Delta [\vec{Q} - m \vec{q}_s] \quad (\text{III.6})$$

si $m = 0$, l'amplitude de l'onde diffusée correspond à ce qui est obtenu pour le cas du réseau Λ du cristal de base.

Pour $m \geq 1$, on obtient les différents ordres de diffraction dus à la présence de la modulation de vecteur d'onde \vec{q}_s . Ces considérations peuvent être illustrées par un diagramme de Laue schématisé sur la figure 2.

III.2 - Symétrie dans les phases incommensurables

L'existence d'incommensurabilité selon une (plusieurs) directions de l'espace fait perdre au cristal la symétrie de translation suivant cette (ces) direction (s). La description de la structure ne peut donc plus être opérée à l'aide de l'un des 230 groupes spatiaux. Pour analyser les propriétés de symétrie de ce nouveau type de phases, il a fallu introduire le concept de superspace [3].

Afin de décrire la symétrie d'une phase incommensurable, est adjoint au réseau réciproque Λ^* du cristal de base dans \mathbf{R}^3 , nommé alors espace externe, un espace supplémentaire Σ^* , l'espace interne dont la dimension correspond à celle de l'incommensurabilité.

Les taches de surstructure liées à la présence de la modulation représentées sur la figure (1) sont alors considérées dans le cas de cette modulation unidimensionnelle, comme la projection orthogonale du réseau Σ^* de l'espace interne sur le réseau Λ^* de l'espace \mathbf{R}^3 externe figure (2). La structure complète est donc décrite dans un espace à quatre dimensions.

Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés par

$$\begin{aligned} a'^*_1 &= a^*_1 & a'^*_3 &= a^*_3 \\ a'^*_2 &= a^*_2 & a'^*_4 &= a^*_4 + b^*_1 \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

les \vec{a}'_i^* correspondant au réseau réciproque du cristal de base et les \vec{a}'_i^* au vecteur du "super réseau" réciproque.

A partir de ce réseau réciproque, on peut définir un "superspace" direct où si $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs décrivant les translations

élémentaires du cristal de base, alors les vecteurs de base du superréseau seront

$$\begin{aligned} \vec{a}'_i &= \vec{a}_i - \alpha_i \vec{b}_1 & i = 1, 2, 3 \\ \vec{a}'_4 &= \vec{b}_1 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

toujours dans le cas d'une modulation incommensurable unidimensionnelle.

Les éléments du supergroupe d'espace décrivant la symétrie du cristal dans la phase incommensurable sont des paires de transformations euclidiennes (g_E, g_I) agissant respectivement sur l'espace externe et sur l'espace interne. Soient (\vec{r}, \vec{r}') des vecteurs appartenant à \mathbb{R}^3 et (\vec{r}, \vec{r}') des vecteurs appartenant à l'espace interne

$$\begin{aligned} g_E \vec{r} &= \vec{r}' \\ g_I \vec{r} &= \vec{r}' \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Les opérations g sont constituées de manière générale par une partie rotation et une partie translation

$$g = [R, \vec{v}(R)] \quad (\text{III.9})$$

Les relations (III.8) se réécrivent :

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= R_E \vec{r} + \vec{v}_E \\ \vec{r} &= R_I \vec{r}' + \vec{v}_I - \vec{q} \vec{v}_E \\ R_I &= \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Ces transformations conduisent à définir une structure de groupe dans un espace à quatre dimensions [3]. Cependant tous ces groupes ne constituent pas des supergroupes d'espace. La séparation des opérations en g_E et g_I restreint les groupes à la catégorie réductible à (3+1) dimensions. D'autre part, les combinaisons (R_E, R_I) sont limitées par la relation (de Wolf 1977) [4]

$$R_I \vec{q} - R_E \vec{q} = \vec{m}^* \quad (\text{III.11})$$

où m^* appartient au réseau réciproque du cristal de base.

De la même manière qu'un groupe spatial est décrit par un symbole, les supergroupes d'espace se sont vus attribuer une nomenclature dont la structure générale est la suivante :

X

soit une lettre majuscule à laquelle sont adjointes deux lignes de caractères :

- la ligne supérieure contient le symbole de Herman-Mauguin du groupe spatial de base,

- la ligne inférieure contient une série de caractères dont le nombre est égal à celui de la ligne supérieure. Ces caractères correspondent aux éléments de symétrie g_I agissant dans l'espace interne et sont situés au-dessous de l'élément de symétrie g_E de l'espace externe lui correspondant .

* si $R_i = -1$, il sera toujours possible de trouver une origine de façon à ce que $v_I = 0$ alors g_I sera représenté par $\bar{1}$

* si $R_i = 1$, v_I aura une des valeurs suivantes :

v_I	0	1/2	±	1/3	±	1/4	±	1/6
symbole	1	s		t		q		h

III.3 - Excitations spécifiques des phases incommensurables

La description des mouvements dans la phase incommensurable dépend du type de phénomène qui a engendré la modulation : transition displacive, ordre-désordre ou autre telle que la fluctuation de la densité électronique [5] ou le taux d'occupation dans un alliage. Nous ne reporterons ici que les résultats connus sur les deux premiers types de mécanisme.

1) La phase incommensurable est engendrée par un mécanisme de type displacif

Considérons une onde de distorsion dont la forme est donnée par (III-1). La fluctuation de cette onde va donner naissance à des excitations de type nouveau : le phason et l'amplitudon. Leur mise en évidence peut-être faite en écrivant la variation de l'amplitude de cette onde ΔU .

$$\Delta U = \left[\frac{\partial U}{\partial A} \right]_t \Delta A + \left[\frac{\partial U}{\partial \phi} \right]_t \Delta \phi \quad (\text{III.12})$$

la position de l'atome k de la maille l à l'instant t est donnée par :

$$\begin{aligned} R(l,k,t) &= R(l,k) + U(l,k) + \Delta U(l,k,t) \\ &= R(l,k) + U(l,k) + \Delta A(l,k,t) \cos [q_s \vec{R}_l + \phi_k] \\ &\quad + \Delta \phi (l,k,t) \sin [q_s \vec{R}_l + \phi_k] \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

On voit de cette façon que la fluctuation de l'onde de distorsion se scinde en deux parties :

* l'amplitudon décrit par le terme en cosinus qui correspond à la fluctuation de l'amplitude de la modulation en fonction du temps ;

* le phason représenté par le terme en sinus qui traduit la fluctuation de la phase de la modulation en fonction du temps.

Chacune de ces deux excitations possède une fréquence propre dont les évolutions en fonction de la température sont fournies par les égalités :

[6]

$$\omega_A^2(\vec{q}_s) = -2a (T - T_i) + \alpha (q - q_s)^2 \quad (\text{III.14})$$

$$\omega_\phi^2(\vec{q}_s) = \alpha (q - q_s)^2 \quad (\text{III.15})$$

Pour $\vec{q} = \vec{q}_s$, la fréquence du mode d'amplitude augmente à mesure que la température s'écarte de la température de transition T_i de la même manière que la fréquence du mode mou augmente quand on s'écarte de la température de transition dans la phase la plus symétrique.

Pour cette valeur de \vec{q} le mode de phase possède une fréquence nulle et pour $\vec{q} \neq \vec{q}_s$ la loi de dispersion de ce mode est linéaire.

La figure (3) illustre bien le comportement du phason et de l'amplitudon dans la phase incommensurable de Th Br₄ [7].

2) La phase incommensurable est engendrée par un mécanisme du type ordre-désordre

Un exemple de ce type de transition est celui du nitrite de sodium [8]. Dans ce cas la modulation a pour vecteur d'onde k_0 et les fluctuations de cette modulation sont décrites par les combinaisons symétriques et antisymétriques de deux ondes de vecteurs d'onde $-k_0 + k$ et $+k_0 + k$.

Ceci conduit à obtenir deux solutions pour le paramètre d'ordre orientational $m(t)$; le premier $m_+(t)$ est donné par l'égalité

$$m_n^+(t) = m^+ \cos [\vec{k}_0 \cdot \vec{n}] \exp (i\vec{k} \cdot \vec{n} - \Gamma_+ t) \quad (\text{III.16})$$

qui correspond à la fluctuation de la valeur du paramètre d'ordre orientational pour la position \vec{u} du réseau. Cette expression est assimilable à l'expression (III.14) de l'amplitudon établie dans le cas d'une modulation de type displacif. Ici l'amplitudon possède un caractère relaxational.

La seconde solution qui résulte de la combinaison antisymétrique est

$$m_n^-(t) = m^- \sin [\vec{k}_0 \cdot \vec{n}] \exp [i\vec{k} \cdot \vec{n} - \Gamma_- t] \quad (\text{III.17})$$

Cette expression peut être assimilée à la fluctuation de la phase de la modulation d'orientation. C'est un phason à caractère relaxational.

III.4 - Effets anharmoniques dans les phases incommensurables - Transitions d'ancrage

La relation (III.13) où figurent les contributions de l'amplitudon et du phason à la fluctuation de l'onde de distorsion est valable dans le cas de l'approximation harmonique.

Si on tient compte de termes d'ordres supérieurs dans le développement du potentiel, c'est-à-dire du couplage avec d'autres excitations, l'expression donnant l'amplitude de l'onde de distorsion doit être réécrite sous la forme [14] :

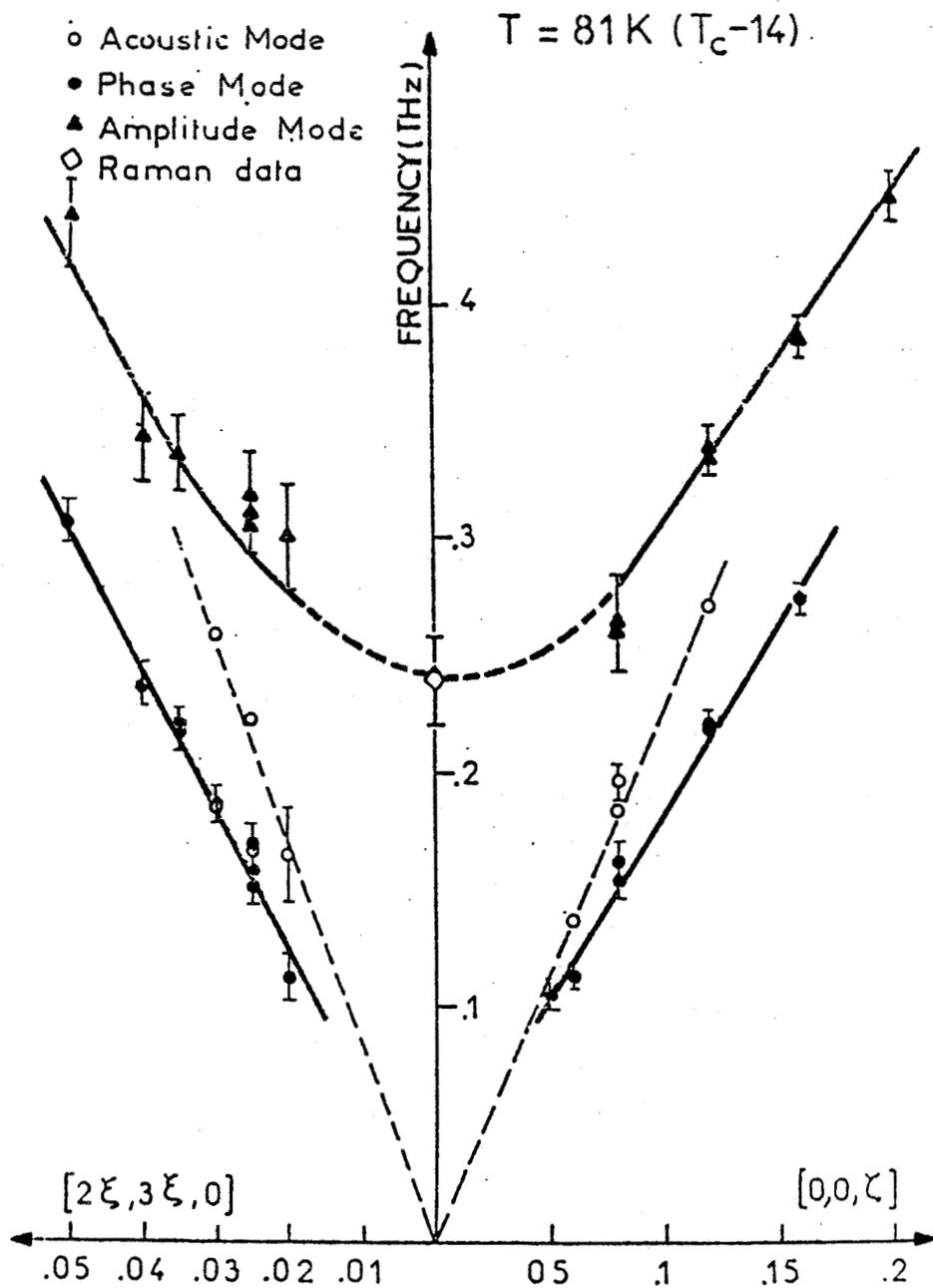


Figure 3

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



$$u(x) = A \cos [q_c x + \phi (x)] \quad (\text{III.19})$$

$\phi(x)$ la phase de la modulation varie avec x , la position dans le cristal. Sa contribution minimise l'énergie localement. Pratiquement au sein du cristal, ceci revient à considérer que la phase incommensurable est divisée en domaines par des excitations locales appelées solitons. Dans chacun de ces domaines, la modulation peut être décrite par une onde plane. Dans une phase incommensurable existe donc un nombre fini de solitons. La distance séparant ces solitons augmente généralement lorsque la température diminue et fait passer la phase incommensurable, d'un "régime de solitons" pour l'onde de distorsion à un régime "d'onde plane". Ce régime d'onde plane est atteint lorsqu'il n'existe plus de solitons, il se produit alors un ancrage du vecteur d'onde sur une valeur commensurable avec le réseau du cristal de base. La transition est appelée transition d'ancrage.

IV - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES CRISTAUX

Lorsqu'une lumière monochromatique est envoyée sur un cristal, il réémet de la lumière dans toutes les directions de l'espace. C'est le phénomène de diffusion de la lumière.

La diffusion de la lumière peut être interprétée comme l'émission d'une radiation par des dipôles oscillants induits sous l'effet de l'onde électromagnétique incidente. L'oscillation des dipôles génère des radiations dont la fréquence et la direction de propagation sont généralement différentes de celle de la radiation incidente.

La lumière diffusée par un cristal moléculaire peut être subdivisée en trois grandes catégories schématisée sur la figure 4 :

- * la lumière diffusée sans changement de fréquence, connu sous le nom de diffusion Rayleigh ;

- * une composante provenant d'un processus de diffusion dues aux orientations moléculaires appelée diffusion quasiélastique caractérisée sur le spectre par une bande plus ou moins large centrée sur la fréquence de l'excitatrice ;

- * la lumière résultant d'une diffusion inélastique par les vibrations des atomes au sein du cristal. On distingue la diffusion Brillouin où la diffusion est opérée par les ondes acoustiques de très basses fréquences

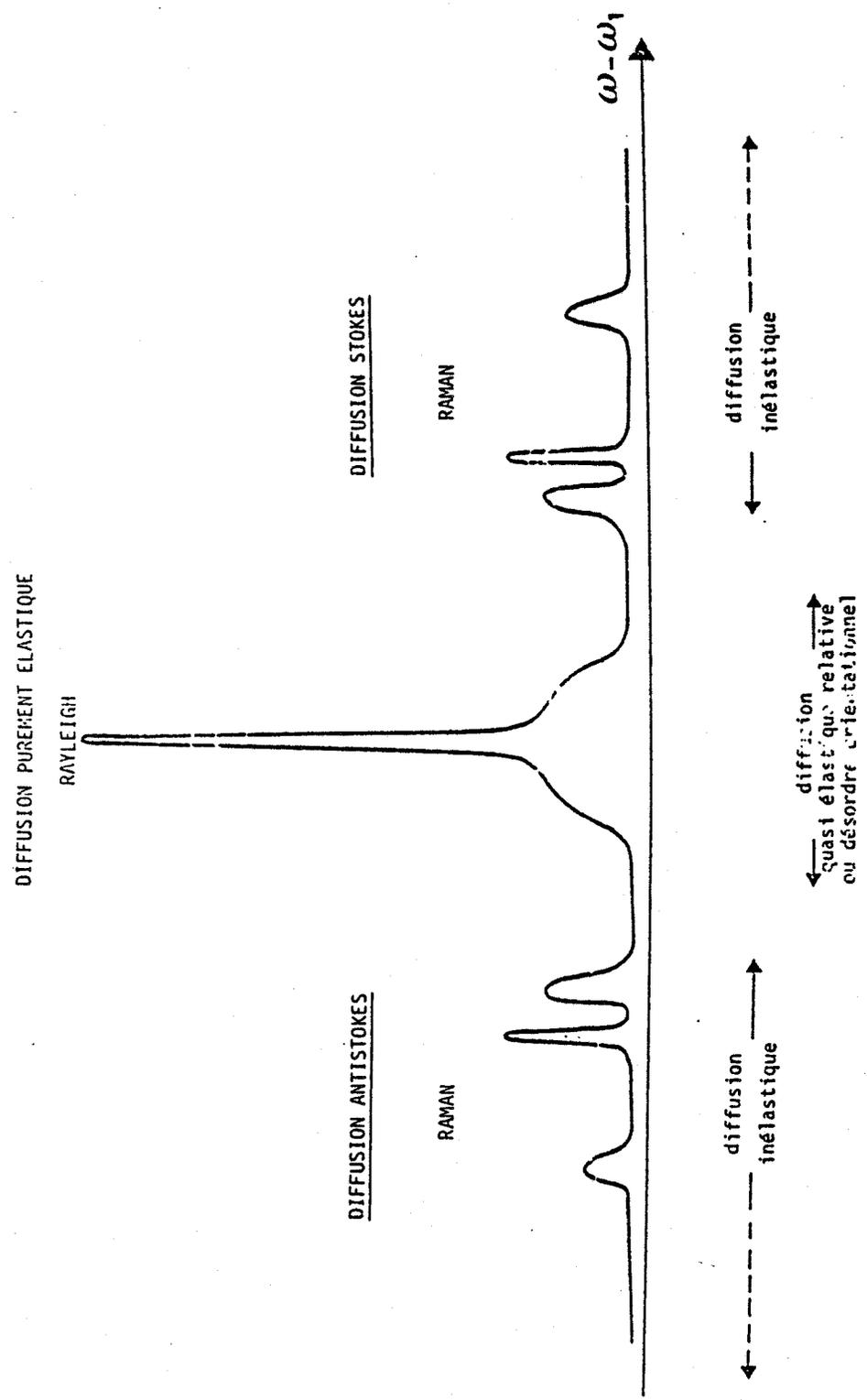


Figure 4
Schéma de principe de la diffusion Raman de la lumière



(quelques dizaines de GHz) et la diffusion Raman par les modes optiques de vibration qui fait l'objet de ce présent travail.

IV.1 - Diffusion Raman dans les cristaux

Considérons une radiation électromagnétique caractérisée par les vecteurs champ électrique \vec{E}_i et le champ magnétique \vec{H}_i , envoyée sur un système de N molécules en interaction. Ce système va diffuser une radiation caractérisée par les vecteurs \vec{E}_s et \vec{H}_s , émise par les dipôles oscillants induits sous l'effet de \vec{E}_i .

Si la réaction du champ local à la polarisation induite est négligée et que les champs électriques incidents et diffusés contribuent séparément au vecteur déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r},t)$ alors [9]

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{D}_i(\vec{r},t) + \vec{D}_s(\vec{r},t) \quad (\text{IV.1})$$

Les vecteurs \vec{D}_i et \vec{D}_s dépendent du temps et de la coordonnée d'espace \vec{r} à cause des mouvements moléculaires.

Le champs électrique diffusé \vec{E}_s et le vecteur déplacement \vec{D}_s sont reliés par

$$\vec{D}_s = \epsilon_0 \cdot \vec{E}_s + 4 \Pi \vec{P}_s \quad (\text{IV.2})$$

où \vec{P}_s représente le vecteur polarisation induite relié, dans le cas d'une approximation linéaire, au champ électrique \vec{E}_i qui l'a induite, par :

$$\vec{P}_s = \bar{\alpha} \vec{E}_i \quad (\text{IV.3})$$

$\bar{\alpha}$ représente le tenseur de polarisabilité électronique du milieu qui fluctue avec les mouvements moléculaires.

L'onde diffusée obéit aux équations de Maxwell qui, dans le cas d'un milieu, non chargées, sont :

$$\nabla \cdot \vec{D}_s = 0 \quad (\text{IV.4})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_s = 0 \quad (IV.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_s = -1/c \partial \vec{B}_s / \partial t \quad (IV.6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_s = 1/c \partial \vec{D}_s / \partial t \quad (IV.7)$$

Des équations de Maxwell , on tire l'équation de propagation

$$\Delta (\vec{D}_s) - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{D}_s}{\partial t^2} = -\text{rot} [\text{rot} (\vec{P}_s)] \quad (IV.8)$$

On considère que l'onde incidente est plane de la forme

$$\vec{E}_i(r,t) = \vec{E}_i \exp -i [\vec{K}_i \vec{r} - \omega_i t] + c . c \quad (IV.9)$$

et que le vecteur déplacement électrique correspondant au champ \vec{E}_s diffusé par le cristal est décomposable en série de Fourier sur un ensemble de fréquences.

$$\vec{D}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega D_s(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} \quad (IV.10)$$

à l'aide des égalités (IV.9), (IV.10) et de l'équation de propagation, on aboutit à :

$$\vec{D}_s(\vec{r}, \omega) = \int_V d_r^3 \frac{\exp i\vec{K}_s \cdot | \vec{r} - \vec{r}' |}{| \vec{r} - \vec{r}' |} \vec{\nabla}' \quad (IV.11)$$

l'indice prime indique que l'opérateur gradient agit sur le volume diffusant (V). Si on choisit l'origine en un point quelconque du volume diffusant, pour un point éloigné repéré par \vec{r} , ($| \vec{r} | \gg | \vec{r}' |$) où est observé le champ électrique diffusé, on peut faire l'approximation.

$$| \vec{r} - \vec{r}' | = r - \hat{r} \cdot \vec{r}' \quad (IV.12)$$

\hat{r} est le vecteur unité dans la direction \vec{r} . De ce fait, \vec{D}_s devient [9]

$$\vec{D}_s(\vec{r}, \omega) = - [\exp(i \vec{K}_s \vec{r}) / r] \vec{K}_s \wedge [\vec{K}_s \wedge \vec{\alpha}(\vec{K}_i - \vec{K}_s, \omega_i - \omega_s) \cdot \vec{E}_i] \quad (\text{IV.13})$$

avec

$$\vec{\alpha}(\vec{q}, \Omega) = \int_v d^3r' \vec{\alpha}(\vec{r}', \Omega) \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}') \quad (\text{IV.14})$$

qui est la transformée de fourier spatiale du tenseur de polarisabilité du milieu. Le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{K}_i - \vec{K}_s$ est associé au glissement de fréquence $\Omega = \omega_i - \omega_s$. Dans l'expression (IV.13), on note que la diffusion est en $1/r$.

Pour un point très éloigné du volume diffusant \vec{E}_s et \vec{D}_s sont alors simplement reliés par $\vec{D}_s = \epsilon_0 \vec{E}_s$. Par conséquent, pour un milieu isotrope, le champ diffusé en un point \vec{r} de l'espace sera donné par [4]

$$\vec{E}_s(\vec{r}, \omega) = \vec{n}_s \vec{E}_s(\vec{r}, \omega) = \frac{-\exp i \vec{K}_s \cdot \vec{r}}{r \epsilon_0} \cdot K_s^2 \vec{n}_s \vec{\alpha}(\vec{q}, \Omega) \vec{n}_i \quad (\text{IV.15})$$

\vec{n}_i et \vec{n}_s représentant les vecteurs unitaires selon les directions de polarisations respectivement du champ incident et du champ diffusé.

Dans le cas présent de la diffusion Raman avec une géométrie de diffusion à 90 degrés de la direction d'incidence, le vecteur de diffusion est très petit devant les dimensions du réseau réciproque. On considère dans le cas $\vec{q} \cong \vec{0}$.

L'intensité diffusée en un point de l'espace est donnée par :

$$I(\vec{r}, \omega) = I_0 \frac{4\pi K_s^4}{\epsilon_0 r^2} | \alpha_{si}(\Omega) |^2 \quad (\text{IV.16})$$

où $|\alpha_{si}(\Omega)|^2$, qui est la densité de puissance spectrale, est selon le théorème de Wiener-Khintchine la transformée de Fourier de la fonction de corrélation pour le tenseur de polarisabilité

$$|\alpha_{si}(\Omega)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\Omega\tau} \langle \alpha_{si}(\tau) \alpha_{si}^*(0) \rangle \quad (IV.17)$$

Nous venons de voir que l'intensité diffusée dépend du tenseur de polarisabilité moléculaire. Ce tenseur dépend des modes de vibrations moléculaires au sein du cristal. Pour des vibrations petites devant les dimensions du réseau, ce tenseur peut être développé en fonction des coordonnées normales Q_i

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right]_{q=0} Q_i + \dots \quad (IV.18)$$

La coordonnée normale peut être exprimée en fonction des opérateurs annihilation et création qui dans le cas d'une approximation harmonique donne

$$Q_i = \hbar / 2\omega_i [a_i + a_i^+] \quad (IV.19)$$

le terme situé entre brackets de l'expression (IV.16) peut être réécrit en utilisant (IV.18) :

$$\alpha_{si}(\tau) \alpha_{si}^*(0) = \left[\alpha_0 + \sum_i \frac{\hbar}{2\omega_i} \left[\frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_i} \right]_{q=0} [a_i(\tau) + a_i^+(\tau)] \right] \times \left[\alpha_0 + \sum_i \frac{\hbar}{2\omega_i} \left[\frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_i} \right]_{q=0} [a_i(0) + a_i^+(0)] \right] \quad (IV.20)$$

En tenant compte du fait que :

$$\langle a_i(t) a_i^+(0) \rangle = \exp(-i \omega_i t) \langle a_i(0) a_i^+(0) \rangle \quad (\text{IV.21})$$

et de

$$\langle a_i(0) a_i^+(0) \rangle = \bar{n}(\omega_i) + 1 \quad (\text{IV.22a})$$

$$\langle a_i^+(0) a_i(0) \rangle = \bar{n}(\omega_i) \quad (\text{IV.22b})$$

où $\bar{n}(\omega_i)$ est le facteur de population de l'état de vibration moléculaire correspondant à la fréquence ω_i .

Moyennant quelques transformations, l'expression (IV.18) peut être réécrite :

$$|\alpha_{si}(\Omega)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\Omega\tau} \langle \alpha_{si} \rangle^2 + \sum_i \frac{\hbar^2}{4\omega_i^2} \left[\frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_i} \right]_{q=0} \times A(\omega_i) \quad (\text{IV.23})$$

où

$$A(\omega_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\bar{n}(\omega_i) + 1] e^{-i(\Omega - \omega_i)\tau} d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{n}(\omega_i) e^{-i(\Omega + \omega_i)\tau} d\tau \quad (\text{IV.24})$$

L'expression (IV.18) se transforme, en effectuant les intégrations, selon

$$A(\omega_i) = [\bar{n}(\omega_i) + 1] \delta(\Omega - \omega_i) + \bar{n}(\omega_i) \delta(\Omega + \omega_i) \quad (\text{IV.25})$$

Le premier terme de l'expression (IV.17) correspond à la diffusion Rayleigh sans changement de fréquence.

Le second terme correspond au processus de la diffusion Raman du premier ordre dans l'approximation harmonique.

On voit que chaque terme $A(\omega_i)$ de l'expression (IV.25) sera non nul à deux conditions :

$$1) \text{ si } \Omega - \omega_i = 0$$

Puisque $\Omega = \omega_o - \omega_s$, ou ω_o rappelons le, et la fréquence du rayonnement incident, cette condition aboutit à :

$$\omega_s = \omega_o - \omega_i \quad (\text{IV.26a})$$

ce qui revient à considérer que sous l'effet de l'interaction avec un mode normal Q_i de fréquence ω_i , l'onde incidente de fréquence ω_o sera diffusée en subissant un glissement de fréquence égal à ω_i , c'est la diffusion Stokes.

2) si $\Omega + \omega_i = 0$

Cette fois, cette condition va se réécrire :

$$\omega_s = \omega_o + \omega_i \quad (\text{IV.26b})$$

la lumière subit alors un glissement de fréquence égal à $+\omega_i$. C'est la diffusion antistokes.

Par conséquent, l'interaction d'une radiation monochromatique avec une vibration moléculaire de coordonnée normale Q_i , de fréquence ω_i va se traduire sur le spectre par deux pics de dirac symétriques espacés de $2\omega_i$ symétriquement par rapport à la raie Rayleigh.

L'intensité des raies stokes est supérieure à celle des raies antistokes pour une vibration de fréquence ω_i donnée. Ceci est visible dans l'expression (IV.25) où apparaissent les facteurs de population relatifs à chaque diffusion stokes et antistokes. Les $\bar{n}(\omega)$ obéissent à une statistique de Bose. Le schéma de la figure résume les deux mécanismes de diffusion stokes et antistokes.

La diffusion stokes correspond à la création d'un phonon de fréquence ω_i qui est plus probable que l'annihilation d'un phonon de fréquence ω_i . Par suite, l'intensité de la diffusion stokes sera plus élevée que son homologue résultant de la diffusion antistokes.

L'intensité Raman diffusée peut être écrite d'après (IV.15)

$$I_R = \frac{I_0 4\pi K_s^4}{\epsilon_0 r^2} \sum_i \frac{h^2}{4\omega_i^2} \left[\frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_i} \right]_{q=0} [(n(\omega_i) + 1) \delta(\Omega - \omega_i) + n(\omega_i) \delta(\Omega + \omega_i)]$$

(IV.27)

Le spectre qui serait observé si l'intensité était fournie par l'expression (IV.27) aurait l'allure d'une succession de pics de dirac éloignés chacun de la fréquence de l'excitatrice d'une valeur correspondant à la fréquence de vibration d'un mode normal. La réalité fournit des bandes d'une certaine largeur centrées sur chaque fréquence. L'élargissement provient de l'anharmonicité du potentiel. Il se produit des recombinaisons entre les phonons moyennant certaines règles. Le temps de vie d'un phonon n'est plus alors infini mais dure pendant un temps de relaxation τ_R . Ce temps peut être retrouvé à partir de la largeur des bandes spectrales et contient deux termes : un temps de relaxation lié à l'amplitude de l'excitation $[T_2]$ et un temps de relaxation lié à la décroissance de la population des états $[T_1]$.

La relation (IV.27) montre que l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle à la puissance 4 du vecteur d'onde de la radiation diffusée, elle sera donc plus importante dans le bleu que pour les radiations rouges. D'autre part, le terme déterminant de cette diffusion est la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport aux coordonnées normales de vibrations. Ceci implique que la condition nécessaire pour obtenir le phénomène de diffusion Raman pour un mode donné est qu'il existe un dipole induit par le champ électrique incident et que ce dipole fluctue avec les vibrations moléculaires. En d'autres termes :

$$\frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_i} \neq 0$$

(IV.28)

Pour l'absorption infrarouge, qui est une technique complémentaire de la diffusion Raman, la condition nécessaire à l'absorption est uniquement la création d'un dipole donc $\alpha_{si} \neq 0$.

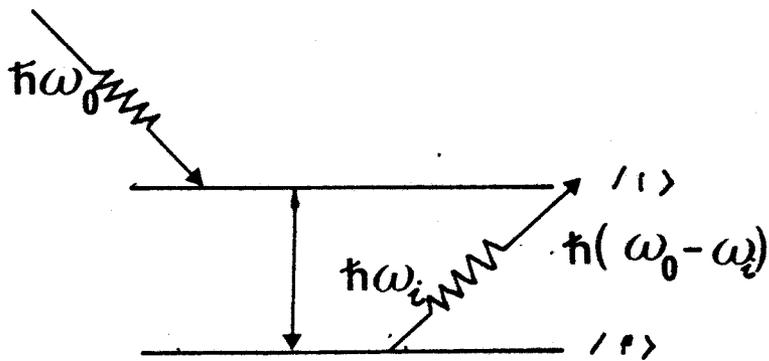
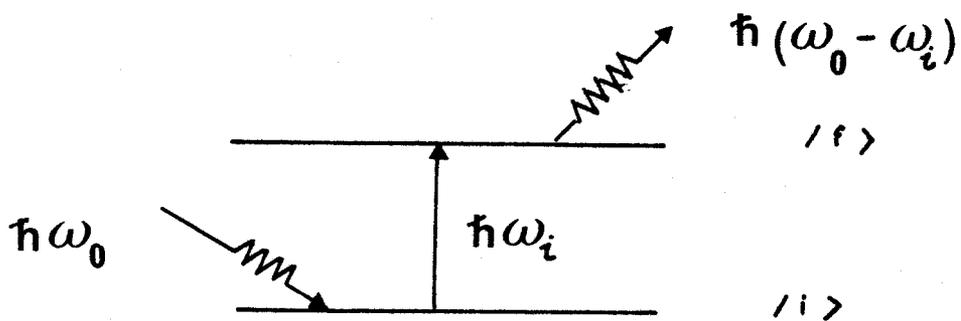


Figure 5
Principe des diffusions stokes et anti-stokes

IV.2 - Etude des transitions de phase par diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman peuvent être exploités au travers des trois grandeurs qui sont mesurables à partir d'une raie spectrale : sa fréquence, son intensité et sa largeur.

Plus que la grandeur elle-même, ce sont ses variations qui sont déterminantes. Ainsi une transition faisant intervenir un mode mou sera caractérisée par le glissement d'une fréquence vers la raie Rayleigh selon une loi du type :

$$\omega^2 = (T - T_c)^{2\beta} \quad (IV.29)$$

A la transition, la valeur de cette fréquence sera nulle dans le cas d'une transition du second ordre. Pour une transition du premier ordre, il est possible que la valeur de fréquence suive le même type de loi mais un couplage avec un autre mode fait que la transition se produit à une température supérieure à T_c donnée par l'expression (IV.22). Un exemple de ce comportement se retrouve dans la transition ferroélastique de BiVO_4 [10].

Pour une transition ordre-désordre, on observera, si les réorientations ne sont pas trop lentes, le ralentissement lié à la mise en ordre de certains groupements lorsque le point de transition est approché. Ceci se traduira au niveau des largeurs de modes externes, par un amortissement d'une ou plusieurs bandes spectrales, ainsi qu'au niveau de la raie de diffusion quasi-élastique.

Les transitions de phases vers une phase incommensurable peuvent être détectées par le comportement des modes spécifiques à ces phases dont nous avons rappelé l'existence dans le paragraphe III.3.

Détection des modes de phason et d'amplitudon

Les modes de phason et d'amplitudon étant des modes de grande longueur d'onde, la diffusion de la lumière s'est révélée un outil efficace pour effectuer leur étude.

Une méthode exacte, afin d'établir une théorie de la diffusion par ces nouvelles excitations, a été élaborée par Dvorak et al. [11]. Elle utilise la

méthode des perturbations et s'est révélée suffisante pour prévoir les résultats observables dans le cas de $\text{Rb}_2 \text{Zn Br}_4$.

Pick [12], sur la base de la méthode des perturbations, exprime les mécanismes de diffusion dans un langage plus simple dont nous exposons brièvement les grandes lignes.

L'idée fondamentale est que $U_s(\vec{q})$ représente une distorsion statique par rapport à la phase haute température.

La diffusion Raman du premier ordre pour une température T inférieure à la température de transition T_i de la phase haute température vers la phase incommensurable, peut être vue comme un processus d'ordre p de la phase haute température faisant intervenir $(p-1)$ fois le déplacement statique couplé avec une excitation de la phase basse température $V(q)$.

Pour un processus ne faisant intervenir qu'une seule fois la distorsion l'intensité diffusée sera proportionnelle à

$$\bar{\alpha}^2 U_s(\vec{q}) V(-\vec{q}) \quad (\text{IV.30})$$

Pour un processus engageant p fois le déplacement statique, alors la contribution à la diffusion sera

$$\bar{\alpha}^p \left[\prod_{n=1}^p U_s(\vec{q}) \right] V(-p\vec{q}) \quad (\text{IV.31})$$

Le tenseur de polarisabilité Raman peut être non nul pourvu que les règles de sélection pour $U_s(\vec{q})$ et $V(-\vec{q})$ soient respectées. Ainsi on peut détecter des excitations correspondant à des vecteurs d'onde \vec{q} , $2\vec{q}$, ... $n\vec{q}$ et on retrouve l'infinie des raies prévues par la théorie de Dvorak et al. [12]. Pratiquement, on observe que l'ordre 0 et l'ordre 1 qui sont les plus intenses.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Pascoli
Thèse de 3ème cycle, Université de Lille (1981).
- [2] A. Girard
Thèse d'Etat , Rennes (1983).
- [3] P.M. de Wolf
Acta Cryst. A 30 , 777 (1974).
- [4] P.M. de Wolf
Acta Cryst. A 33, 493 (1977).
- [5] W.A. Overhauser
Phys. Rev. B 3, 3173 (1971).
- [6] A.H. Moudden
Thèse d'Etat, Orsay (1980).
- [7] M.E. Zeyen
Physica 120 B, 283 (1983).
- [8] J. Fivez, K.H. Michel
Zeitschrift für Physik B 51, 127 (1983).
- [9] C.H. Wang
Spectroscopy of condensed media
Academic press (1985).
- [10] H.Z. Cummins et A.P. Levaniuk
Light scattering near phase transition
North Holland Publishing Company (1983).
- [11] V. Dvorák, J. Petzelt
J. Phys. C. 11, 4827 (1978).

[12] H. Poulet, R.M. Pick
J. Phys. C 14, 2675 (1981).

[13] R. Pinn
Nature 281, 433 (1979).



IV

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I - FABRICATION DES CRISTAUX

Les cristaux ont été obtenus par abaissement lent de la température (quelques centièmes de degrés par jour) d'une solution aqueuse contenant en proportions stoechiométriques $N(CH_3)_4 Cl$ et $Zn Cl_2$. La croissance s'opère autour d'un germe immergé au milieu de la solution. La température de départ est de 313 K.

Les cristaux obtenus sont transparents et présentent un facies polygonal régulier dont un exemple est représenté figure 1.

II - ELABORATION DES ECHANTILLONS

L'emploi de la cellule haute pression pour réaliser nos expériences conditionnait d'une part la taille des échantillons et d'autre part leur forme. Afin d'éviter toute dépolarisation de la lumière et aussi de façon à ce que l'échantillon soit correctement ajusté au porte échantillon, il était nécessaire de tailler le cristal brut, en forme de parallélépipède rectangle. Cette opération a requis l'emploi d'une scie à dissolution, une scie diamantée risquant d'apporter des contraintes au matériau. Chaque opération de coupe a été opérée après avoir orienté le cristal. Celui-ci étant de symétrie orthorhombique à la température où a été effectuée la coupe, chaque face a été élaborée de manière à être perpendiculaire à un axe d'ordre 2.

L'orientation du cristal a été faite en utilisant la méthode de Laüe. L'emploi de cette méthode a été facilitée grâce à la substitution, au film classique, d'un amplificateur d'image suivi d'une caméra permettant de visualiser le diagramme sur un écran de télévision.

L'identification des axes a été faite par la mesure du paramètre en effectuant un diagramme de cristal tournant. Ensuite un cliché de laue suivant chaque axe a permis d'établir pour chacun d'eux une fiche d'identité, ainsi l'orientation d'un cristal pouvait être déterminée directement par comparaison avec les clichés de référence ceux-ci étant tous différents les uns des autres.

L'orientation des échantillons a dû nécessiter quelques précautions. Il est apparu que l'exposition d'un cristal de tétraméthylammonium à un faisceau de RX de forte puissance faisait apparaître une zone blanchâtre au

point d'impact du faisceau. Par conséquent, les clichés ont été réalisés à très faible puissance et sur un bord du cristal susceptible de ne pas être exploré en diffusion Raman. Il semblerait que ce phénomène soit dû à une génération de domaines sous l'influence des RX [1].

Une fois les échantillons orientés et coupés, ils ont été polis par frottement sur une lame de verre plane où était déposé un film d'un mélange eau-alcool éthylique, l'alcool servant à limiter une dissolution trop rapide.

III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DIFFUSION

La source lumineuse utilisée pour nos expériences est un laser à Argon ionisé SPECTRA PHYSICS réglé sur la longueur d'onde 4880 Å, délivrant une lumière polarisée verticalement.

Une lame demi onde pour cette radiation, permet par une rotation de 45° de ses lignes neutres d'obtenir une lumière incidente polarisée verticalement ou horizontalement.

La lumière diffusée par l'échantillon est collectée à 90° de la direction d'incidence. Un polariseur permet d'en sélectionner les composantes horizontales ou verticales. Les radiations polarisées linéairement sont ensuite converties en radiations polarisées circulairement de façon que, quelle que soit la nature de la lumière analysée, le comportement des réseaux soit identique à leur égard.

Le signal passe ensuite par le triple monochromateur constitué par 3 réseaux blazés comportant 1800 traits/mn ; chacun de ces réseaux est associé à une fente d'entrée et une fente de sortie située chacune dans le plan focal d'un miroir concave. L'intérêt du triple monochromateur est de pouvoir accéder à des raies très proches de l'exitatrice par une très forte réduction de l'intensité de la lumière parasite diffusée.

Le signal correspondant à la longueur d'onde sélectionnée par les réseaux est collecté par le photomultiplicateur.

Une lunette pointée sur la fente d'entrée du triple monochromateur aide à visualiser l'image du faisceau diffusé et à l'amener dans le plan de la

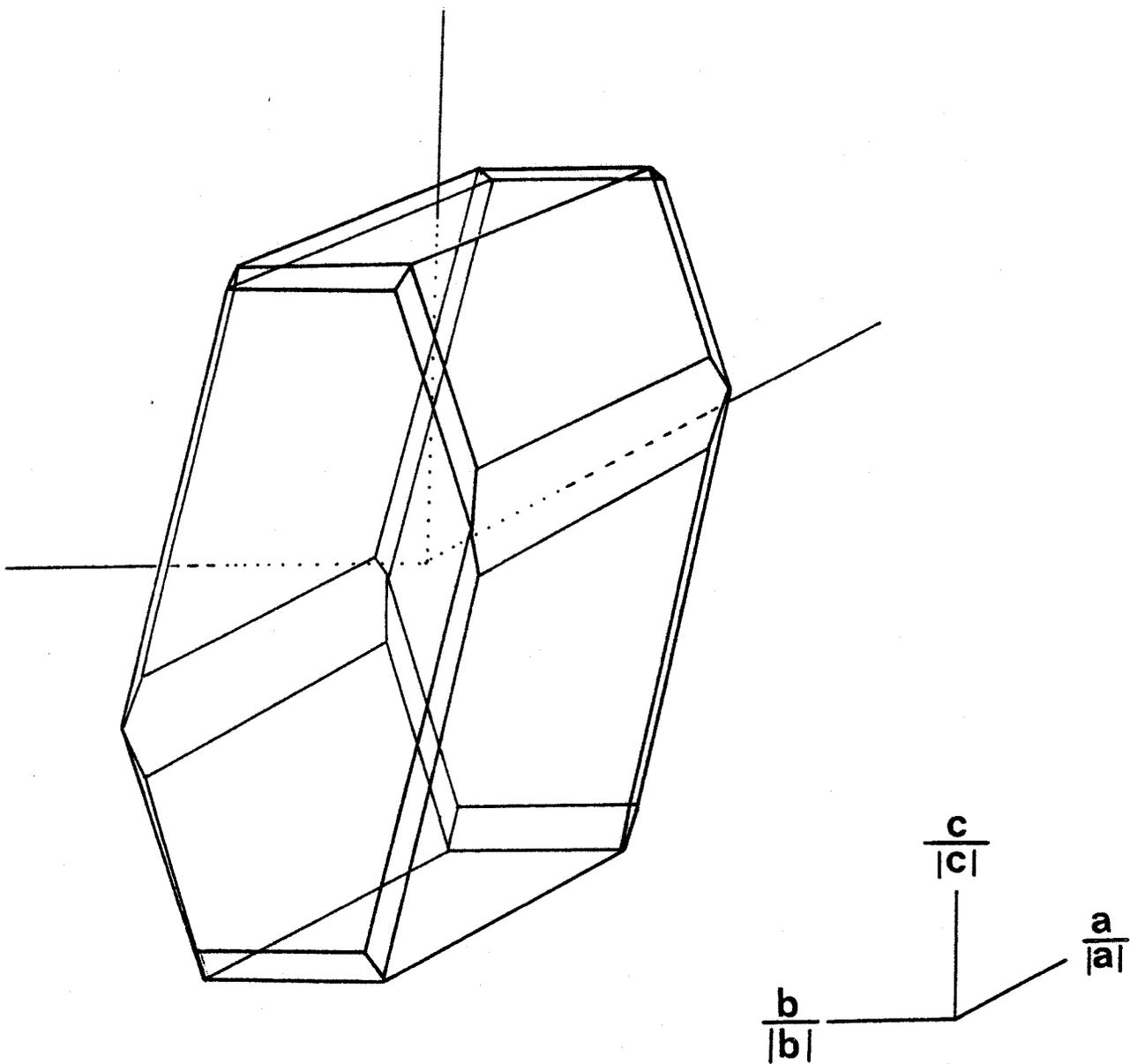


Figure 1
Exemple de cristal de TMATC-Zn



fente grâce aux réglages optiques , signalons à ce sujet que chaque étude menée à une pression différente nécessitait un nouveau réglage, le gaz au sein de la cellule constituant un dioptré d'indice variable en fonction de la pression.

Tous les enregistrements ont été effectués avec une puissance incidente lumineuse de 100 mW et des fentes de 1.5 cm^{-1} . Le temps de comptage était de 15 secondes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Ribet, S. Gits-Léon, F. Lefauchaux, M.C. Robert
J. Physique 47, 1791 (1986).

V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - PREVISIONS EN TERMES DE THEORIE DES GROUPES

Cette première partie est consacrée au dénombrement du nombre de modes externes, selon chaque représentation irréductible, que l'on peut s'attendre à rencontrer dans différentes phases, numérotées de I à VII sur le diagramme de la figure 6 .

I.1 - Rappels de la théorie de groupes appliquée aux vibrations dans les cristaux

Comme il a été vu au chapitre III, la diffusion Raman du premier ordre résulte d'une interaction inélastique entre un phonon de fréquence ω_j , de vecteur d'onde \vec{q}_j et un photon incident de fréquence ω_i d'onde \vec{q}_i . Le photon diffusé est caractérisé par les grandeurs (ω_s, \vec{q}_d) . La conservation de l'énergie du système de particules avant et après l'interaction est traduite par :

$$\omega_d = \omega_i \pm \omega_j(\vec{q}_j) \quad (\text{I.1a})$$

$$\vec{q}_d = \vec{q}_i \pm \vec{q}_j \quad (\text{I.1b})$$

La fréquence d'un phonon est petite devant celle de la lumière incidente, à fortiori pour les modes de basse fréquence que nous étudions. Par conséquent, le module du vecteur d'onde \vec{q}_d sera très peu différent de \vec{q}_i et le module du vecteur de diffusion $|\vec{q}|$ pourra être obtenu par la relation

$$|\vec{q}| = 2 \vec{q}_i / \sin \theta/2 \quad (\text{I.2a})$$

La géométrie de diffusion utilisée est de 90 degrés par rapport à la direction du faisceau incident par conséquent

$$|\vec{q}| = \sqrt{2} |\vec{q}_i| \quad (\text{I.2b})$$

Le vecteur d'onde de la radiation incidente possède un module de $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. La plus petite dimension de la première zone de brillouin est de l'ordre 10^7 cm^{-1} . Les vecteurs d'onde des vibrations moléculaires engagés dans le processus de diffusion Raman appartiennent au centre de la zone de brillouin. On considère donc $q = 0$.

Le groupe du vecteur d'onde qui regroupe les opérations de symétrie laissant invariant le vecteur d'onde à une translation près du réseau réciproque est alors le groupe ponctuel du cristal qui décrit la symétrie de la phase considérée.

On peut alors déterminer le nombre n_v de modes de vibrations correspondant à une représentation irréductible $\Gamma(v)$ donnée à l'aide de la relation :

$$n_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi^*(R) \chi(R) \quad (I.3)$$

où g est l'ordre du groupe ponctuel, R une opération de symétrie appartenant à ce groupe. $\mu(R)$ et $\mu^{v*}(R)$ représentent le caractère associé à l'opération R respectivement dans l'espace des représentations et dans l'espace associé à la R.I : $\Gamma(v)$.

Le caractère μ_R est calculable à l'aide des relations suivantes : si l'opération R est associée à une vibration de translation

$$\chi_R^{\text{Trans}} = N_R [\pm 1 + 2 \cos \Theta_R] \quad (I.4a)$$

si elle est associée à une vibration de rotation

$$\chi_R^{\text{rot}} = N_R [1 \pm 2 \cos \Theta_R] \quad (I.4b)$$

N_R représente le nombre de positions laissées invariantes dans la maille primitive sous l'effet de l'opération R . Les signes (+) et (-) sont relatifs respectivement à une opération propre et impropre.

Chaque représentation irréductible (R.I) caractérise la symétrie d'une catégorie de mouvements pour les molécules composant la maille. Ces mouvements sont repérés à l'aide de vecteurs dont le nombre de composantes est égal à 6 fois le nombre de molécules contenues dans la maille (pour des molécules non sphériques). Pour une R.I donnée Γ^v , on obtient ces vecteurs par application sur la base canonique d'un projecteur $P(\Gamma^v)$ dont l'expression est donnée par l'égalité

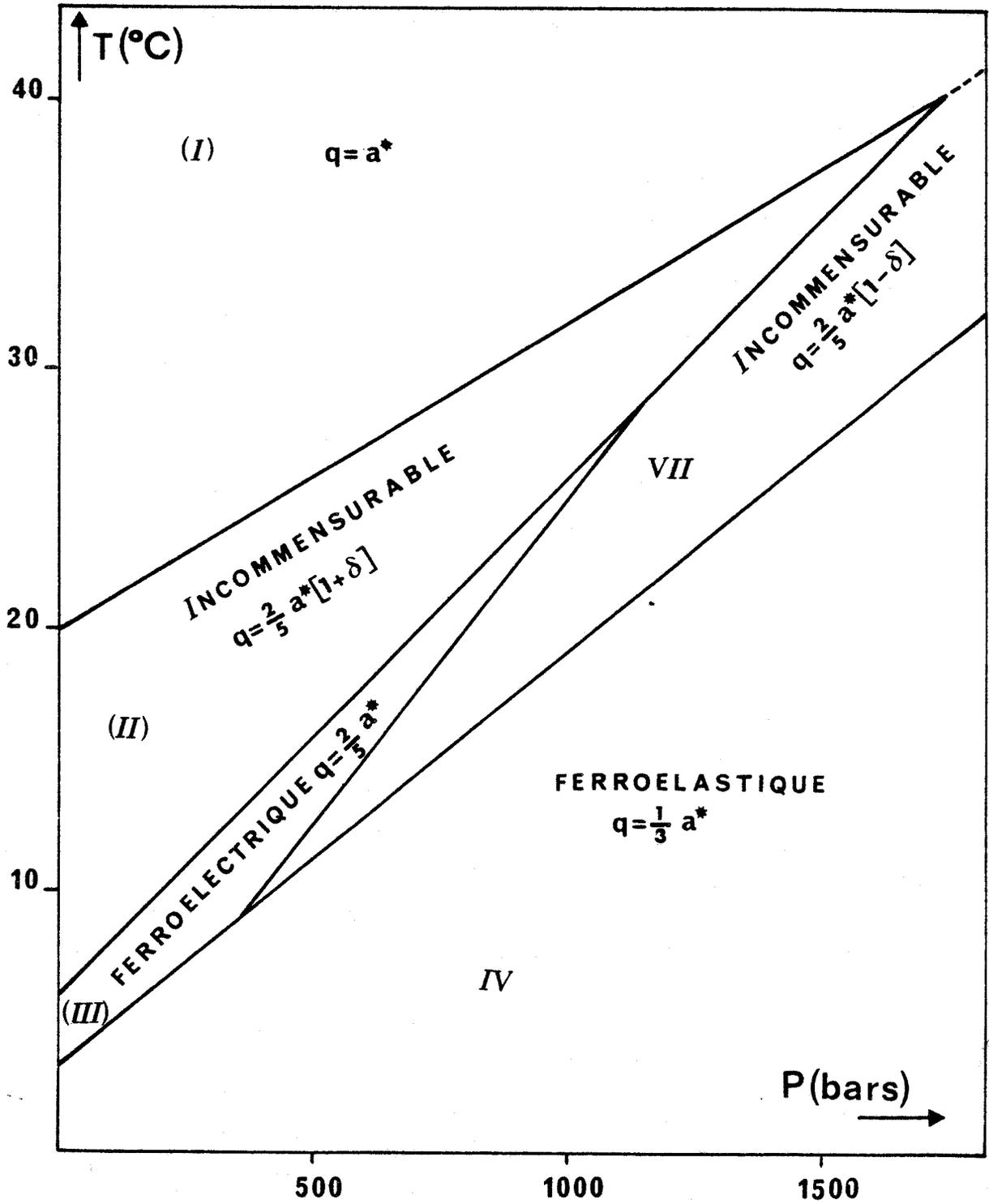


Figure 1
Diagramme de phase établi par mesure de la constante diélectrique

$$P(\Gamma^v) = \frac{n_v}{N} \sum_g D^{v*}(g) T(g) \quad (I.5)$$

La molécule de TMA $ZnCl_4$ étant constituée par trois tétraèdres (cf. § III.2) nous allons intéresser à leur transformation sous l'effet des opérations de symétrie dans chaque phase.

Chaque tétraèdre constitue un groupe rigide dont le mouvement d'ensemble est décrit par un vecteur à 2 x 3 composantes. Trois de ces composantes sont relatives aux translations du centre de masse du tétraèdre (u_x, u_y, u_z) les trois autres sont les composantes décrivant les mouvements de librations : ($\theta_x, \theta_y, \theta_z$). Chaque tétraèdre possède six degrés de liberté et la description du mouvement d'un type de tétraèdre donné, dans la maille, se fera par un vecteur à (6 x 4) composantes.

Dans le domaine de températures que nous avons exploré des résultats de RMN [1] permettent d'assimiler les tétraèdres de TMA à des boules à cause des mouvements très rapides d'échanges entre groupements méthyles autour de l'atome d'azote. Cette hypothèse simplificatrice mène à remplacer les six degrés de liberté de ces tétraèdres par seulement trois.

1.2 - Dénombrement et symétrie des modes externes

1.2.a - Phase paraélectrique

Les éléments du groupe spatial laissant les groupements dans des positions invariantes sont l'identité (E) et le plan (σ_y). La décomposition à l'aide des relations (I.3), (I.4) en prenant en compte l'hypothèse émise au paragraphe précédent à propos des TMA donne 24 modes de vibrations observables en diffusion Raman et qui se répartissent selon :

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

En annexe ont été reportés pour cette phase un exemple des mouvements des tétraèdres de $ZnCl_4$ selon les différentes R.I.

1.2.b - Phases incommensurables

Dans le cadre de la présente étude, nous rencontrons deux phases incommensurables respectivement repérées sur le diagramme de la figure 1 par II et VII. Pour ces deux phases, le cristal de base servant de support à la description d'une phase incommensurable est le même. Sa symétrie est décrite par rapport au groupe spatial P_{nma} de la phase haute température.

Pour une phase commensurable, la décomposition en modes de vibrations selon les diverses R.I est obtenue grâce aux représentations irréductibles du groupe ponctuel (groupe du vecteur d'onde avec $\vec{K} = \vec{0}$) agissant sur le réseau réciproque à trois dimensions.

Dans une phase incommensurable, cette décomposition aura lieu par rapport au supergroupe d'espace mais les vecteurs d'onde ne sont plus obligatoirement contenus à l'intérieur d'une zone de Brillouin, puisque le réseau a perdu son caractère de symétrie par translation selon au moins une direction de l'espace. Ils sont définis à un vecteur \vec{q} près, ce qui correspond à la projection du superspace réciproque sur l'espace réciproque du cristal de base (§ III.2, chap. 3).

Pour le TMAT $ZnCl_4$ les vecteurs de base de la projection du superréseau sur l'espace réciproque Δ^* à trois dimensions sont :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^{*'} &= \vec{a}_1^* & \vec{a}_3^{*'} &= \vec{a}_3^* \\ \vec{a}_2^{*'} &= \vec{a}_2^* & \vec{a}_4^{*'} &= \gamma \vec{a}_1^* + \vec{b}_1^* \end{aligned} \quad (I.6)$$

Les paires de transformations (g_E, g_I) du supergroupe d'espace doivent laisser invariant le vecteur d'onde de la modulation, le supergroupe d'espace est repéré par le symbole P_{1SS}^{nma} , et généré par les éléments de symétrie suivants ; de la forme $(R_E, R_I \mid v_E, v_I)$ où l'indice (E) représente l'action de l'élément de symétrie sur l'espace interne. R et v désignent respectivement les parties rotation et translation d'une opération g.

$$\begin{aligned} \{ m_x, -1 \mid 1/2, 1/2, 1/2, -\gamma/2 \} \\ \{ m_y, 1 \mid 0, 1/2, 0, 1/2 \} \\ \{ m_z, 1 \mid 1/2, 0, 1/2, 1/2 - \gamma/2 \} \end{aligned}$$



Le caractère de la représentation pour une opération (g_E, g_I) donnée est obtenu de façon générale grâce à la relation [2]

$$\chi(g_E, g_I) = \chi_{RE} \sum_{\substack{\vec{b}^*_1 \\ R_I \vec{b}^*_1 = \vec{b}^*_1 \\ j, j' = j}} \exp [i (\vec{k} - v \vec{q}) \cdot \vec{u}_j - iv \vec{b}^*_I \cdot \vec{v}_I] \quad (I.7)$$

\vec{k} représente le vecteur d'onde de la vibration et \vec{q} le vecteur d'onde de la modulation. Dans le cas d'une modulation sinusoïdale $v = \pm 1$, on aboutit à l'obtention de 38 modes supplémentaires en diffusion Raman par rapport au nombre obtenu pour la phase haute température et qui se répartissent au total :

$$10 a_g + 14 B_{1g} + 12 B_{2g} + 14 B_{3g}$$

Le passage de la phase orthorhombique de symétrie P_{nma} à une des deux phases incommensurables devrait être accompagné de l'apparition de modes supplémentaires. Ceci est observé dans le cas de $Rb_2 Zn Br_4$ [3] et $Na_2 CO_3$ [4]. Un mode supplémentaire de très basse fréquence a été mis en évidence dans le TMATC-Zn deutérié par Hénocque [5]. Ici, aucun mode supplémentaire n'est apparu lors du passage dans les phases incommensurables.

1.2.c - Phase orthorhombique (III)

Cette phase ferroélectrique de multiplicité 5 par rapport à la phase haute température correspond à l'ancrage du vecteur d'onde de la modulation sur la valeur $2/5 a^*$. Les 20 molécules composant la maille primitive donnent lieu à 240 modes de vibrations observables en diffusion Raman qui se répartissent en :

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

1.2.d - Phase monoclinique (IV)

La transition ferroélastique vers cette phase correspond à un changement de valeur du module du vecteur d'onde qui passe de $2/5 a^*$ dans

la phase III à $1/3 a^*$ dans cette phase IV. Soit un ancrage de la modulation incommensurable de vecteur d'onde $q = 2/5 a^* (1 - \delta)$ sur la valeur $1/3 a^*$ lorsque l'on passe de la phase VII à la phase IV.

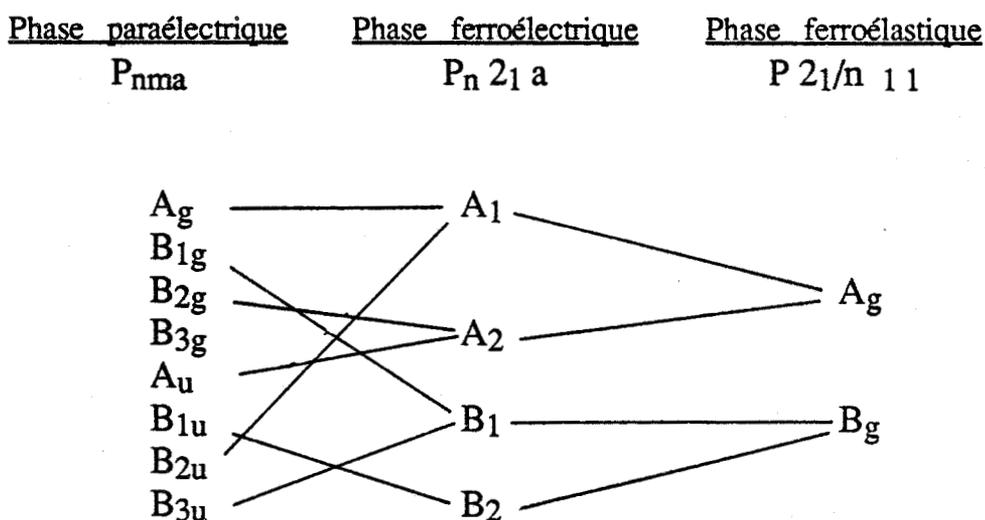
La maille primitive contient 12 molécules qui donnent lieu à 72 modes de vibrations externes en $\vec{q} = \vec{0}$ se répartissant selon :

$$36 A_g + 36 B_g$$

observables en diffusion Raman.

1.3 - Compatibilité entre les modes

Les transitions entre les différentes phases apparaissant sur le diagramme de la figure 1 ne font pas toutes intervenir des relations de groupe à sous groupe pour deux phases séparées par une même ligne de transition. Ainsi la transition qui a lieu entre les phases III et IV est un exemple de transition non reconstructive où aucune relation de groupe à sous groupe n'est constatée directement. Mais ces deux phases possèdent entre elles une relation de symétrie puisqu'elles sont engendrées toutes deux par la même représentation irréductible [6] : $T_1^{(k,4)}$. Ces relations de symétrie se retrouvent au travers des modes observables en diffusion Raman par les relations de compatibilité suivantes en $q = \vec{0}$ pour les représentations irréductibles.



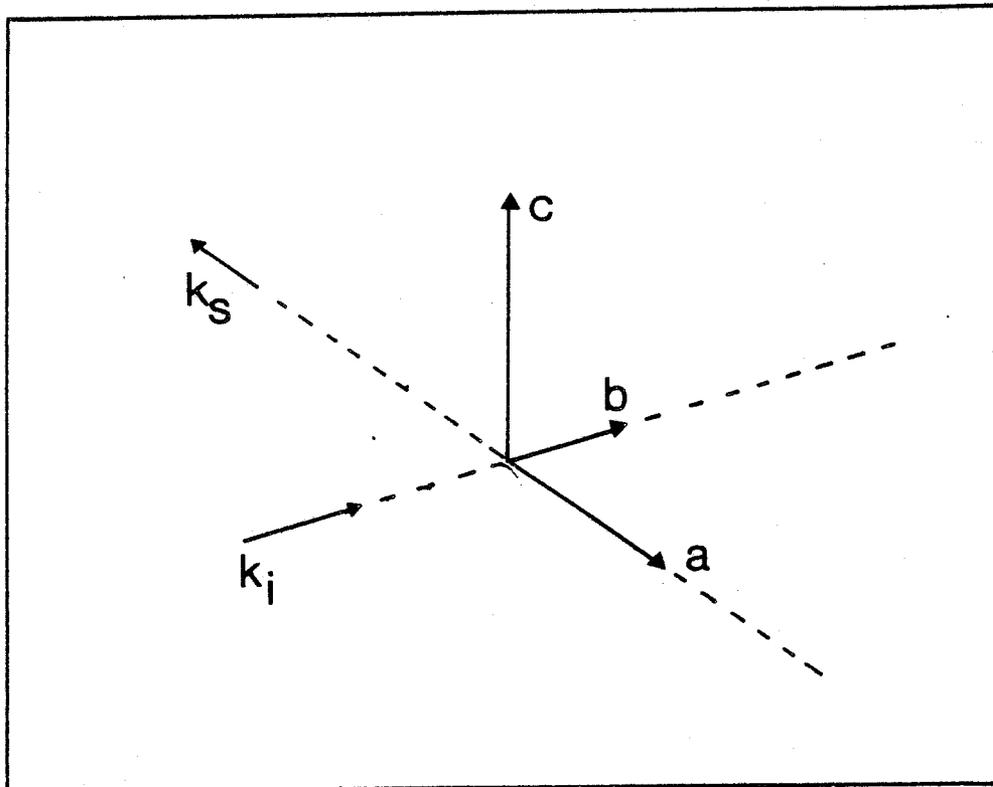


Figure 2
Orientation du cristal par rapport au spectromètre



Phase	Notation de Porto	Polarisation	Symétrie	Intensité
Pnma (I)	y (zz) x	W	Ag	c ²
	y (zy) x	VH	B _{3g}	f ²
	y (xy) x	HH	B _{1g}	d ²
	y (xz) x	HV	B _{2g}	e ²
P n 2 ₁ a (III)	y (zz) x	W	A ₁	c ²
	y (zy) x	VH	A ₂	f ²
	y (xy) x	HH	B ₂	d ²
	y (xz) x	HV	B ₁	e ²
P 2 ₁ /n 1 1 (IV)	y (zz) x	W	Ag	b ²
	y (zy) x	VH	Bg	c ²
	y (xy) x	HH	Ag	c ²
	y (xz) x	HV	Bg	d ²

Tableau 1

Différents modes de symétrie observables à partir
de l'orientation du cristal de la figure 2



1.4 - Règles de sélections pour la diffusion Raman

A partir de l'expression (IV.16) du chapitre II qui peut être réécrite de façon plus compacte comme :

$$I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \delta, \gamma}} n_{\alpha} E_{\beta} I_{\alpha\beta, \gamma\delta} E_{\delta}^{*} n_{\gamma} \quad (I.8)$$

Il apparaît possible de sélectionner des différentes composantes des lumières incidente et diffusée moyennant un choix convenable des polarisations. Ceci permet d'accéder, par le biais des composantes du tenseur de polarisabilité, au spectre des différents modes normaux appartenant à une symétrie donnée. Les tenseurs de polarisabilité Raman sont tabulés pour chaque groupe ponctuel. Pour le groupe spatial P_{nma} le groupe ponctuel correspondant est $mmm (D_{2h})$ et les tenseurs sont :

$$\begin{array}{ll} A_g \begin{bmatrix} a & \dots \\ \dots & b & \dots \\ \dots & \dots & c \end{bmatrix} & B_{1g} \begin{bmatrix} \dots & d & \dots \\ d & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\ B_{2g} \begin{bmatrix} \dots & \dots & e \\ \dots & \dots & \dots \\ e & \dots & \dots \end{bmatrix} & B_{3g} \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & f \\ \dots & f & \dots \end{bmatrix} \end{array}$$

avec ox parallèle à σ_y et oz parallèle à C_{2z} .

La géométrie de diffusion utilisée pour les enregistrements est schématisée sur la figure 2 : le vecteur d'onde de la radiation incidente est dirigé selon l'axe \vec{b} du réseau, celui de la radiation diffusée analysée, selon l'axe \vec{a} . Cette géométrie donne accès à l'observation spectrale des modes normaux appartenant aux différentes représentations reportées dans le tableau 1 pour le cas de chaque phase commensurable.

Cette orientation a été retenue car d'une part conditionnée par la forme du cristal de départ et d'autre part, après comparaison avec des résultats sur une étude préliminaire, nous a paru offrir les modes externes les mieux définis.

II - ETUDES EN FONCTION DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE

Lorsque ce travail a été entrepris, il n'existait qu'un seul diagramme de phase [7] à partir duquel nous avons déterminé les points de mesure.

Les quatre isothermes selon lesquelles les enregistrements ont été effectués sont justifiées par les considérations suivantes :

Isotherme 32°C

Elle permet de traverser les phases paraélectriques (I) incommensurables (II et VII), d'observer les changements intervenant lors des transitions et plus particulièrement de matérialiser la ligne de la transition entre les deux phases incommensurables.

Isotherme 29°C

Bien que peu éloignée de la précédente, l'intérêt de cette isotherme résidait dans l'étude de l'évolution des modes au voisinage du point d'intersection des deux lignes de transition du premier ordre délimitant la phase ferroélectrique. De même, elle permettait de préciser les lignes de transition entre les phases (I,II) et (II, VII).

Isotherme 14°C

A pression atmosphérique $T = 14^{\circ}\text{C}$, était située au milieu du domaine d'existence de la phase incommensurable. Elle permettait l'étude des transitions de lock-in au passage de la phase inc $2/5$ et de la phase $(2/5 - \delta)$ à la phase $1/3$.

Isotherme 5°C

Son intérêt était de préciser la ligne de transition entre la phase ferroélastique orthorhombique et la phase ferroélastique monoclinique.

11.2 - Justification des polarisations étudiées

Selon l'orientation choisie, il a été effectué une série de mesures préliminaires afin d'observer l'allure des spectres dans chaque phase et leurs changements sous l'effet de la pression hydrostatique dans les quatre polarisations HV, VH, HH, VV.

Les modifications les plus importantes se sont révélées apparaître pour les spectres VH et HV, ce qui a conditionné notre choix envers l'enregistrement des spectres selon ces deux polarisations pour mettre en évidence les transitions de phases.

11.3 - Déroulement de ce travail

Une première série d'enregistrements a été effectuée sur la base du diagramme de phase établi par mesure de la constante diélectrique de façon à cerner les différentes zones de transition. L'objectif étant d'obtenir les points de transition à partir des changements de régime des évolutions de chaque paramètre (fréquence, largeur ou intensité) mesuré à partir des bandes spectrales relatives à chaque mode de vibration apparaissant dans l'intervalle de fréquences étudié.

Ce premier ensemble de points de mesures s'est révélé insuffisant pour établir des évolutions correctes de ces paramètres. Afin de compléter ce premier ensemble de données, une seconde série de mesures a été entreprise.

La dégradation du premier échantillon, occasionnant une perte de signal, a nécessité son remplacement par un autre cristal orienté de façon identique au précédent. Cette altération du cristal pourrait être reliée d'une part à la génération de défauts que sont susceptibles de créer les rayons X lors de l'orientation du cristal, ou à une création de domaines lors du passage dans la phase incommensurable.

Les mesures ont toujours été effectuées à température constante pour une isotherme donnée en augmentant la valeur de la pression. Le passage d'une isotherme à l'autre a été fait après décompression lente jusqu'à pression atmosphérique, puis en abaissant la température.

Par mesure de précaution, les études ont été limitées dans une première étape au domaine de pression 1-1700 bars. Bien que les tests en

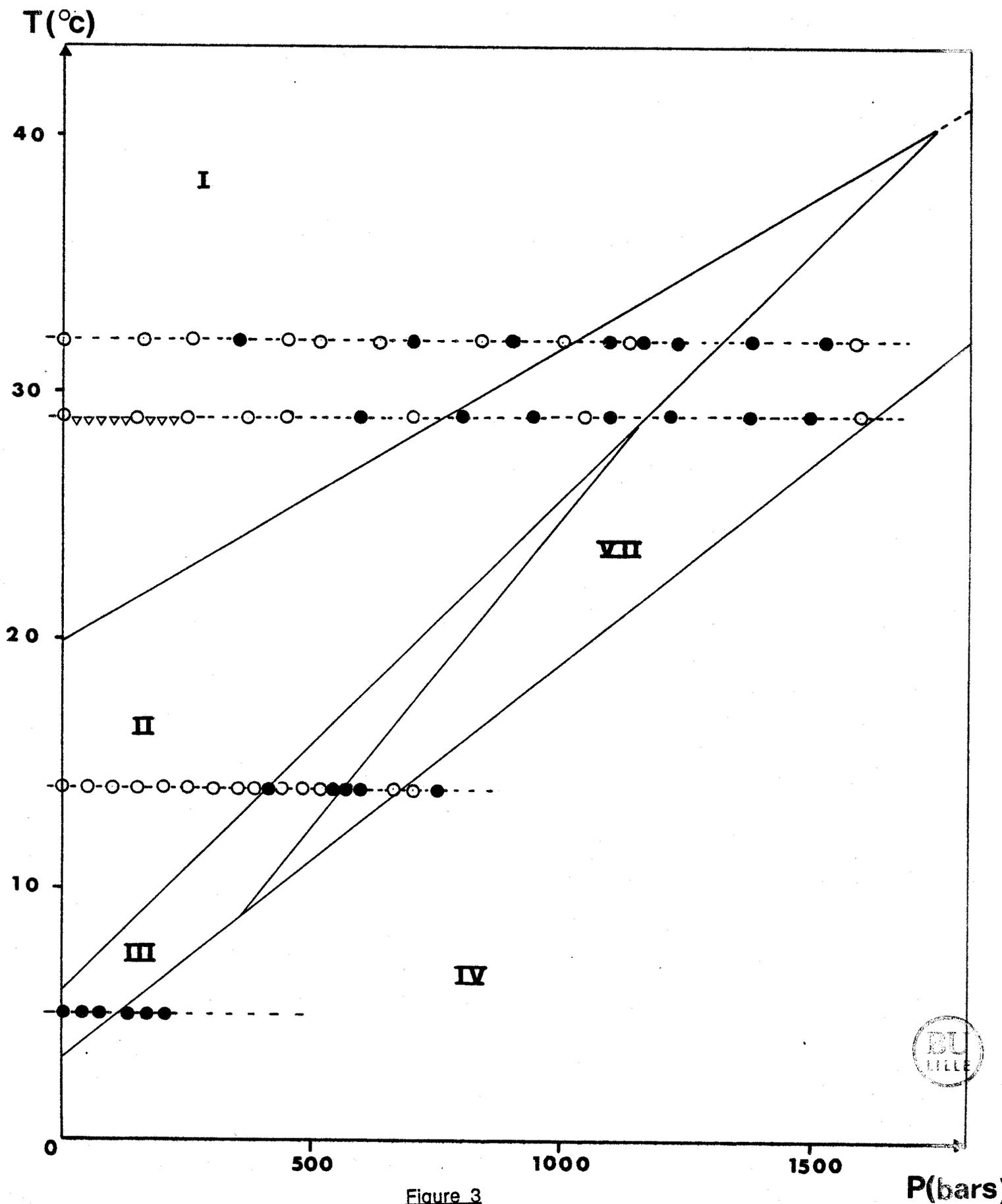


Figure 3

Différentes isothermes réalisées
● : 1er cristal ○ : 2ème cristal
▽ : série complémentaire à 29°C

pression et température aient donné toute satisfaction, des expériences précédentes nous ont montré qu'une "faiblesse" éventuelle des joints intervenant après une longue période d'utilisation pouvait provoquer des fuites intervenant au-delà de cette valeur de pression. D'autre part, le remplacement par un joint neuf ne donne pas toujours de résultat satisfaisant. Notre objectif était d'entreprendre des mesures pour des pressions supérieures lorsque cette série aurait été achevée.

Malheureusement, des difficultés d'ordre technique intervenues sur le spectromètre, le générateur de pression ainsi que sur le laser ont apporté un retard substantiel à l'accomplissement de ce travail qui nous a empêché d'étudier la transition vers la phase 1/3 prévue par le diagramme de phase.

La suite de ce mémoire est organisée de la façon suivante : après une description de l'allure des spectres seront mis en évidence pour chaque isotherme et chaque polarisation, les modifications intervenant dans l'allure de ces spectres et les évolutions des différents paramètres caractéristiques de chaque bande spectrale. Nous avons pris comme postulat que chaque transition se manifestait par une anomalie dans l'évolution des grandeurs relevées.

A l'issue de chaque isotherme seront fournis les différents points de transition provenant de la conjonction entre les divers résultats, une partie du diagramme sera bâtie.

Les points de transition pris comme référence à pression atmosphérique sont le résultat d'une moyenne sur les points déterminés par les différentes techniques de mesure utilisées pour l'étude des transitions de ce composé. Ceci se justifie dans la mesure où un diagramme de phase représente une situation moyenne ; il faut tenir compte du fait qu'une même transition ait été détectée en des points légèrement différents.

11.4 - Aspect général des spectres

Deux exemples de spectre VH et HV sont reportés sur la figure 3. La zone spectrale 5 -200 cm^{-1} que nous avons étudiée peut être décomposée en trois parties :

5-40 cm^{-1} . Raie de diffusion quasiélastique décrivant les mouvements de réorientation moléculaires. Vers 25 cm^{-1} , apparaît dans les spectres des deux symétries une bande dont l'intensité est plus importante en

polarisation VH qu'en polarisation HV. L'origine de ces bandes est attribuée à des modes externes de $ZnCl_4^{2-}$ (translation ou libration) [5].

40-80 cm^{-1} . Cette zone de fréquence est composée en polarisation VH par une bande très large, sans sommet bien défini. En polarisation HV d'une bande large dont le profil varie avec la pression. Pour ces deux types de spectre il est fort probable que ces deux bandes décrivent les enveloppes de plusieurs modes dont la proximité en fréquence ne permet pas de les séparer.

80-200 cm^{-1} . Pour chaque polarisation, cette zone comporte deux raies attribuées à des mouvements de bending des tétraèdres de $ZnCl_4$. Ces modes, bien qu'étant de basse fréquence, sont des modes internes de vibration et sont significatifs de certaines transitions. Leur profil n'est pas identique dans les deux polarisations. En polarisation VH, ces deux modes sont peu séparés ; celui de fréquence la plus élevée ($\sim 130 cm^{-1}$) est repéré par un sommet marqué alors que le mode voisin se traduit par un épaulement plus ou moins prononcé (vers $\sim 116 cm^{-1}$). Le maximum d'intensité montré par le spectre pour ce groupe de deux raies ne dépasse pas le maximum visible pour la raie externe située vers $25 cm^{-1}$.

En polarisation HV, les sommets des deux modes internes, dont le niveau est plus important que celui du mode externe à $25 cm^{-1}$ sont plus ou moins séparés suivant les valeurs de pression, mais leur espacement est beaucoup plus visible que pour le cas de la polarisation VH. En polarisation HV, certaines zones de pressions ont permis de mettre en évidence clairement la présence d'un mode supplémentaire vers $90 cm^{-1}$.

Le nombre de modes apparaissant dans ces spectres est dans tous les cas inférieur à ce qui est prévu par la théorie des groupes. Ceci peut être expliqué de plusieurs façons :

- Le terme $\partial\alpha / \partial Q_j$ est très faible pour certains modes de vibrations et ne donne pas lieu à un phénomène de diffusion Raman intense.

- Pour la phase haute température, la symétrie est pseudo-hexagonale (l'axe pseudo-hexagonal étant \vec{a} avec $\vec{c} = \sqrt{3} \vec{b}$) certains modes peuvent de ce fait se trouver dégénérés accidentellement.

- Plusieurs modes peuvent présenter des fréquences trop voisines pour être résolues et donnent une bande de largeur importante.

Les transitions de phases que nous avons rencontrées lors de l'exploration de chaque isotherme sont signalées par de légères modifications dans le profil des spectres. Pour en rendre compte de façon quantitative nous avons traduit les profils des différentes bandes de l'intervalle spectral étudié par deux types de fonction en utilisant un programme d'ajustement par moindres carrés :

- Une lorentzienne centrale $L(\nu)$ modélisant la composante de diffusion quasiélastique et dont la forme analytique est donnée par la relation :

$$L(\nu) = L(\nu_0) \frac{\Gamma_0^2 \nu}{\Gamma_0^2 + 4 \nu^2} \quad (\text{II.1})$$

- Une fonction oscillateur amorti $O(\nu)$ qui a permis d'ajuster le profil de chaque autre raie apparaissant dans l'intervalle spectral étudié :

$$O(\nu) = O(\nu_0) \frac{\Gamma_0 \nu_0 \nu}{[\nu^2 - \nu_0^2]^2 + \nu^2 \Gamma_0^2} \quad (\text{II.2})$$

Pour ces deux fonctions $F(\nu)$ nous avons introduit le facteur de population $\bar{n}(\nu)$ tel que

$$F_c(\nu) = [\bar{n}(\nu) + 1] \cdot F(\nu) \quad (\text{II.3})$$

avec

$$\bar{n}(\nu) = [\exp (h\nu / kT) - 1]^{-1} \quad (\text{II.4})$$

La qualité de l'affinement a été testée à l'aide de deux grandeurs. Un facteur de reliabilité :

$$R = \left[\frac{\sum Pd(I) [I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}]^2}{[n_e - n_p] \sum Pd(I)} \right]^2 \quad (\text{II.5})$$

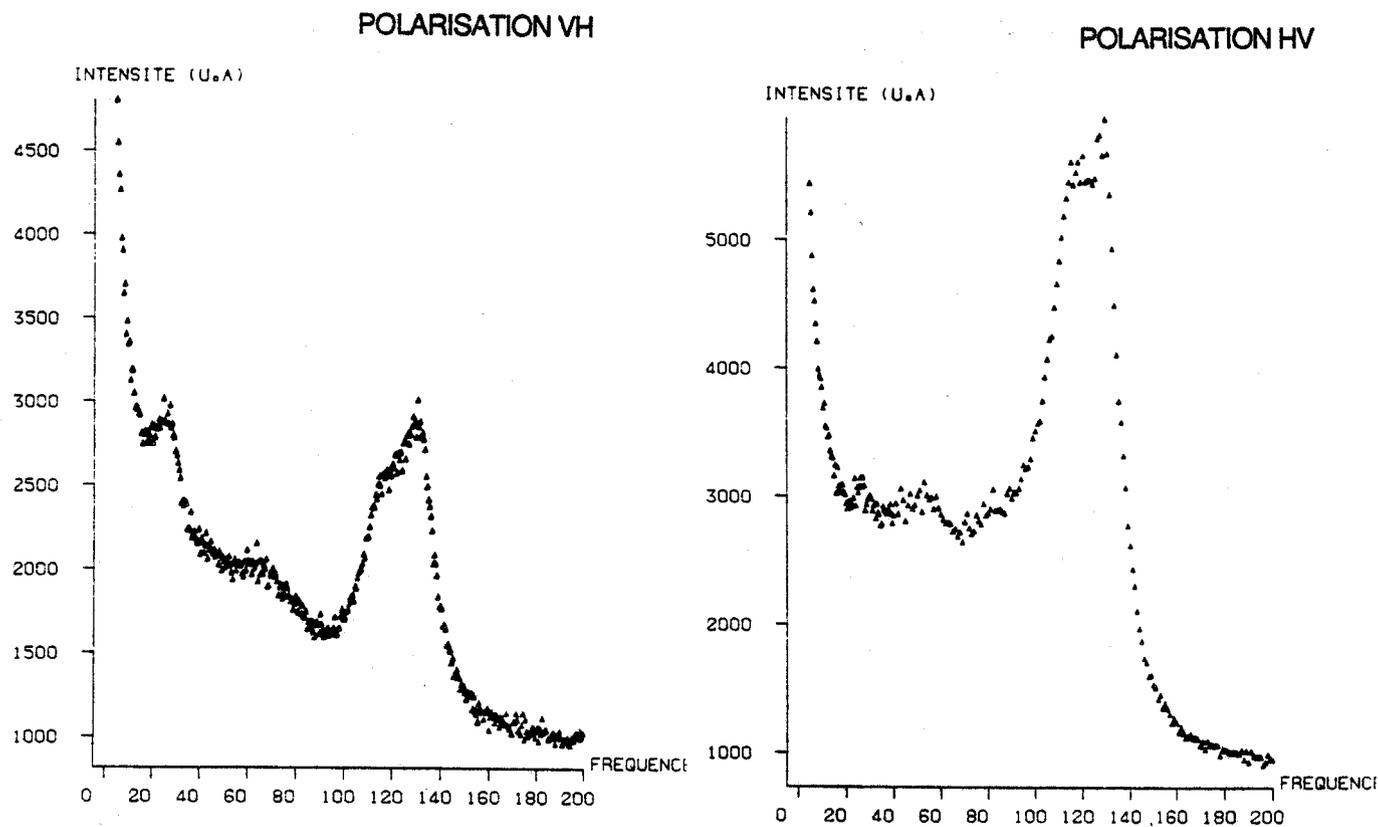


Figure 4
Morphologie des spectres HV et VH du TMATC Zn
dans l'intervalle 0-200 cm^{-1}



$Pd(I)$ représente un poids affecté à l'intensité. Il est égal à l'inverse de la racine carrée de l'intensité expérimentale. n_e et n_p représentent respectivement le nombre de points expérimentaux et le nombre de paramètres variables pour l'ajustement.

L'écart statique moyen :

$$n_{\sigma} = \frac{1}{n_e} \sum \frac{|I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}|}{\sqrt{I_{\text{exp}}}} \quad (\text{II.6})$$

La difficulté à ajuster un spectre dépend à la fois de la façon dont les différentes bandes sont résolues et de la qualité optique de l'échantillon. Dans le cas présent, les raies sont très larges et proches les unes des autres. Le profil réel de ces raies est donc fortement influencé par l'effet des ailes des raies voisines. Le programme d'affinement qui a été utilisé permet l'ajustement simultané de tous les paramètres afférant à chaque bande (intensités, fréquence, largeurs). La structure des spectres a rendu leur modélisation difficile et le résultat final sur chaque paramètre de chaque bande est issu d'un ajustement simultané avec les autres paramètres de cette bande ainsi qu'avec ceux des bandes voisines. Pour certaines des valeurs, les marges d'erreur sont malgré cela inévitablement importantes.

Quelque soit la température où l'exploration en pression ait été menée, l'ajustement des spectres a toujours été opéré de façon similaire pour la polarisation HV d'une part et pour la polarisation VH d'autre part.

Les différents points de mesures ont été reportés sur le diagramme de la figure 3.

II.5 - Isotherme 32° C

Cette isotherme a été explorée entre les pressions 1 bar et 1640 bars. Le tableau 3 résume les différentes phases attendues ainsi que les points de transitions selon les auteurs.

Phase	Paraélectrique	Incom. (II)	Incom. (VII)	Ferroélastique (V)
Groupe d'espace	P_{nma}			$P 2_{1/n} 1 1$
Vecteur de la modulation		$2/5 a^* [1+\delta]$	$2/5 a^* [1-\delta]$	$1/3 a^*$
Pressions [+] (bars)	1	700	1240	1780
[*] 1		1000	1300	1780

Tableau 2

Séquences de phases à $T = 29^\circ\text{C}$ dans TMATC-Zn
 [+] : mesure de C_p - [*] : mesure de la constante diélectrique

Les enregistrements effectués selon les deux polarisations HV et VH ont permis de détecter les différentes transitions prévues par les diagrammes. Dans le domaine des basses pressions, les évolutions de certains paramètres ont suggéré la présence d'une nouvelle phase. Sa mise en évidence est reportée après l'étude des transitions prévues par le diagramme de phase.

A - POLARISATION VH

A.1 - Evolution des profils des spectres avec la pression

Les profils des spectres enregistrés selon cette polarisation ne présentent pas de variations importantes lorsque la pression est accrue le long de l'isotherme 32°C. Nous allons reporter dans un premier temps l'évolution qualitative des spectres à partir de l'observation de leur profil (figure 5).

L'allure générale de ces spectres correspond à ce qui a été décrit au paragraphe II.4. Lorsque la valeur de pression augmente à partir de la pression atmosphérique, on peut noter quelques légères variations. Tout

d'abord dans le "pied" de la bande dont le sommet se situe vers 25 cm^{-1} apparaît vers 40 cm^{-1} un léger épaulement. Simultanément, la bande très large localisée autour de 70 cm^{-1} a tendance à s'extraire légèrement mieux. Ceci se confirme plus clairement à partir de 515 bars. Pour une pression de 840 bars l'épaulement à la base du mode localisé vers 25 cm^{-1} est toujours présent mais la bande large voisine voit sa résolution diminuer ; tendance qui s'affirme avec des valeurs de pressions croissantes. Pour $P = 1000$ bars, la contribution à l'épaulement est discernable à une fréquence de 30 cm^{-1} environ, au lieu de 40 cm^{-1} environ pour des pressions inférieures. Simultanément pour cette pression, l'intensité de la raie de diffusion quasiélastique augmente et prolonge l'accroissement de niveau remarquable pour la raie de diffusion quasiélastique, ainsi que pour l'ensemble du spectre enregistré entre 5 et 200 cm^{-1} , pour des pressions comprises entre 1 et 840 bars.

Entre 1000 et 1125 bars, l'intensité de l'ensemble du spectre chute de la moitié de sa valeur puis reste pratiquement constante pour les valeurs de pressions supérieures.

Dans l'intervalle de pression $[0, 1000 \text{ bars}]$, on assiste, simultanément aux variations qui viennent d'être rapportées, à une légère évolution du groupe des deux bandes situées vers 116 cm^{-1} et 130 cm^{-1} . L'épaulement qui figure le mode de plus basse fréquence du groupe de ces deux raies s'estompe à mesure que la pression augmente, cette tendance semble s'inverser légèrement entre 840 et 1000 bars puis de nouveau entre 1125 et 1165 bars se produit une disparition de l'épaulement. On ne distingue alors plus qu'une seule bande dans l'intervalle de fréquences $[100 \text{ cm}^{-1}, 200 \text{ cm}^{-1}]$.

Pour les valeurs de pressions supérieures, on note pour une pression de 1380 bars un léger élargissement de la bande située vers 25 cm^{-1} ainsi qu'une modification du profil de la bande large située vers 70 cm^{-1} . De même l'épaulement à 116 cm^{-1} réapparaît. Lorsque la pression augmente, on assiste à une diminution de l'importance de la raie large située vers 70 cm^{-1} . Pour une pression égale à 1500 bars, la largeur du mode à 25 cm^{-1} a augmenté puis semble avoir diminué pour $P = 1645$ bars. On ne distingue plus qu'une seule bande disymétrique dans la zone spectrale $[100, 200 \text{ cm}^{-1}]$ pour les pressions, au-delà de 1380 bars.

Cette étude de la variation de profil des spectres de polarisation VH en fonction de la pression met en évidence deux zones de pression où ces spectres semblent indiquer la présence d'une transformation. La première

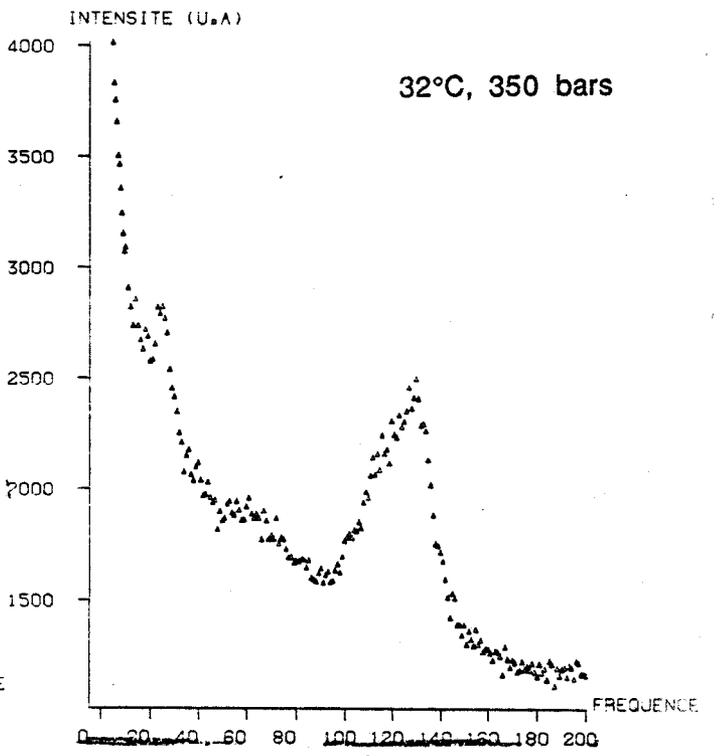
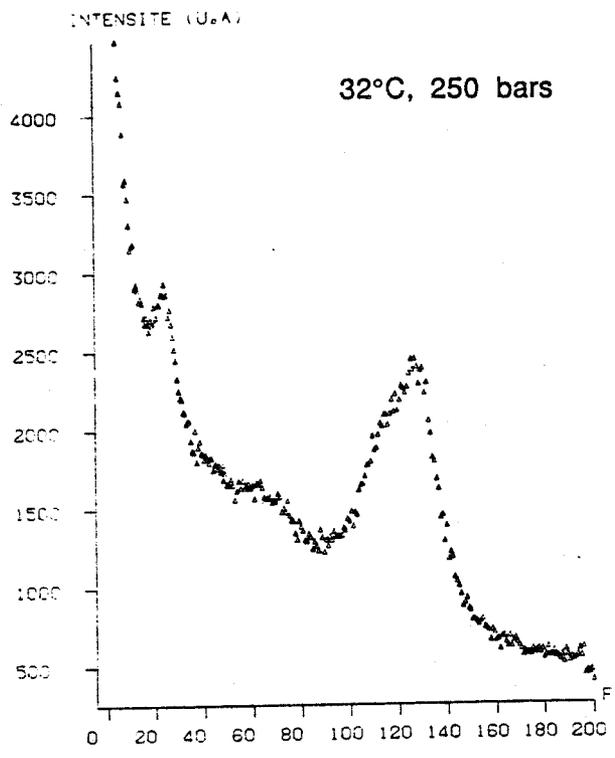
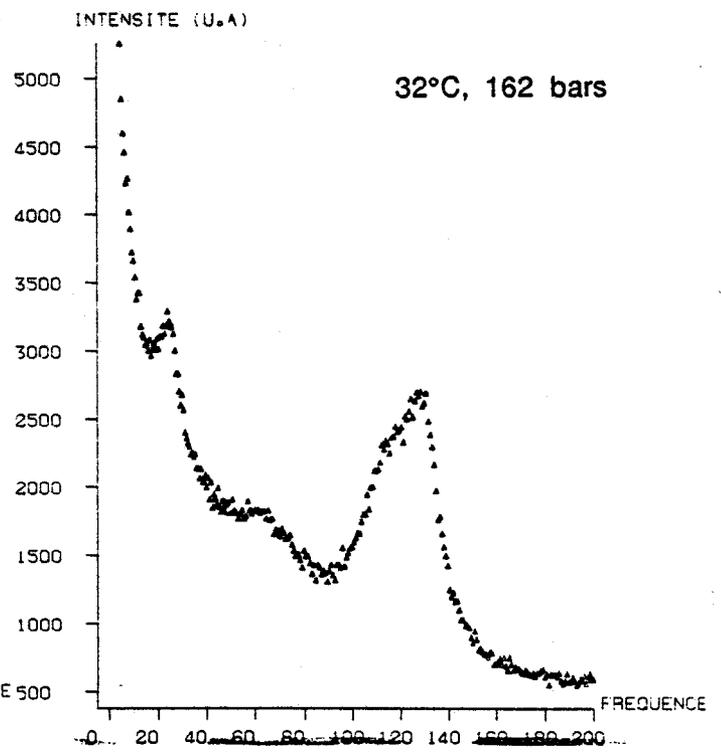
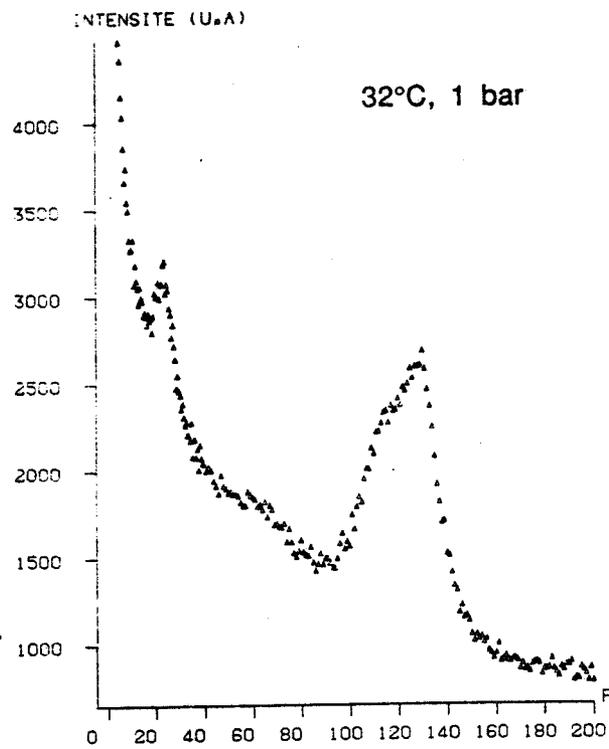


Figure 5
Evolution des spectres de polarisation VH,
enregistrés à T = 32°C, en fonction de la pression



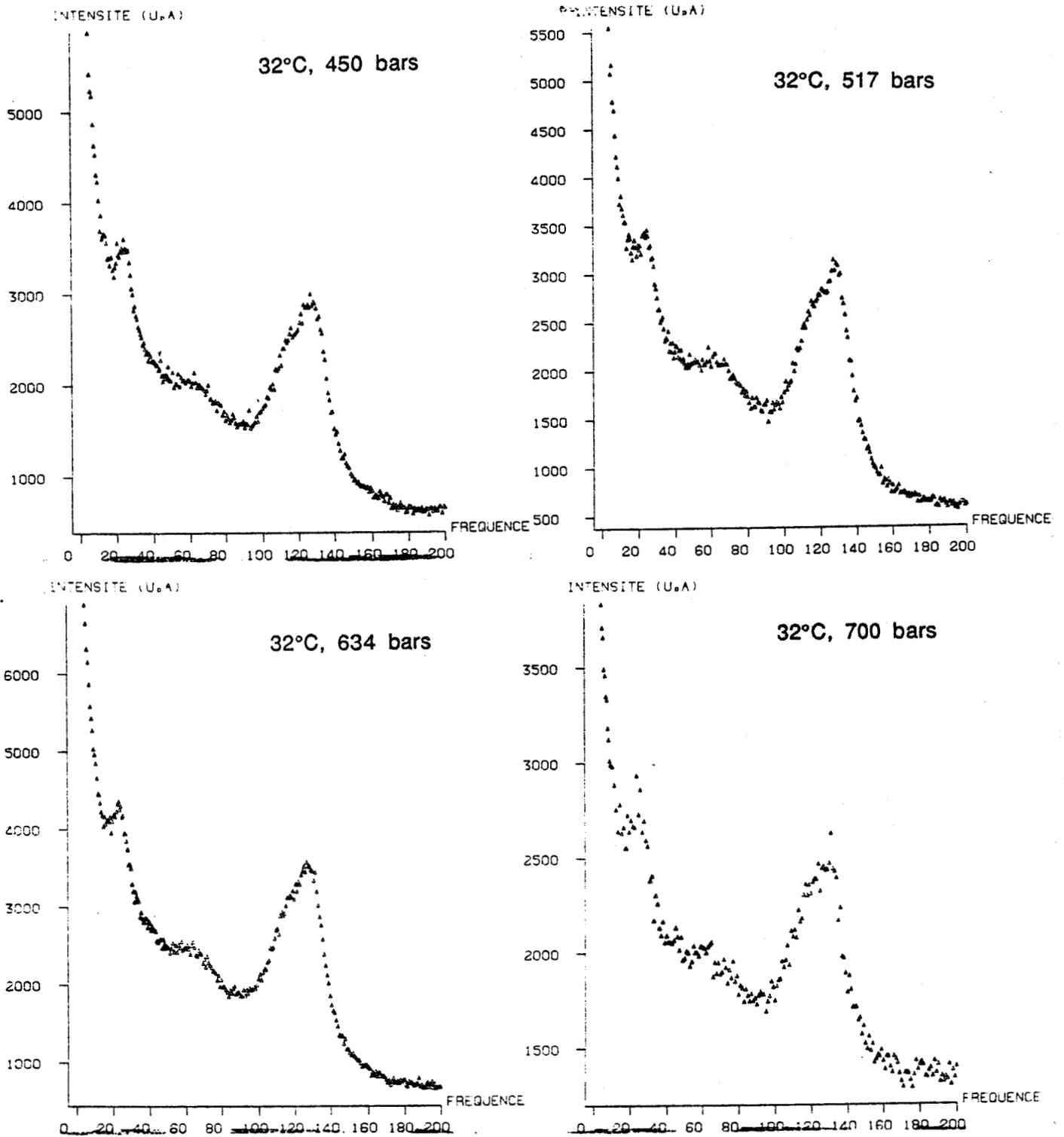


Figure 5
Evolution des spectres de polarisation VH,
enregistrés à T = 32°C, en fonction de la pression

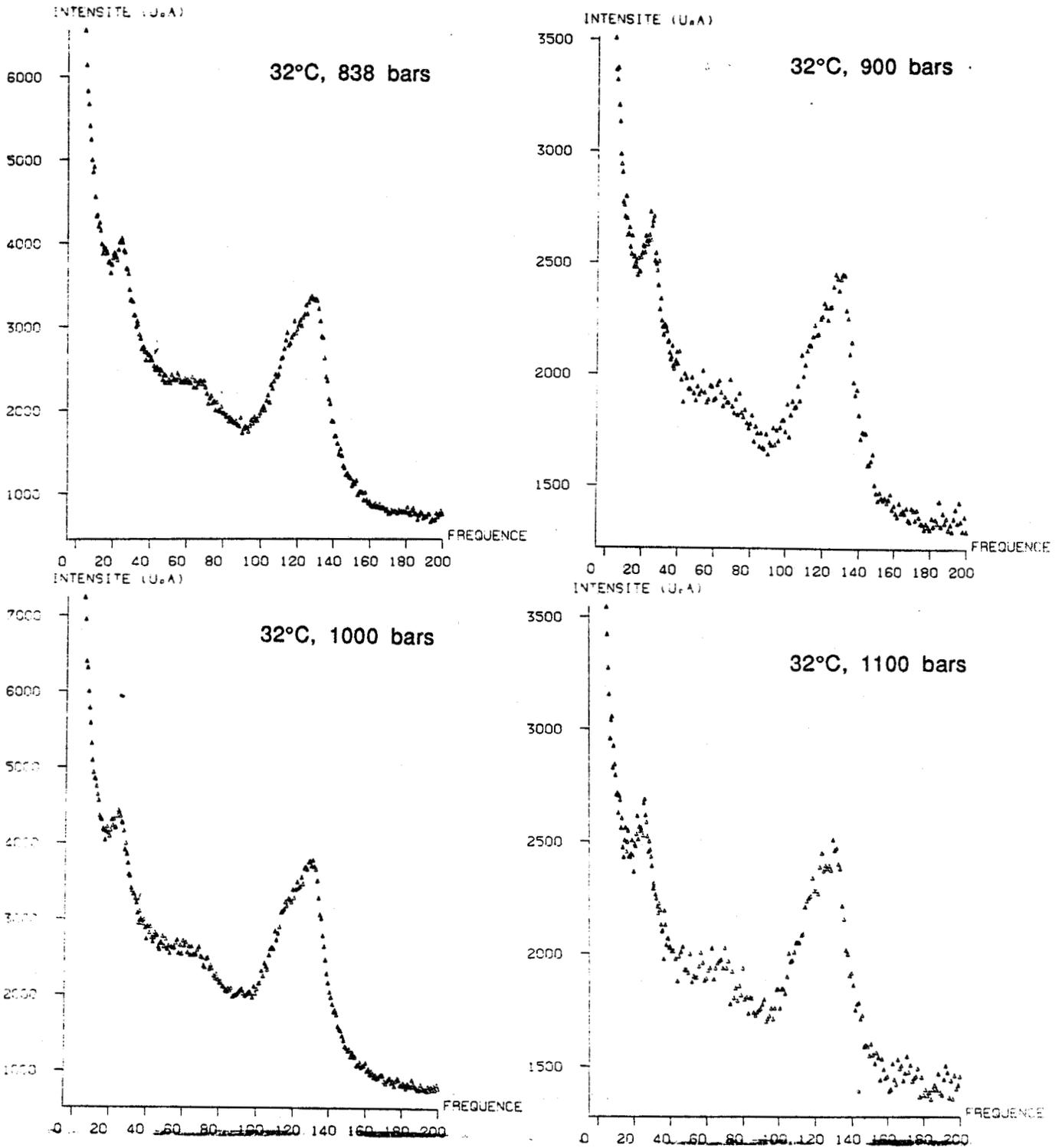


Figure 5
Evolution des spectres de polarisation VH,
enregistrés à T = 32°C, en fonction de la pression



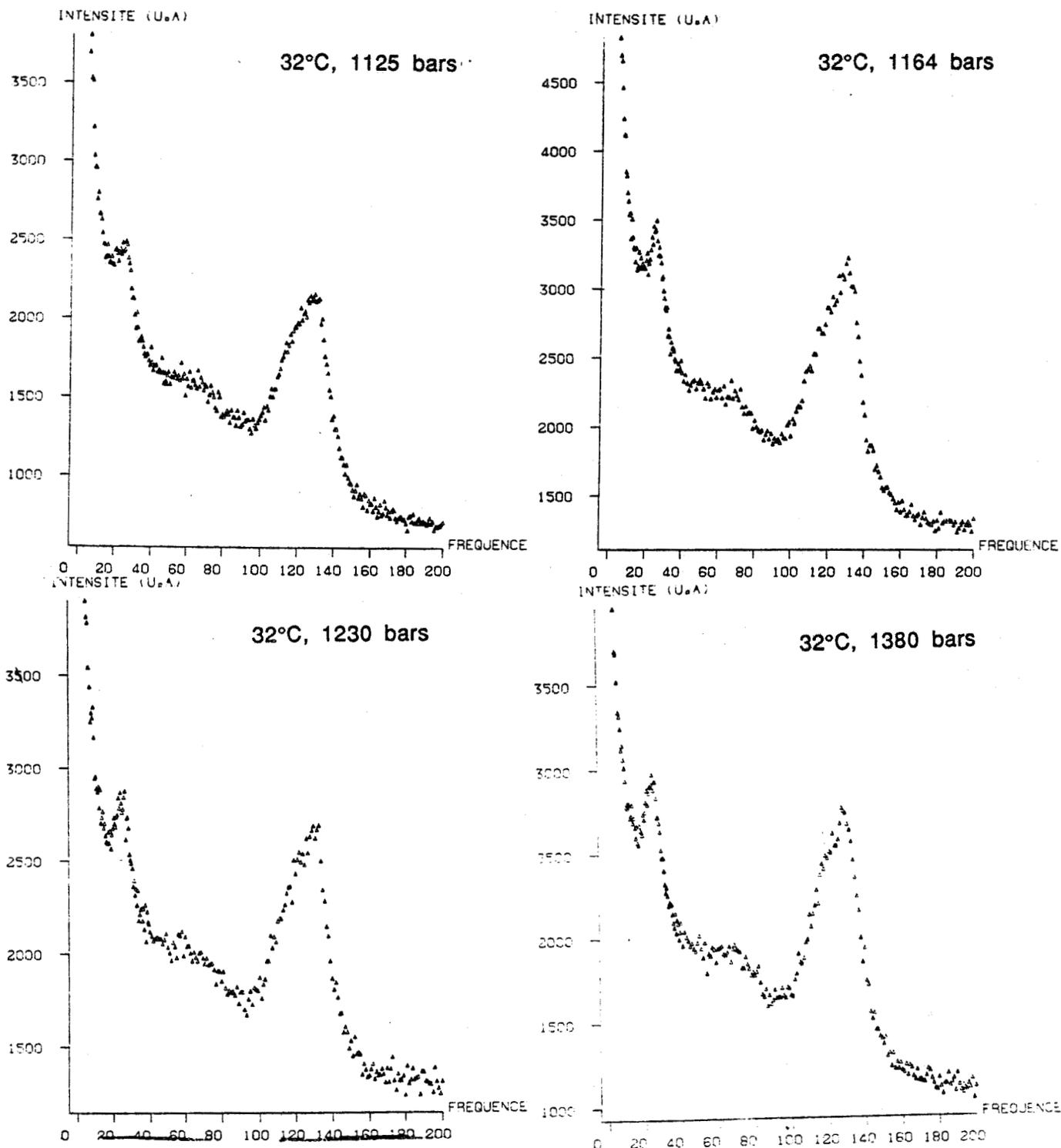


Figure 5
Evolution des spectres de polarisation VH,
enregistrés à T = 32°C, en fonction de la pression

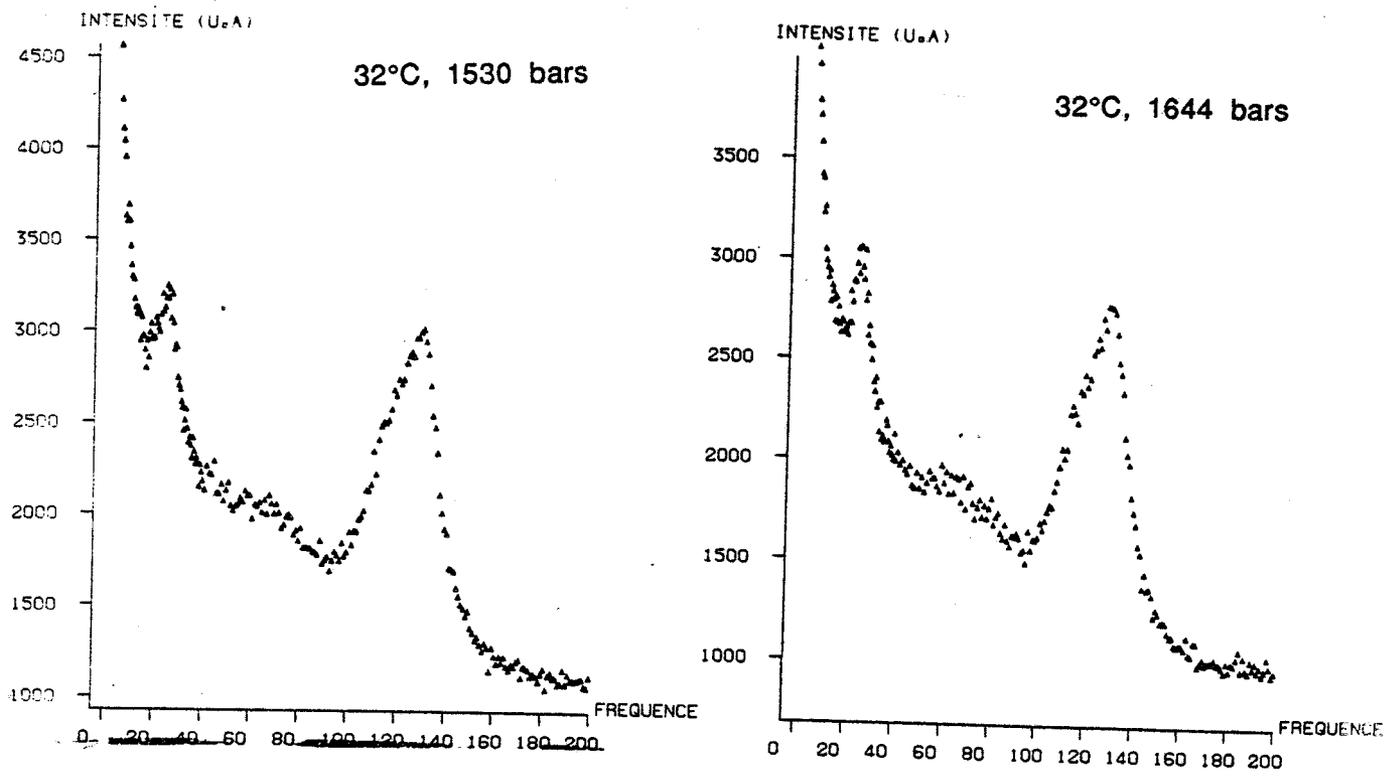


Figure 5
Evolution des spectres de polarisation VH,
enregistrés à T = 32°C, en fonction de la pression



de ces zones se situe autour de 1000 bars, elle correspond à la zone de transition relevée par la mesure de la constante diélectrique [7] et qui apparaît sur le diagramme de la figure 1.

La seconde zone de pression entre 1230 et 1380 bars coïncide avec ce qui a été établi aussi par mesure de la constante diélectrique.

Afin de tirer des informations plus quantitatives sur la façon dont évoluaient les différents paramètres ainsi que pour localiser de façon plus précise les différentes transitions, nous avons étudié les variations des paramètres (fréquence, intensité ou largeur) obtenues par ajustement.

A.2 - Localisation des transitions par l'étude quantitative de l'évolution des différents modes

Le programme d'ajustement nous a permis de modéliser toutes les bandes du spectre avec une plus ou moins bonne précision, ainsi les résultats issus de la bande très large vers 70 cm^{-1} sont affectés par des marges d'erreurs importantes et ne nous permettent pas de retracer une évolution correcte pour les différents paramètres de cette bande.

L'épaulement situé dans le pied de la bande à 25 cm^{-1} n'a pu être modélisé à cause du manque d'information et de sa faible intensité. Sa contribution est répartie de ce fait entre la Lorentzienne centrale, le mode à 25 cm^{-1} et la bande large à 70 cm^{-1} .

Parmi les modes les mieux définis, c'est le mode localisé vers 25 cm^{-1} qui présente les variations les plus significatives mettant en évidence deux zones de pression par des changements d'évolution.

Etude du mode à 25 cm^{-1}

Lorsque la pression augmente à partir de 1 bar, la valeur de la fréquence de ce mode croît légèrement (figure 6). Cette croissance se poursuit jusque 840 bars.

A partir d'une valeur de pression égale à 1000 bars, on observe une légère décroissance de la valeur de fréquence, jusque environ 1230 bars.

Entre les deux intervalles de pression [1840 bars] et [1000, 1230 bars], se trouve le point enregistré à 900 bars qui ne prolonge aucune des deux évolutions décrites pour les deux intervalles.

A partir des valeurs de fréquences obtenues dans les deux intervalles, nous avons essayé de retracer une évolution moyenne de part et d'autre du point $P = 900$ bars. Le meilleur ajustement a pu être opéré à l'aide de deux droites avec un coefficient de corrélation entre les points proches de l'unité. L'intersection de ces deux droites donne un point dont les coordonnées sont $P = 900$ bars et $\omega = 28.5 \text{ cm}^{-1}$. Ce point correspond à celui qui a été trouvé comme "sortant" de l'évolution de l'une ou l'autre des deux caractéristiques. Nous avons essayé de faire l'ajustement de ce point plusieurs fois en conduisant l'affinement de façon différente le résultat a toujours été identique. La qualité d'enregistrement du spectre effectué à 900 bars n'est pas moins bonne que celle de ses homologues qui fournissent des résultats s'inscrivant bien dans l'allure des évolutions relevées par ailleurs. Par conséquent, l'obtention de ce point semble ne pas pouvoir être attribuée à une fluctuation sur la statistique. Pour la même valeur de pression, le même type de comportement est noté dans l'évolution de largeur de ce mode :

La largeur du mode à 25 cm^{-1} , dont l'évolution en fonction de la pression a été reportée conjointement à celle de la fréquence sur la figure 6 présente entre 1 et 1230 bars un comportement général similaire à celui noté pour la fréquence : une croissance entre 1 et 840 bars suivie d'une diminution de valeur entre 1000 et 1230 bars avec à 900 bars un point qui se détache de l'évolution générale.

Le comportement en fréquence relevé entre 1 et 840 bars correspond à l'effet attendu de l'application d'une pression hydrostatique : l'augmentation de la valeur de la pression tend à comprimer le réseau cristallin et à augmenter les constantes de forces intermoléculaires si on considère un modèle simple d'oscillateur de masse M , la fréquence est fournie par la relation $\omega = [k/M]^{1/2}$, k représentant la constante de force, ce modèle grossier montre qu'un accroissement de k provoque une augmentation de fréquence.

Par contre, la diminution légère de fréquence observée entre 1000 et 1230 bars est inattendue. L'hypothèse que ce mode présente une tendance à s'amollir est contre-carée par l'évolution de largeur dans cet intervalle de pression. Généralement, un mode mou est caractérisé par une diminution de fréquence au voisinage de la transition selon une loi du type $\omega = [P - P_0]^\beta$ ainsi que par un accroissement de sa largeur sous l'effet de phénomènes

secondaires tels que la recombinaison avec d'autres modes. Ici on note au contraire une diminution prononcée de la largeur.

Considérant cette diminution de largeur, une seconde hypothèse pourrait être que l'on a à faire à un comportement de type relaxationnel, la décroissance de largeur correspondrait à un temps de résidence de plus en plus important. Ceci peut être envisageable puisque cet intervalle de pression correspondrait suivant le diagramme de phase à la phase incommensurable où le phénomène incommensurable est justement dû à un désordre des tétraèdres de $ZnCl_4$ autour d'un axe situé dans le plan (a,c) [9]. Notons que la théorie des groupes indique que les librations de type B_{3g} , visibles ici en polarisation VH dans la phase paraélectrique s'effectuent autour d'axes situés dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour ce qui concerne les tétraèdres de $ZnCl_4$.

Toutefois, aucune variation de la largeur de la composante de la raie de diffusion quasiélastique (figure 7) ne permet, dans cette polarisation, de mettre en évidence une diminution des réorientations.

Une autre explication plausible du comportement en fréquence et en largeur, en fonction de la pression pour ce mode, pourrait être liée au fait que la bande qui apparaît ici est en fait l'enveloppe de plusieurs modes. Cette dernière hypothèse pourrait expliquer notamment le comportement pour le point $P = 900$ bars. Les évolutions de largeur, fréquence ou intensité de ces modes donneraient alors un comportement global qui est celui noté entre 1 et 840 bars d'une part et 1000 et 1230 bars d'autre part. Le point à 900 bars pourrait correspondre à une configuration particulière, alors accidentelle de ces modes. On peut noter que la décroissance de largeur intervenant à partir de 1000 bars coïncide avec la diminution de l'importance de l'épaule situé dans le pied de la raie à 25 cm^{-1} , dont l'existence a été reportée au paragraphe II.4.

La seconde zone de pression où est soupçonnée la transition est située entre 1230 et 1380 bars. Dans cet intervalle de pression, la largeur du mode à 25 cm^{-1} voit sa valeur (figure 6) augmenter pour décroître pour des valeurs de pression supérieures. On note ici encore un comportement similaire entre l'évolution en fréquence et en largeur de ce mode puisque entre 1230 et 1380 bars se produit, après la décroissance relevée entre 1000 et 1230 bars, une augmentation de la valeur de la fréquence suivie d'une décroissance pour des pressions supérieures.

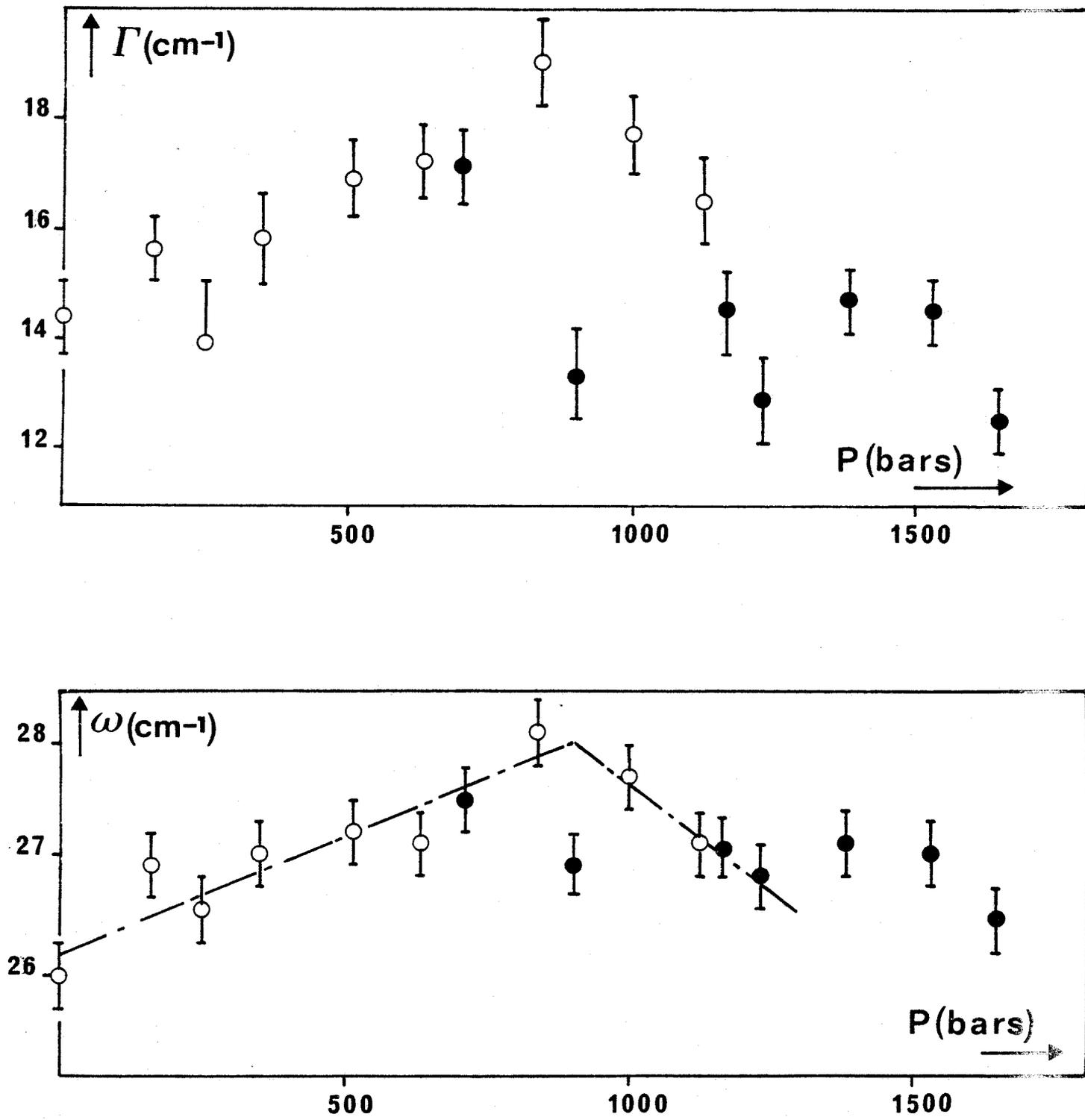


Figure 6
Evolution de fréquence (ω) et de largeur (Γ)
en fonction de la pression, du mode à 27 cm^{-1} (VH) enregistré à 32°C

A.3 - Evolution des autres modes relevés dans l'intervalle [0,200 cm⁻¹]

Dans l'intervalle spectral étudié, les autres modes dont on a pu rendre compte de façon satisfaisante, sont les deux modes de bending localisés vers 116 et 130 cm⁻¹. Leurs évolutions de fréquences et de largeurs reportées sur les figures 8, 9 n'apportent pas de précision supplémentaire quant aux points de transition localisés à l'aide du mode à 25 cm⁻¹. Toutefois, l'allure de la variation de ces différents paramètres montre un changement d'évolution dans une zone de pression située autour de 1000 bars.

Le mode situé autour de 130 cm⁻¹ met cependant en évidence deux anomalies :

Entre 160 et 250 bars, la largeur ainsi que la fréquence de ce mode présentent chacune un saut de leur valeur matérialisant une rupture d'évolution à cet endroit. Cette zone de pression ne correspond à aucune transition connue qui soit répertoriée sur le diagramme de phase. Nous verrons que pour les spectres enregistrés en polarisation HV, certaines anomalies apparaissent dans cette zone de pression.

La chute de fréquence observée entre 1530 et 1645 bars pour ces deux modes de bending tendrait à prouver que la transition répertoriée sur le diagramme de phase effectué par mesure de la constante diélectrique pour une pression comprise entre 1670 et 1850 bars a lieu en fait pour une pression inférieure à 1645 bars.

Une variation substantielle d'intensité du spectre ayant été observée entre 1000 et 1125 bars, sur un même cristal, nous avons étudié les variations des intensités renormées des différents modes. La renormalisation a été opérée par rapport à une raie interne de très forte intensité située à 757 cm⁻¹ et correspondant à un mouvement de vibration C-N des tétraèdres de TMA [8]. Ces évolutions n'apportant pas de renseignement supplémentaire, n'ont pas été reportées ici. Par contre, les deux raies de bending semblent évoluer l'une par rapport à l'autre, puisqu'on distingue de façon plus ou moins prononcée l'épaulement dû au mode localisé vers 116 cm⁻¹, nous nous sommes intéressés à la variation d'intensité relative pour ces deux modes.

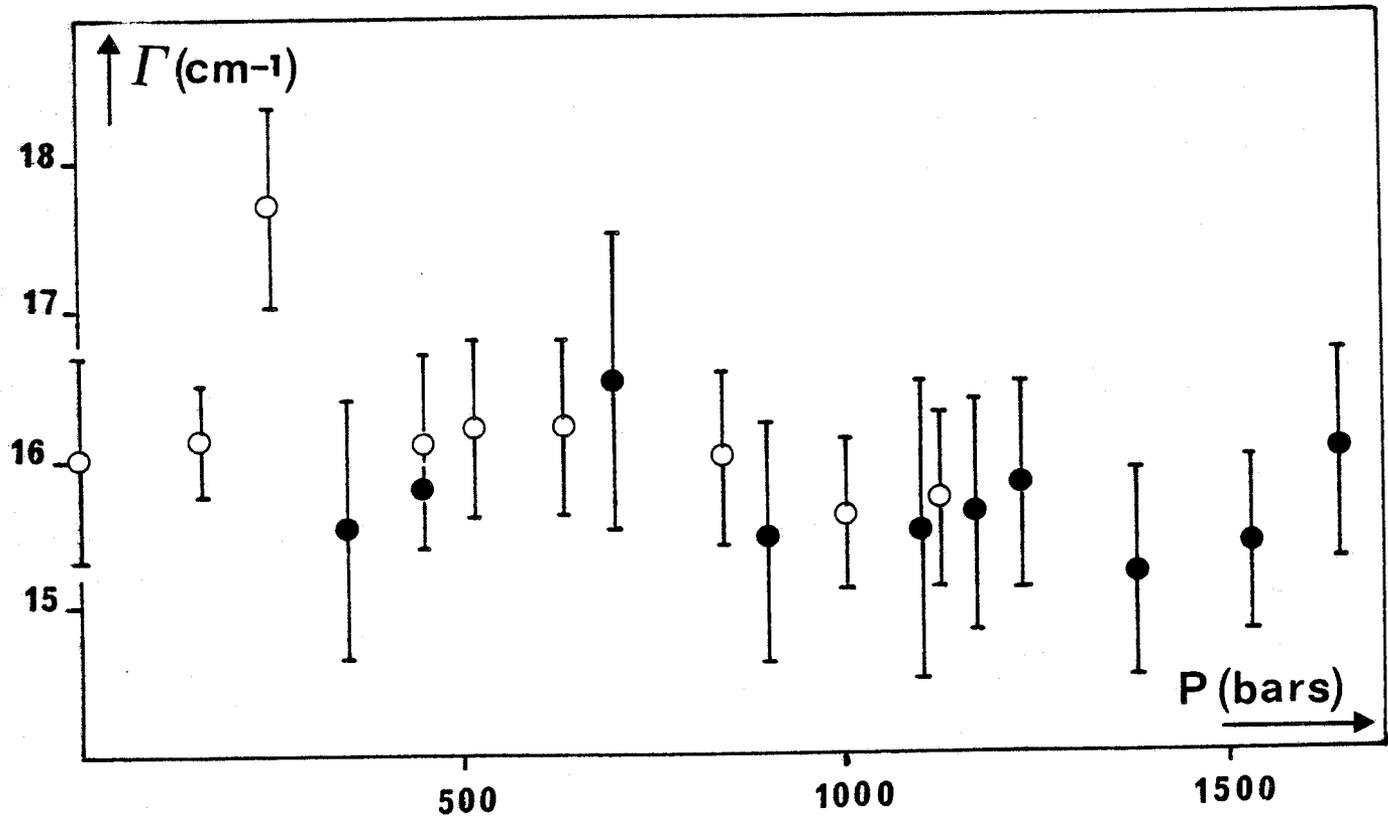


Figure 7
T = 32°C . Polarisation VH
Largeur de la Lorentzienne centrale



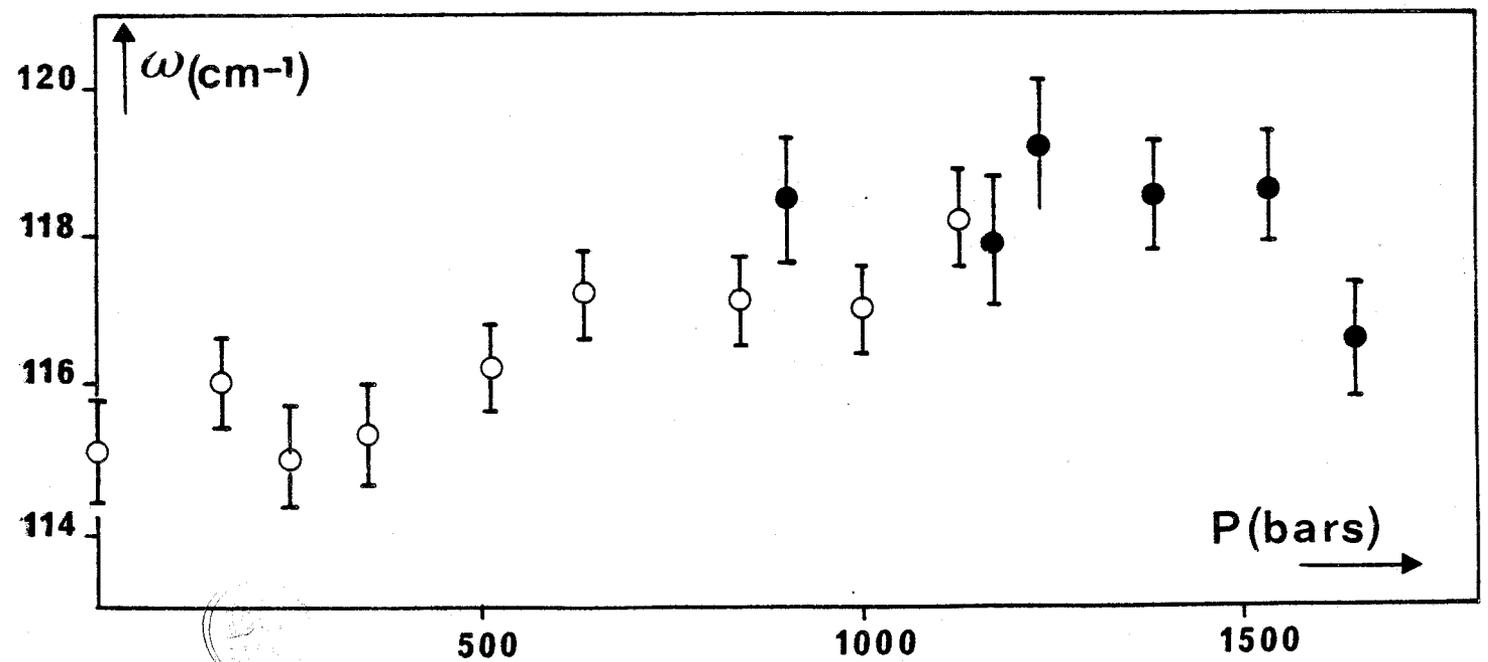
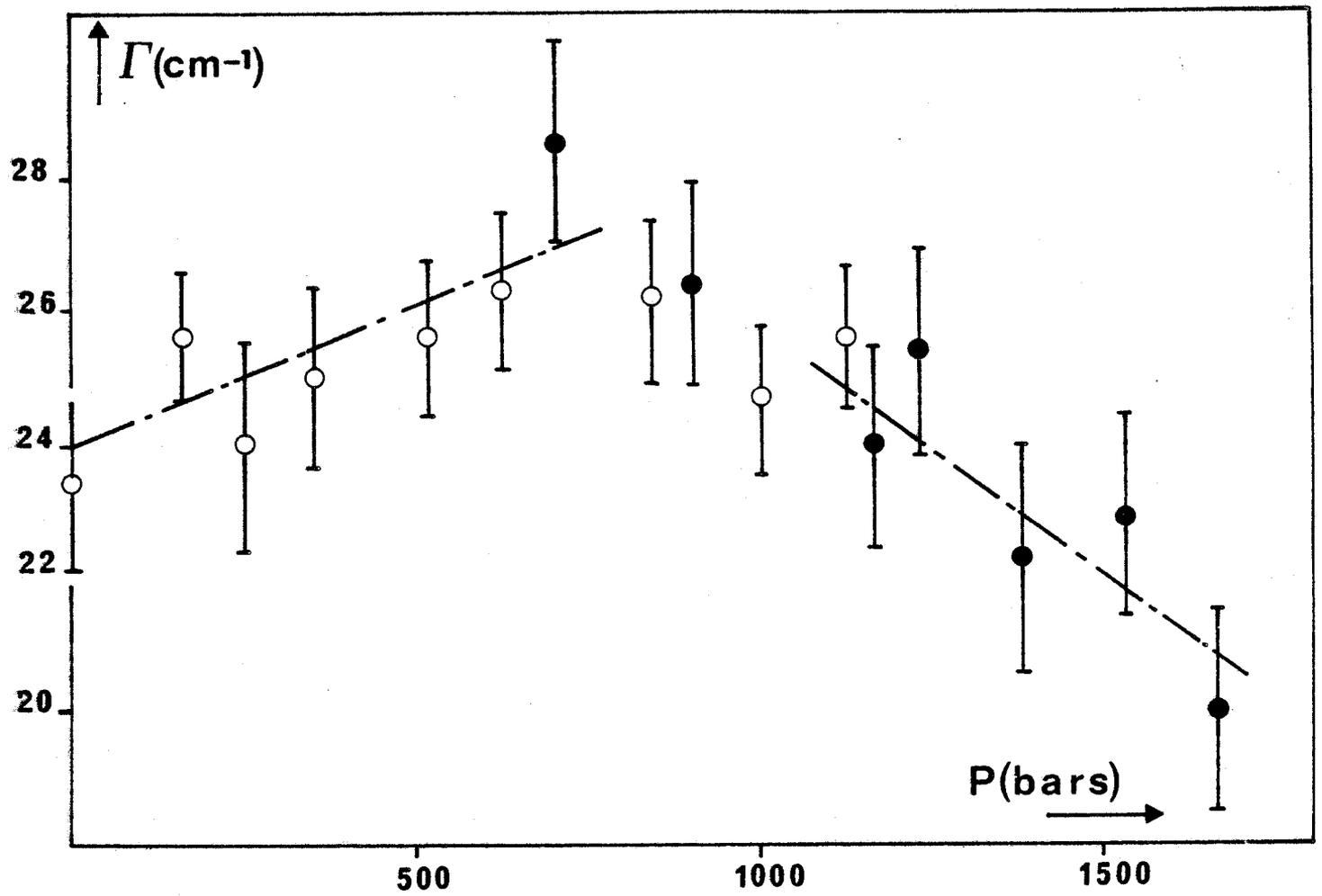


Figure 8

Evolution de fréquence (ω) et de largeur (Γ) du mode de bending à 116 cm^{-1} enregistré à 32°C (VH) en fonction de la pression

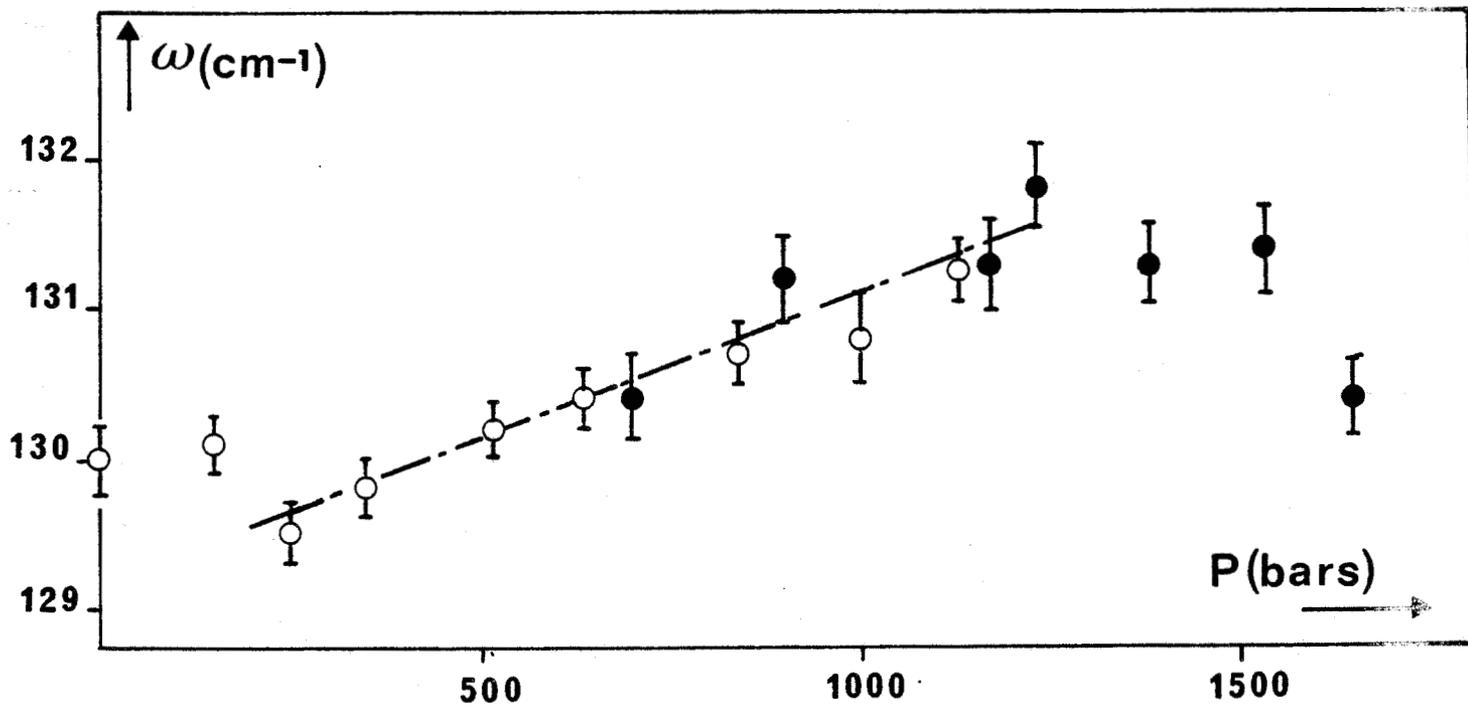
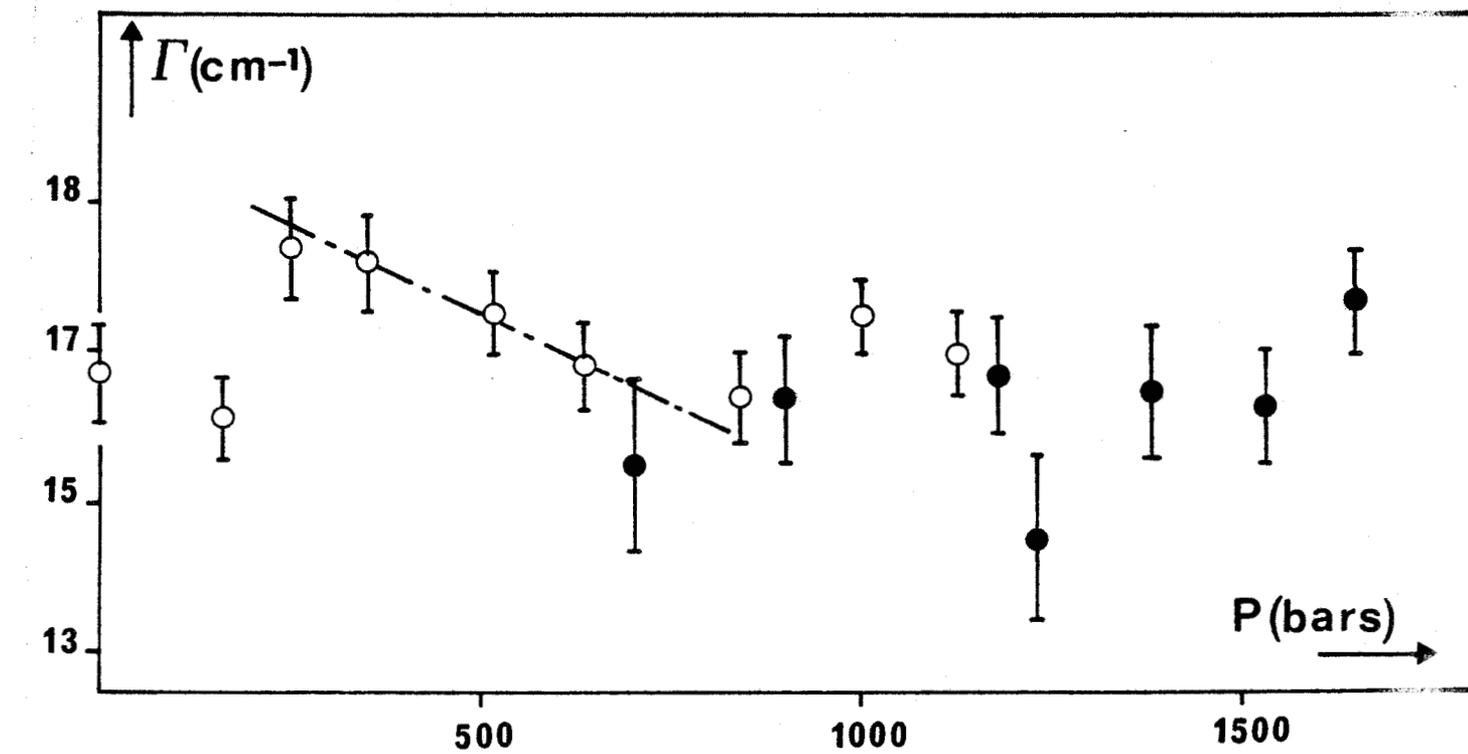


Figure 9

Evolution de fréquence (ω) et de largeur (Γ) du mode à 130 cm^{-1}



Sur la figure 10 est reporté le rapport $[I_{130} / I_{116}]$ en fonction de la pression. Cette variation ne permet pas de localiser exactement la transition entre les phases com-mensurables (P_{nma}) et incommensurable (Π) mais met seulement en évidence un changement d'évolution dans une zone de pression comprise autour de 1000 bars. En outre, l'anomalie repérée sur les évolutions de largeur et de fréquence du mode à 130 cm^{-1} se retrouve ici pour les mêmes valeurs de pression.

Pour ce qui concerne les spectres enregistrés en polarisation VH, les anomalies relevées dans les évolutions des paramètres les plus significatifs (largeur et fréquence du mode à 26 cm^{-1}) coïncident avec les zones de changements notées à partir des modifications de profil du spectre enregistré entre 0 et 200 cm^{-1} .

Nous allons à présent reporter la contribution amenée par les évolutions des différentes bandes apparaissant dans les spectres enregistrés en polarisation HV.

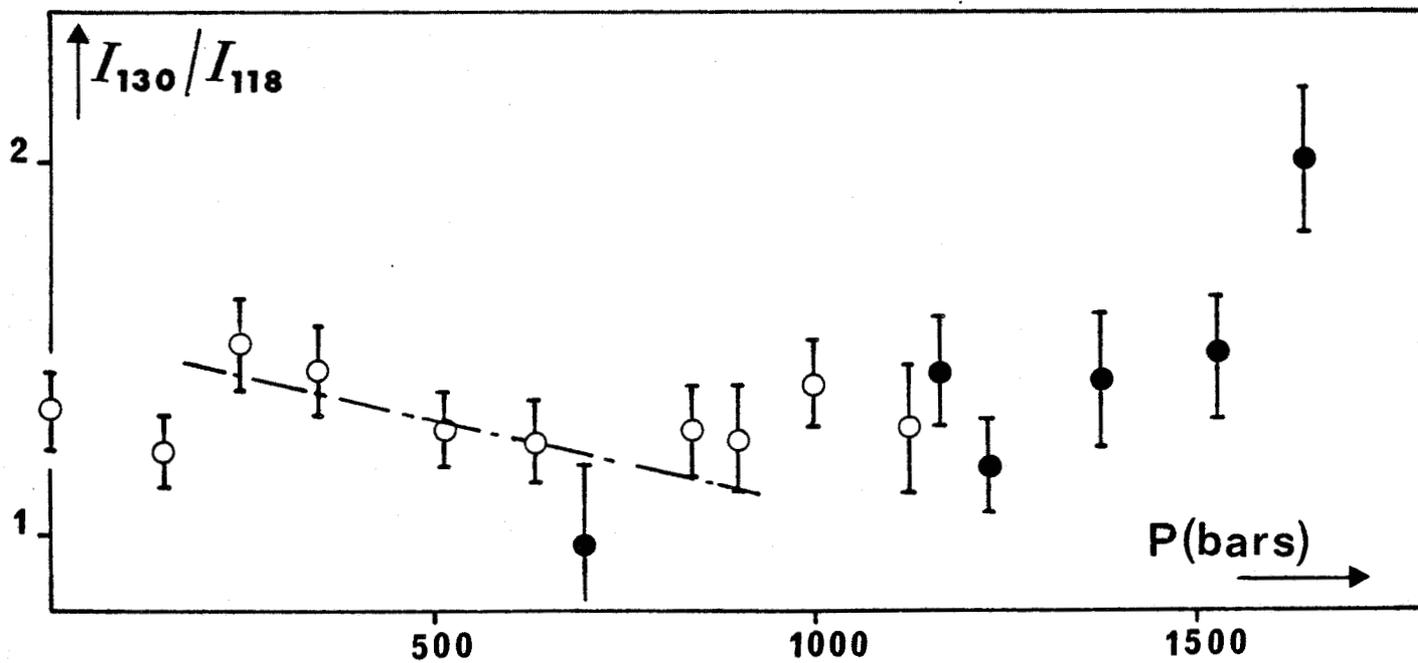


Figure 10
Evolution du rapport des intensités des modes de bending
à 116 et 130 cm^{-1} en fonction de P



B - POLARISATION HV

B.1 - Evolution des profils des spectres avec la pression

L'effet de la pression sur les spectres enregistrés selon la polarisation HV se manifeste de façon beaucoup plus sensible que ce qui a pu être observé pour les spectres VH.

Comme pour les spectres VH, on note la présence d'une raie externe localisée vers 25 cm^{-1} . Cependant, cette bande est d'intensité beaucoup moins importante que celle de son homologue VH. L'évolution de ce mode est très sensible à la pression comme on peut le constater sur la figure 11. Pour les pressions 1 et 160 bars, cette bande est bien extraite de la raie de diffusion quasiélastique. Pour des valeurs de pression supérieures, elle semble s'amortir et se fond dans l'aile de la raie quasiélastique. Elle n'est pratiquement plus discernable pour une pression de 1000 bars puis réapparaît à 1310 bars.

La raie très large dont le sommet est localisé autour de 55 cm^{-1} varie fortement dans le domaine des basses pressions. Pour une pression de 1 bar, on distingue deux sommets dans la structure de cette bande qui se confondent à mesure que la pression augmente. La structure de cette bande change fortement pour une pression de 1310 bars puis reprend pour des pressions supérieures le même type de profil qu'elle possédait pour les pressions inférieures à 1310 bars.

Ces spectres montrent la présence plus ou moins marquée selon la valeur de la pression d'une bande large localisée vers 90 cm^{-1} . Pour la pression $P = \text{1310}$ bars, cette bande intervient de façon importante dans la variation de profil du spectre. Pour des pressions supérieures, son importance diminue. La largeur de cette bande incite à penser qu'elle est l'enveloppe de plusieurs modes dont les fréquences sont trop proches les unes des autres pour être résolues individuellement.

Les modes internes de bending apparaissant dans l'intervalle de fréquence étudié, vers 115 et 130 cm^{-1} sont mieux séparés que leurs homologues repérés en polarisation VH, ici les deux sommets se distinguent aisément. Ces deux modes sont néanmoins très peu séparés. L'évolution la plus marquée réside en la variation de séparation des fréquences de ces deux

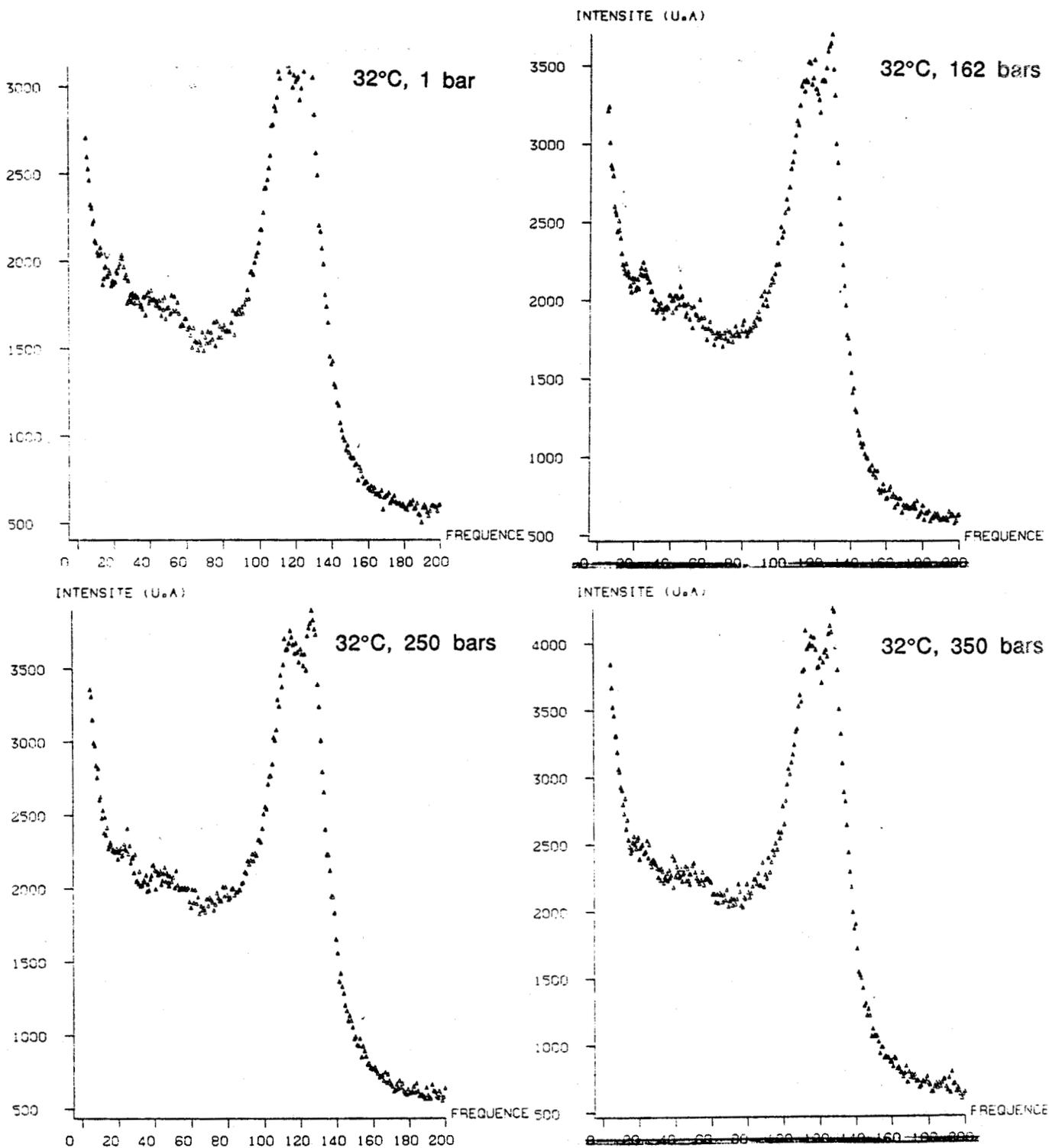


Figure 11
Evolution des spectres enregistrés à 32°C
en polarisation HV, en fonction de la pression



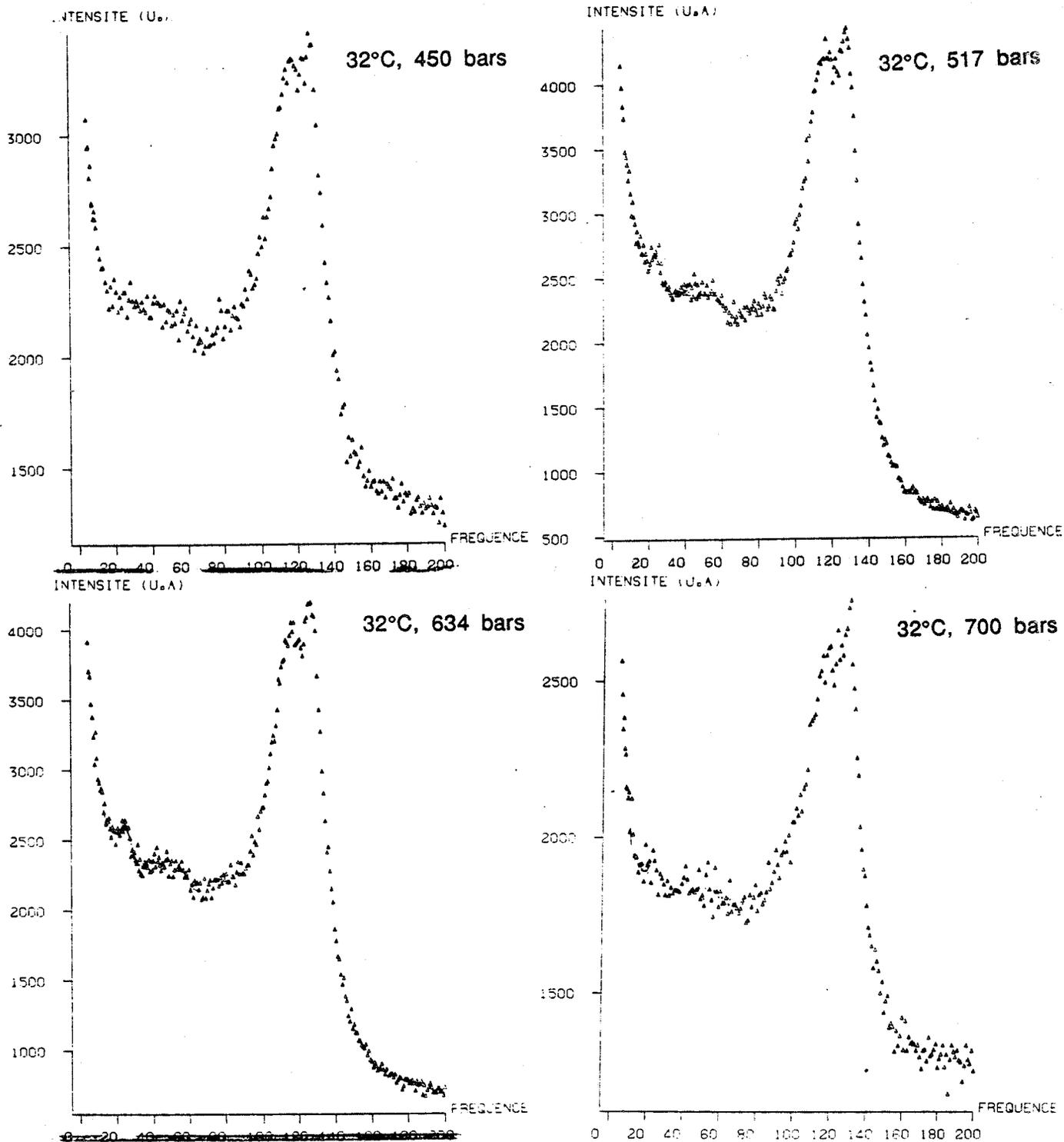


Figure 11
Evolution des spectres enregistrés à 32°C
en polarisation HV, en fonction de la pression

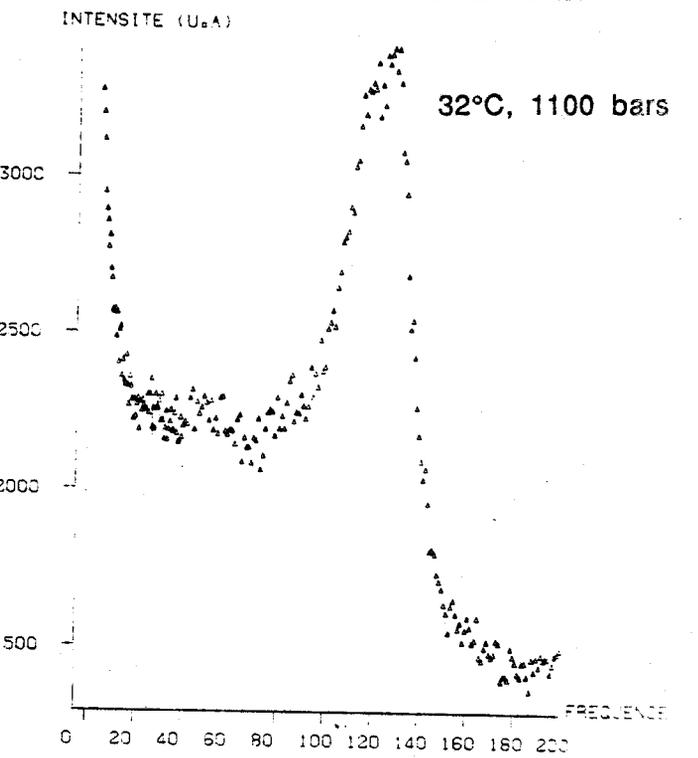
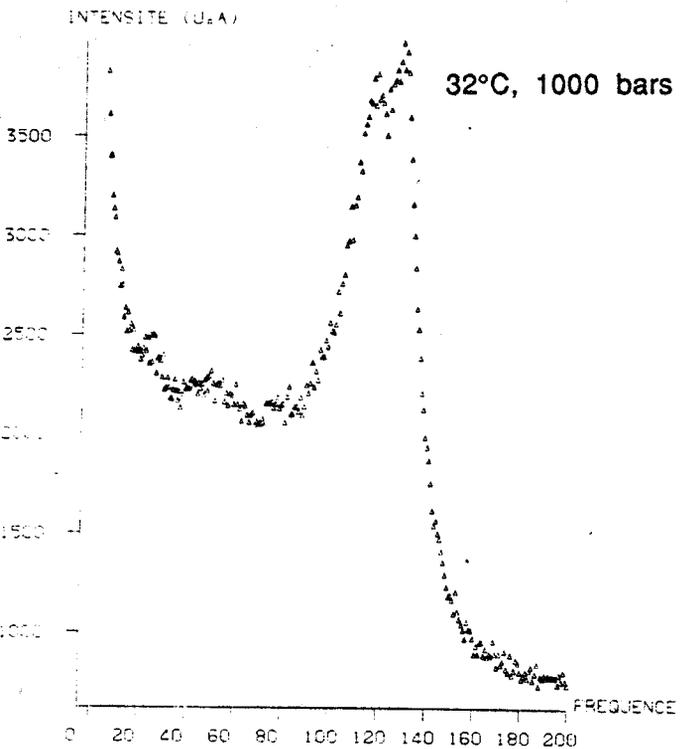
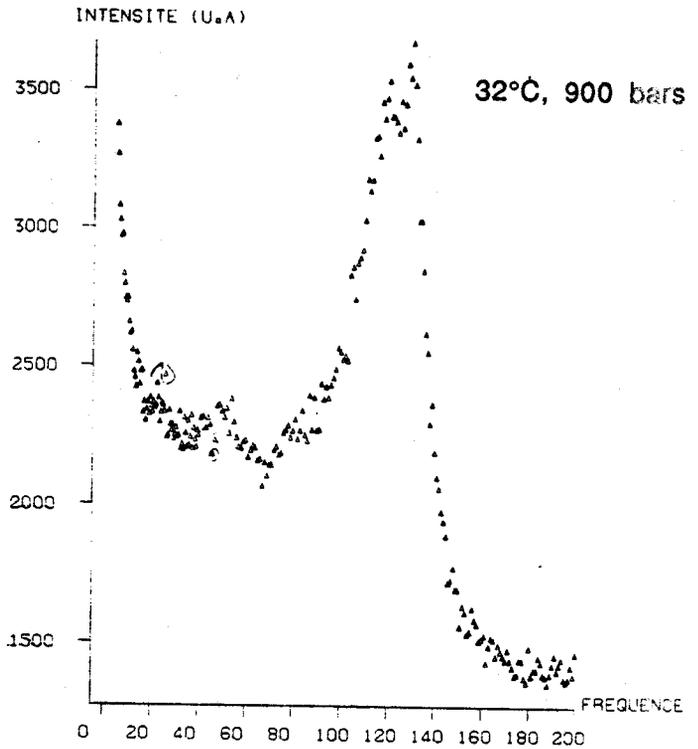
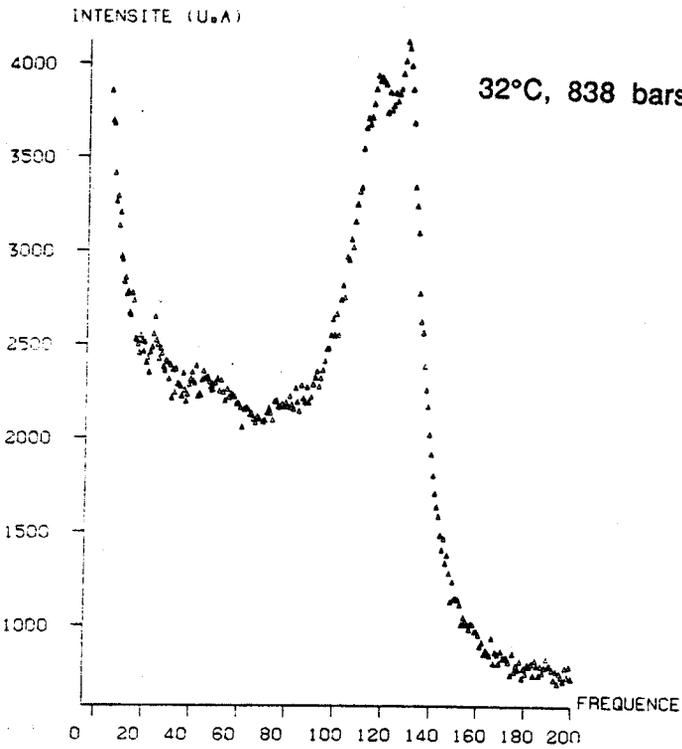


Figure 11
Evolution des spectres enregistrés à 32°C
en polarisation HV, en fonction de la pression



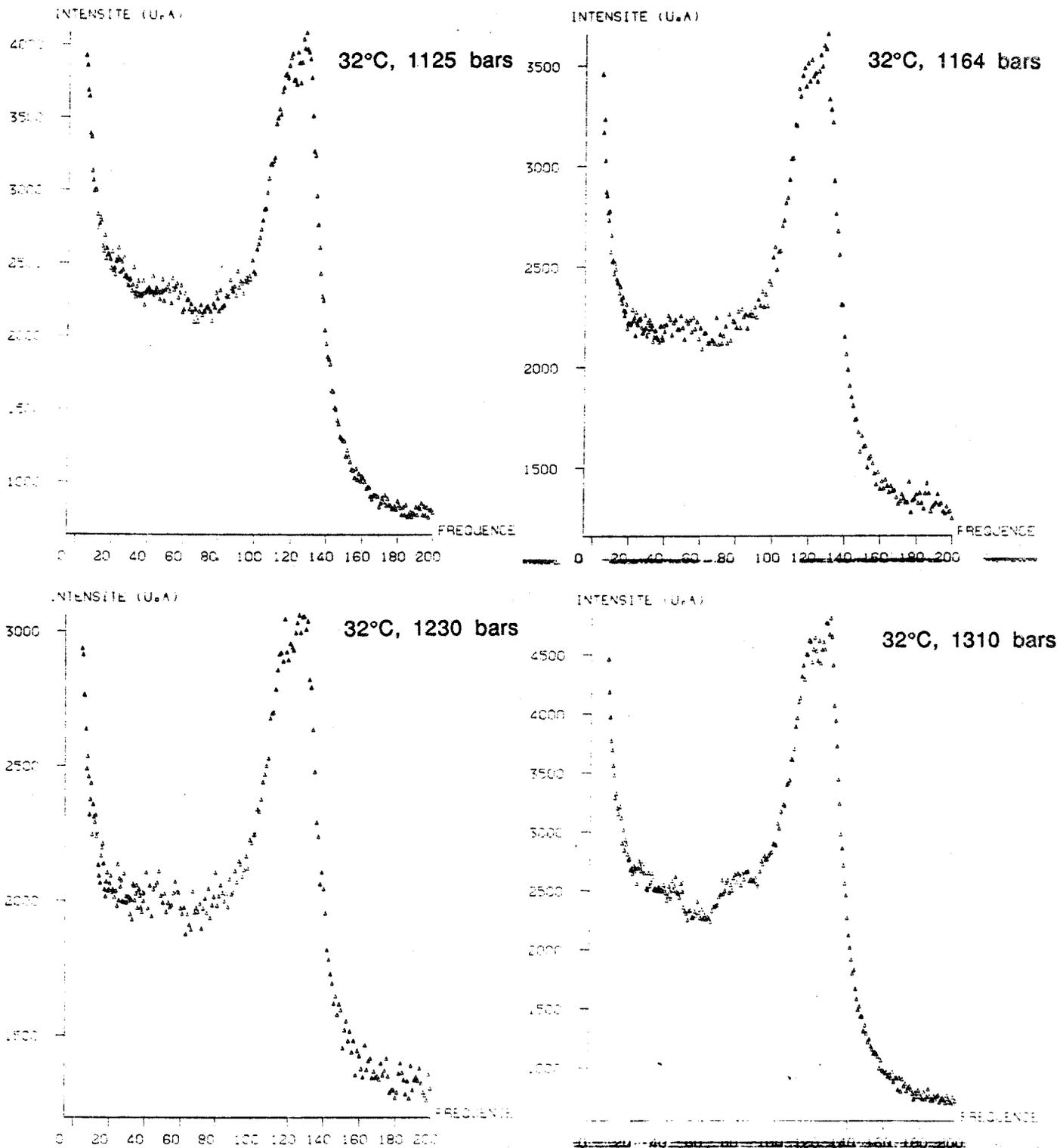


Figure 11
Evolution des spectres enregistrés à 32°C
en polarisation HV, en fonction de la pression

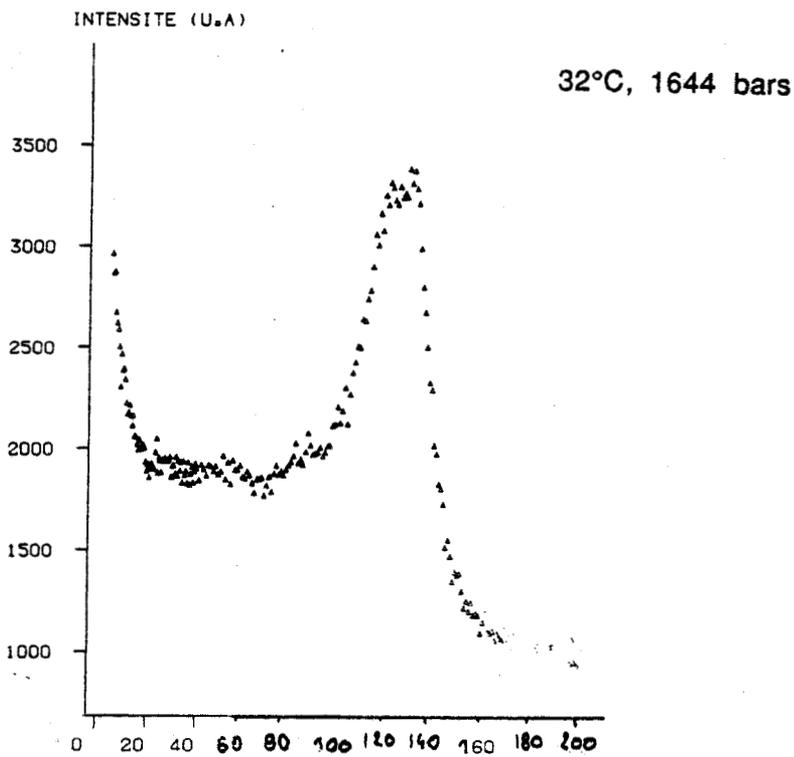
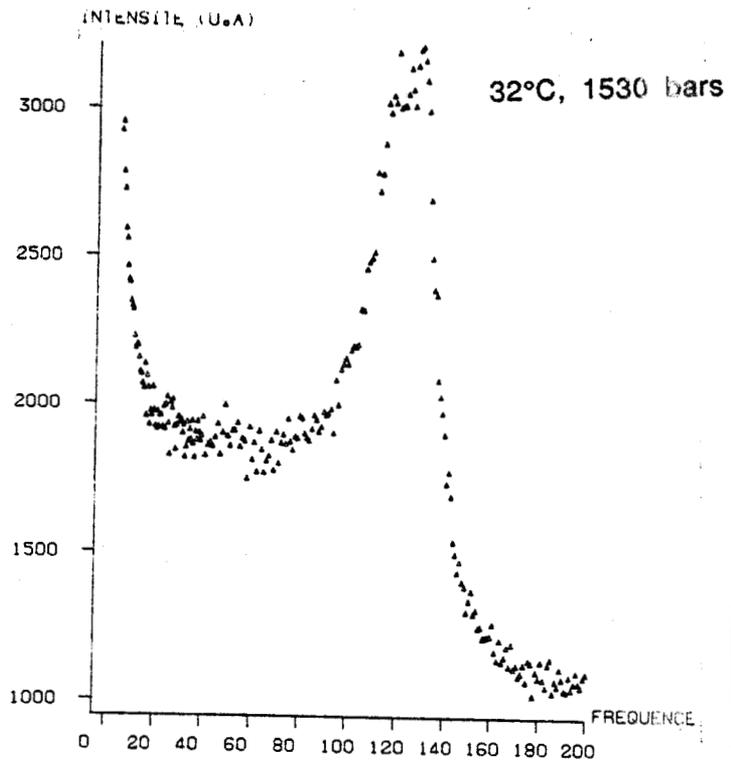
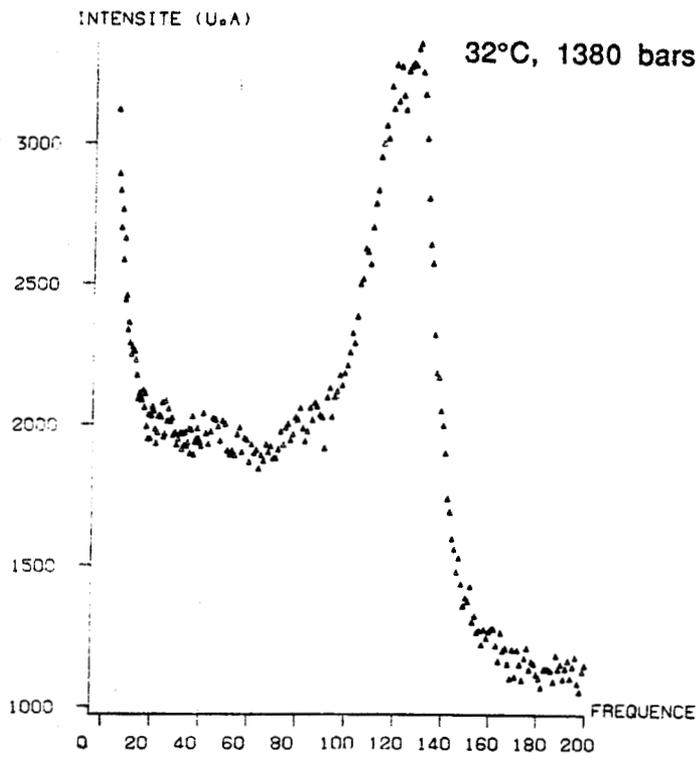


Figure 11
Evolution des spectres enregistrés à 32°C
en polarisation HV, en fonction de la pression

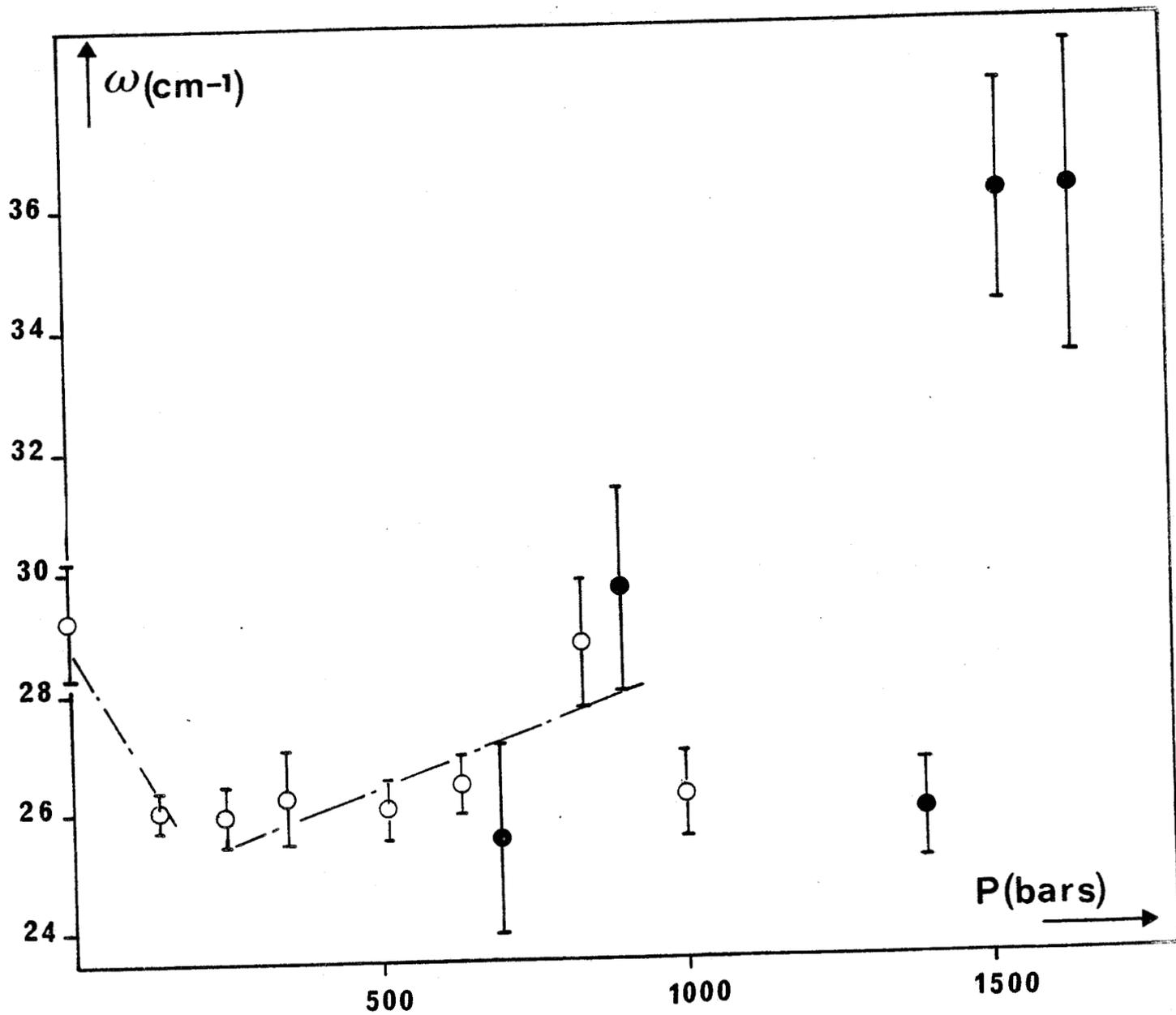


Figure 12
T = 32°C. Polarisation HV
Fréquence du mode à 27 cm⁻¹

modes en fonction de la pression. Ainsi, à partir de 1000 bars, on note une tendance au rapprochement de ces deux sommets.

L'observation de l'évolution de ces spectres enregistrés en polarisation HV permet de noter des changements dans des zones de pression identiques à ce qui a été observé lors de l'étude faite sur les spectres de polarisation VH. Ceci tend donc à confirmer l'existence de transitions de phase dans ces domaines de pression. On note ici pour la pression de 1310 bars un changement assez brutal dans le profil du spectre, ce qui semblerait indiquer une modification importante de structure. Cette pression correspond d'après le diagramme au passage d'une phase incommensurable de vecteur d'onde $2/5 a^* (1 - \delta)$ (phase II) à une phase incommensurable où le vecteur d'onde a pour valeur $2/5 a^* (1 + \delta)$ (phase VII).

La modélisation des différentes bandes a permis d'obtenir les évolutions de certains paramètres dont quelques unes très marquées ont aidé à localiser et confirmer les différents points de transitions, et que nous allons rapporter ci-après.

B.2 - Evolution des différents paramètres

De la bande localisée vers 25 cm^{-1} , nous avons pu tirer la variation de fréquence en fonction de la pression représentée sur la figure 12. La faible intensité de cette bande, ainsi que sa mauvaise extraction par rapport à la raie de diffusion quasiélastique ne permettent pas de retracer correctement la variation de largeur de cette bande.

L'évolution reportée sur la figure 12 retrace bien la disparition de la bande localisée vers 25 cm^{-1} au-delà de 1000 bars puis de nouveau sa présence à 1310 bars. L'introduction d'une composante vers 25 cm^{-1} dans l'ajustement pour des pressions comprises dans l'intervalle]1000,1310[bars donne un mode de très faible intensité dont la fréquence et la largeur sont affectées par de très fortes marges d'erreurs.

Cette évolution permet de constater qu'entre 900 et 1000 bars, se produit un saut de fréquence d'environ 3 cm^{-1} après une croissance dans l'intervalle [200,900] bars. Ce changement d'évolution intervient dans une zone de pression qui a déjà été signalée en polarisation VH.

Une autre variation importante de fréquence se produit entre 1310 et 1500 bars. Le manque d'information entre ces deux pressions ne permet pas de

dire s'il s'agit d'un brusque saut de fréquence ayant lieu en un point situé entre 1310 et 1500 bars ou alors si la fréquence augmente très rapidement à partir d'un point localisé avant 1310 bars.

Ainsi qu'en polarisation VH, avait été relevé dans l'intervalle [1,160] bars, certaines anomalies (cf. § A.3), on trouve ici une manifestation de ces observations au travers de l'évolution de fréquence du mode à 25 cm^{-1} dont la valeur décroît entre 1 et 160 bars de façon assez importante relativement à l'évolution globale que présente ce paramètre pour des pressions supérieures, puis croît de nouveau pour $P > 160$ bars. Nous verrons que d'autres observations viennent corroborer l'hypothèse d'un changement intervenant entre 160 et 250 bars.

Les modes de bending localisés vers 115 et 130 cm^{-1} permettent par leur évolution de fréquence et de largeur de confirmer les zones de transformations. Les variations de fréquence en fonction de la pression représentée sur les figures (13,14) montrent toutes deux un saut entre 900 et 1000 bars après une croissance dans la zone de pression [200,900] bars. Le mode à 130 cm^{-1} présente également une légère chute de fréquence entre 1230 et 1310 bars. Les évolutions de largeurs de ces deux modes (figures 13,14) ne permettent pas de préciser les points de transitions mais montrent seulement des changements de variations aux alentours des pressions 1000 et 1310 bars.

Ce rapprochement des raies de bending situées vers 116 et 130 cm^{-1} au-delà de 1000 bars nous a incité à porter notre intérêt à l'évolution de la différence de fréquence entre ces deux modes avec la pression. Cette étude ne nous a apporté aucune information et cette variation semble peu sensible à l'effet de la pression. Nous avons également regardé l'évolution de l'intensité relative entre ces deux modes $R = I_{116}/I_{130}$ représentée figure 15. On retrouve par cette évolution des changements autour de 900 bars sans pouvoir apporter davantage de précisions sur ce point. Entre 1230 et 1310 bars, cette valeur subit une brusque augmentation pour décroître ensuite.

On a pu remarquer que la transition aux alentours de 1310 bars se manifestait par une forte modification de la zone spectrale localisée autour de 90 cm^{-1} . La variation de fréquence de cette bande montre (figure 16) un saut important de valeur entre 1230 et 1310 bars, qui tend à confirmer que

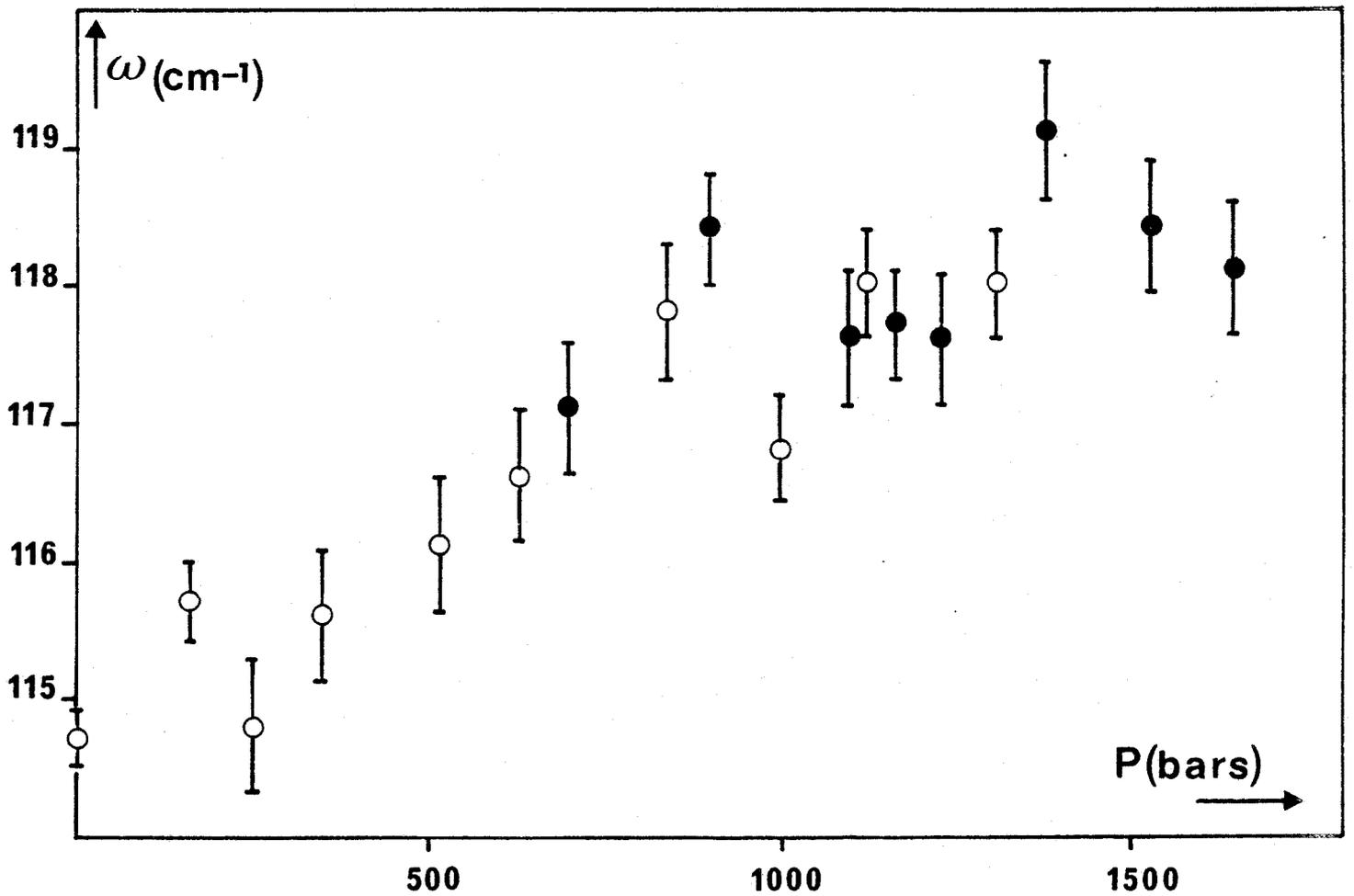
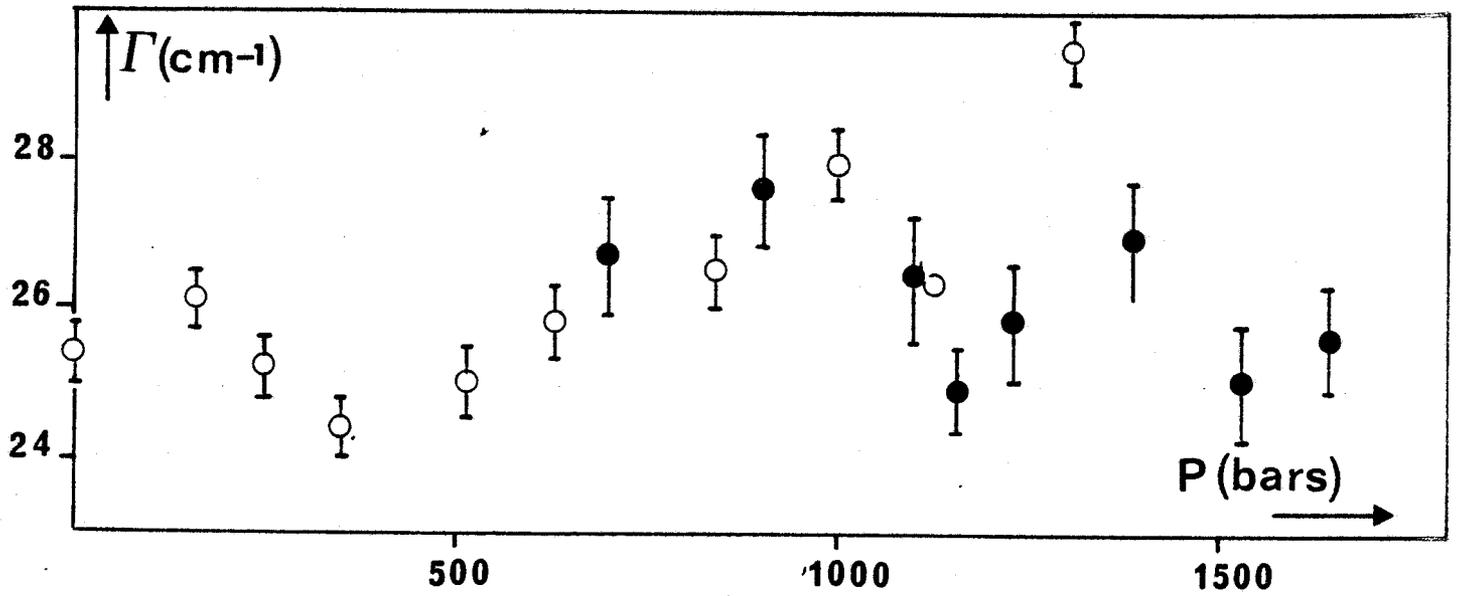


Figure 13
Evolutions de fréquence (ω) et de largeur (Γ)
du mode de bending à 116 cm^{-1} (polarisation (HV))



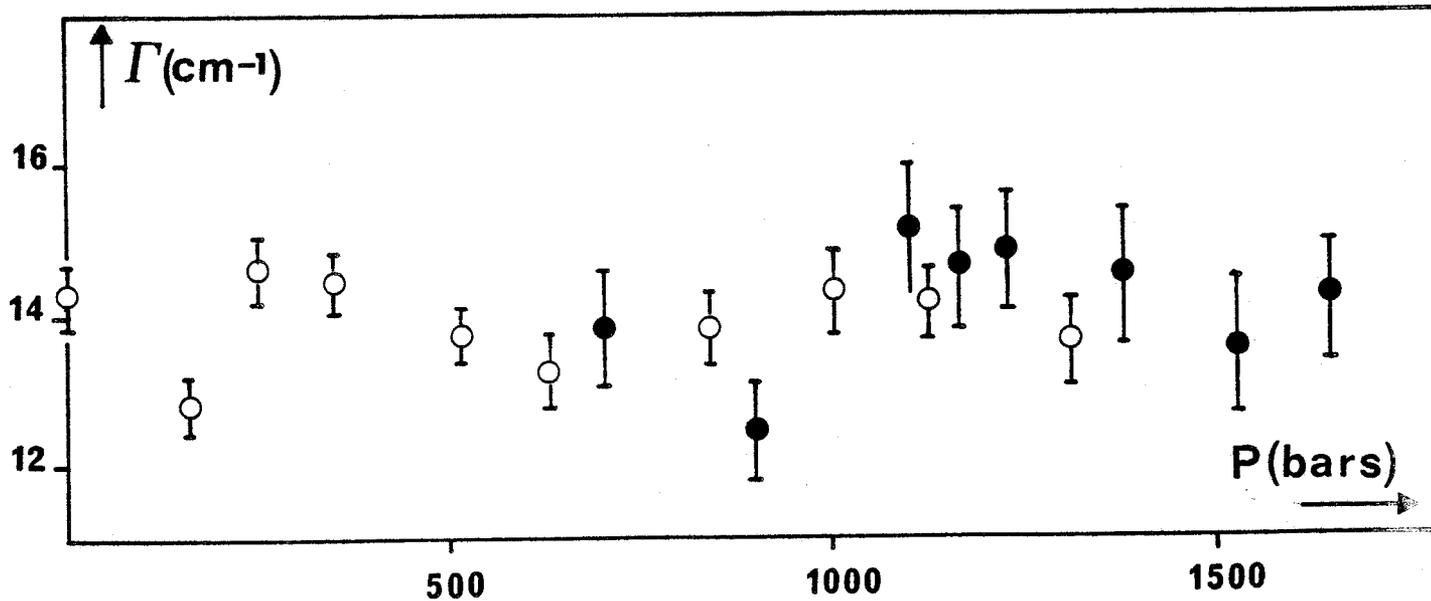
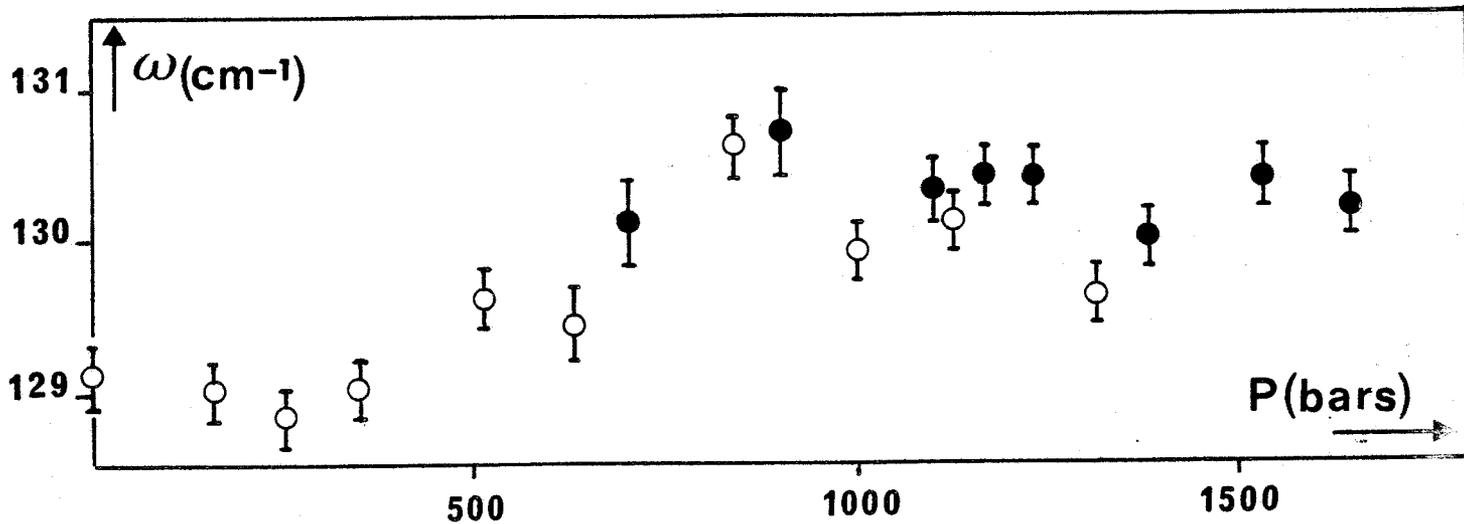


Figure 14
Evolutions de fréquence (ω) et de largeur (Γ)
en fonction de la pression du mode à 136 cm⁻¹ (HV)

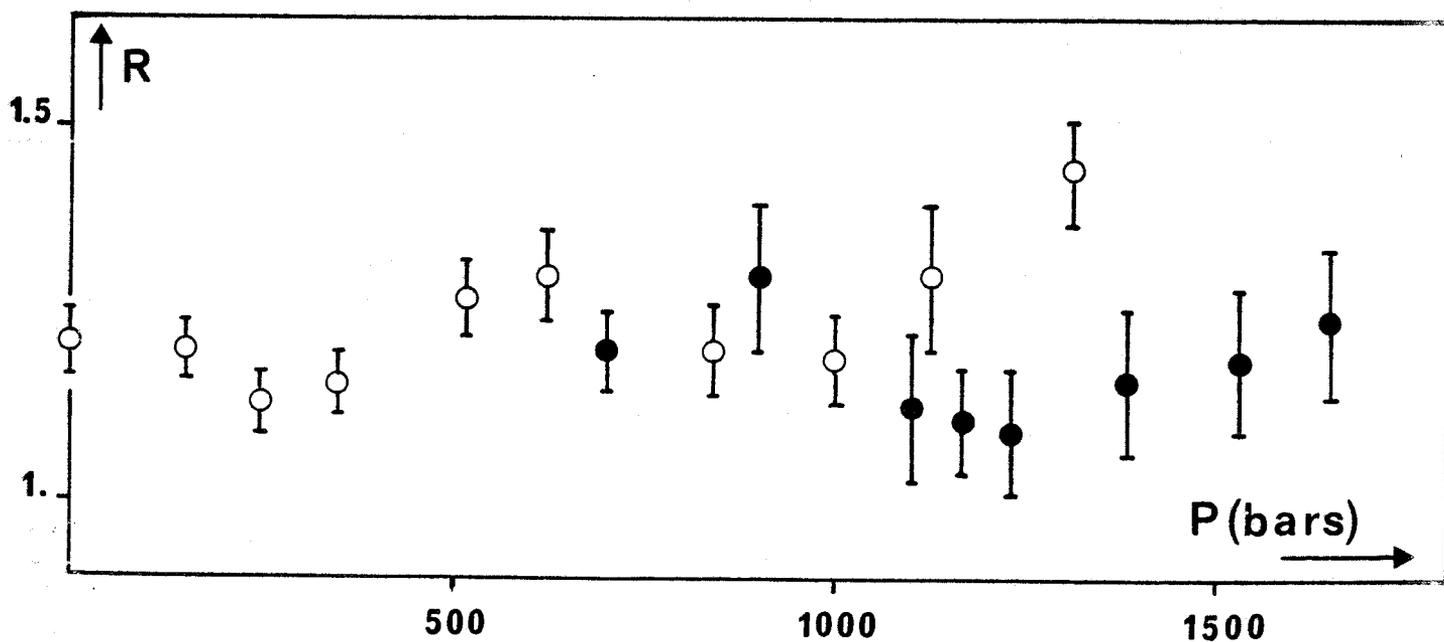


Figure 15
T = 32°C. Polarisation HV
Evolution du rapport entre les intensités
des raies de bending R = I₁₁₆/I₁₃₀

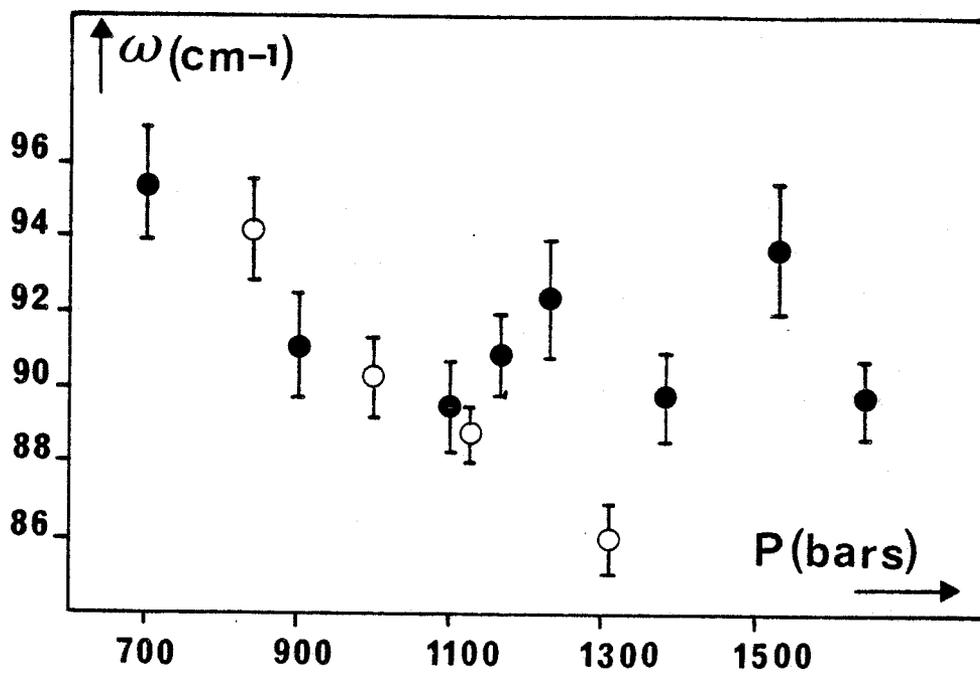


Figure 16
Evolution de fréquence de la bande localisée autour de 90 cm⁻¹
en fonction de la pression (spectres HV)



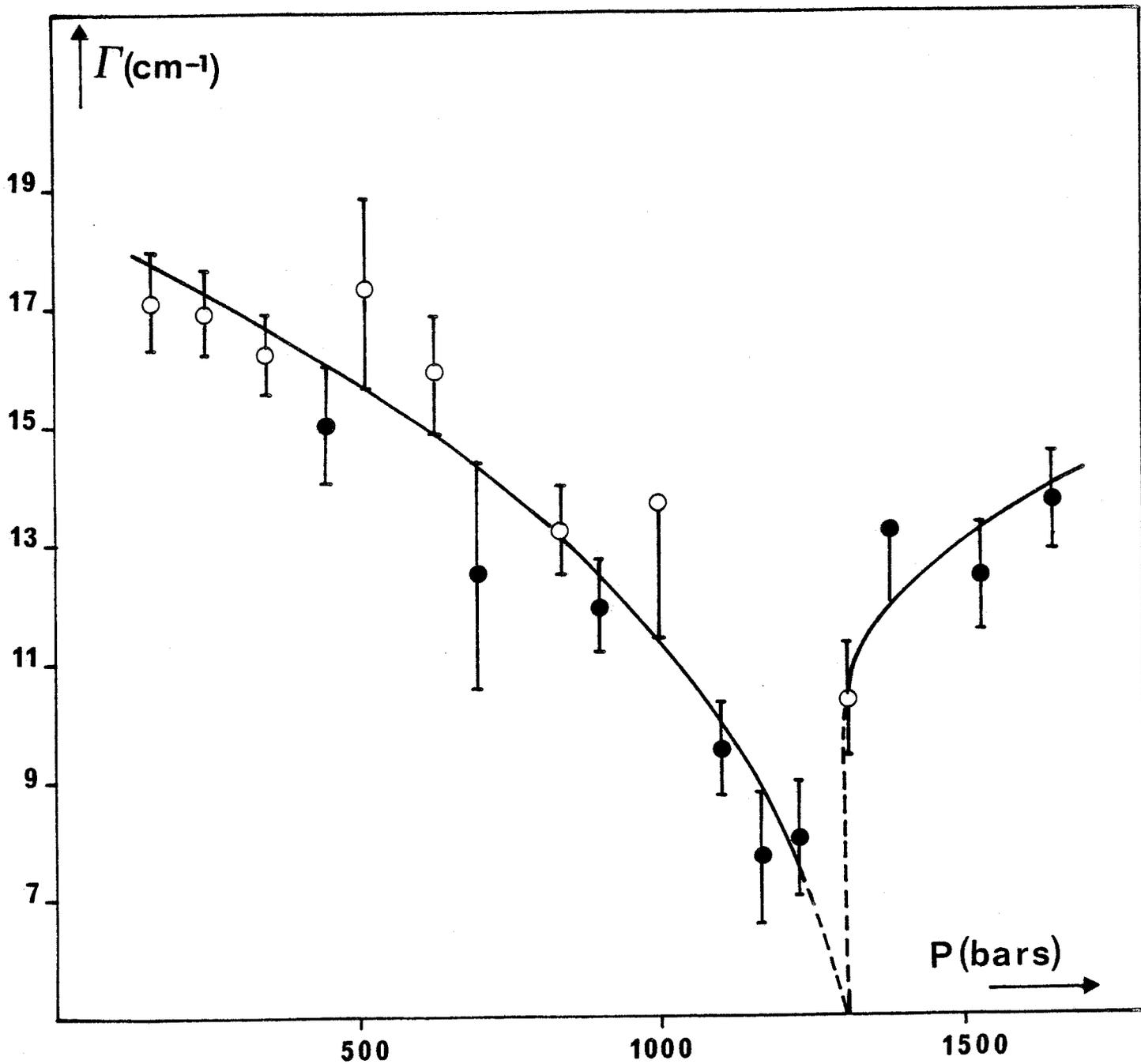


Figure 17
Largeur de la composante de diffusion quasiélastique
en fonction de P (spectres HV)

la transition a lieu entre ces deux valeurs si on se réfère à ce qui a été noté pour le mode de bending à 130 cm^{-1} .

Une autre manifestation importante de cette transition entre 1230 et 1310 bars s'est révélée être, après étude des valeurs obtenues par ajustement, le comportement de largeur de la lorentzienne centrale. Ce qui caractérise cette largeur est sa forme en V. Elle montre une décroissance très prononcée jusque 1230 bars pression à partir de laquelle l'évolution change de régime pour une nouvelle phase de croissance de la largeur. On ne note aucun accident dans cette évolution aux alentours de 1000 bars.

A partir des valeurs expérimentales, déconvoluées de la fonction d'appareil, nous avons essayé de modéliser l'évolution de cette largeur par une loi de type $[|P - P_T|]^\beta$, où P_T représente la pression à laquelle a lieu la transition de part et d'autre de ce point. La première partie de cette variation a pu être représentée de façon satisfaisante par une loi :

$$\Gamma = 1.5 [P_T - P]^{.35}$$
$$P_T = 1327 \text{ bars} \quad P \in [200, 1327[\text{ bars}$$

matérialisée en trait plein sur la figure 17.

L'autre partie a pu être modélisée par une fonction

$$\Gamma = \Gamma_0 + .332 [P - P_T]^{.4}$$
$$\Gamma_0 = 10 \text{ cm}^{-1} ; P_T = 1309 \text{ bars} \quad P > 1309 \text{ bars}$$

Ces deux évolutions ne permettent pas de localiser avec précision le point de transition et traduisent des variations moyennes.

Si l'élargissement de la raie de diffusion quasiélastique est en majorité dû au désordre des tétraèdres, cette évolution traduit alors une diminution des réorientations de ces tétraèdres lorsque la transition entre les deux phases incommensurables est approchée. La polarisation HV, pour la phase de symétrie orthorhombique (P_{nma}) permet d'observer le spectre de mouvements externes de symétrie B_{2g} et notamment de librations autour d'axes parallèles à \vec{B} . La contribution des réorientations que nous voyons diminuer avec l'augmentation de la pression correspondrait alors au ralentissement du désordre autour d'une direction parallèle à l'axe \vec{B} . Ce

ralentissement serait alors interrompu vers 1310 bars et de nouveau la pression ferait s'accroître ce désordre dans la phase incommensurable VII.

D'après la forte modification du spectre pour $P = 1310$ bars, on peut soupçonner que ce point est très proche du point de transition.

C - RESUME DE L'ETUDE A $T = 32^{\circ}\text{C}$

L'examen des spectres enregistrés selon les polarisations HV et VH a montré que les zones de transitions obtenues par l'intermédiaire des évolutions de ces deux types de spectres étaient en accord.

Les zones de transitions mises en évidence sont en accord avec celles trouvées par mesure de la constante diélectrique et confirment le diagramme sur ce point.

Toutefois, il semble exister une transition supplémentaire entre 160 et 250 bars qui ne correspond à rien de connu. Nous allons voir par la suite que pour l'isotherme 29°C des anomalies ont également été mises en évidence dans le domaine des basses pressions.

D'autre part, la transition entre la phase VII (incommensurable) et la phase IV (commensurable ferroélastique) semble se produire pour une pression inférieure à celle annoncée par le diagramme de la figure 1.

Le tableau 3 résume les points de transition trouvés pour cette isotherme.

Au passage dans les phases incommensurables, aucun mode supplémentaire n'a été relevé dans l'intervalle de fréquence étudié contrairement à ce que prédit la théorie des groupes [3]. Les caractéristiques majeures des transitions relevées sont :

Phase	P_{nma} (I)	Incom. (II)	Incom (VII)	$P_{21/n}$ 11
Pression ce travail	[160,250]	[900,1000]	[1230,1310]	[1530,1645]
diélectriques		[900,1050]	[1220,1380]	[1670,1850]

Tableau 3

Séquence de transitions à 32°C établie par diffusion Raman

- le comportement de largeur de la raie de diffusion quasiélastique en polarisation HV qui incite à penser que la transition II \rightarrow VII est accompagnée par une forte variation de relaxation des tétraèdres de Zn Cl₄, mais aucun autre élément ne nous permet de confirmer cette hypothèse, notamment le manque d'information sur la variation de largeur du mode externe à 25 cm⁻¹. Dans le cas de l'étude à T = 29°C, nous verrons qu'un comportement similaire est obtenu pour la largeur de la raie de diffusion quasiélastique.

- le comportement singulier de fréquence et de largeur du mode localisé vers 25 cm⁻¹ en polarisation VH au voisinage de la transition entre les phases commensurables (I) et incommensurables (II).

Les résultats qui ont été obtenus lors de l'étude à 29°C vont nous permettre de compléter ceux obtenus selon l'isotherme T = 32°C et de tracer une partie du diagramme de phase.

II.6 - Isotherme 29°C

L'étude a porté principalement sur les spectres enregistrés selon la polari-sation HV car les modifications intervenant dans l'allure de ces spectres, à l'issue de la première série de mesures semblaient plus parlantes que pour les spectres VH.

Les différentes phases qui sont attendues ainsi que les points de transitions sur cette isotherme et correspondant aux diagrammes de phase des références [7] et [10] sont reportées dans le tableau 4.

Phase	Paraélectrique	Incom. (II)	Incom. (VII)	Ferroélastique (V)
Groupe d'espace	P_{nma}			$P 2_{1/n} 1 1$
Vecteur de la modulation		$2/5 a^* [1+\delta]$	$2/5 a^* [1-\delta]$	$1/3 a^*$
Pressions [+] 1		460	1100	1600
(bars) [*] 1		750	1150	1600
			(Prox domain Ferro)	

Tableau 4

Séquence de transition à 29°C du TMatC-Zn

[+] mesure de Cp ; [*] mesure de la constante diélectrique

En vue d'étudier de façon plus approfondie certaines anomalies détectées dans le domaine des basses pressions, nous avons procédé à une série de mesures complémentaires dans un intervalle de pression compris entre 1 et 225 bars. Les enregistrements ont été menés avec la même puissance incidente du faisceau, l'ouverture des fentes a été conservée à la même valeur (1.6 cm^{-1}). La différence a été opérée au niveau du comptage, les spectres ont été accumulés plusieurs fois de suite avec un pas de fréquence plus petit ($.5 \text{ cm}^{-1}$) pour l'ensemble du spectre, ceci en vue de réduire de façon notable les fluctuations d'intensités (bruit de fond, parasites extérieurs...). Le temps d'enregistrement s'en est trouvé multiplié. Auparavant de 1 h 30, l'acquisition d'un spectre nécessite alors sept heures ! Afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'hystérésis, avant de procéder à cette série d'enregistrements complémentaires, le cristal qui avait subi un précédent traitement thermique (pression et température) lors des études

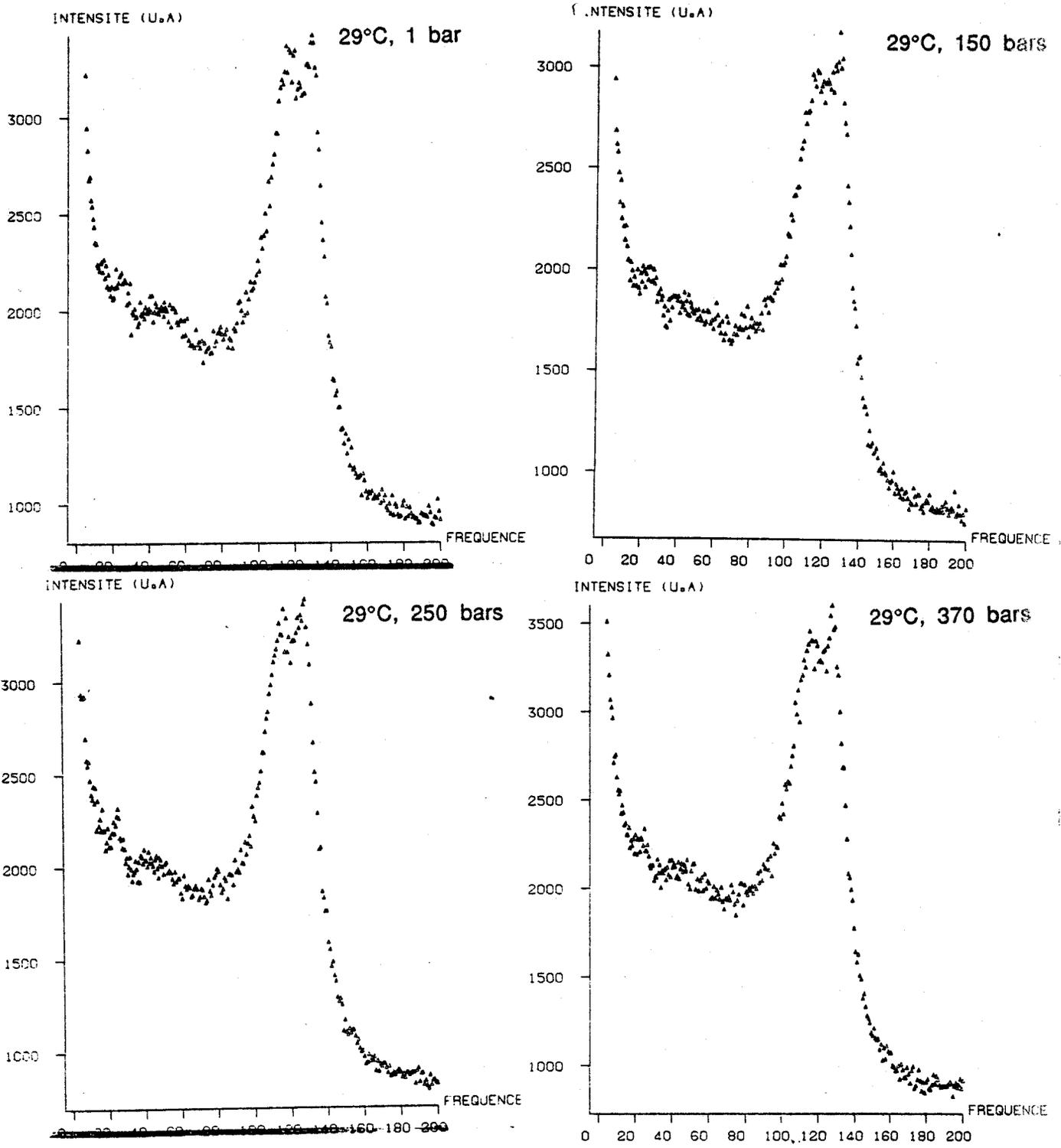


Figure 18
T = 29°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression



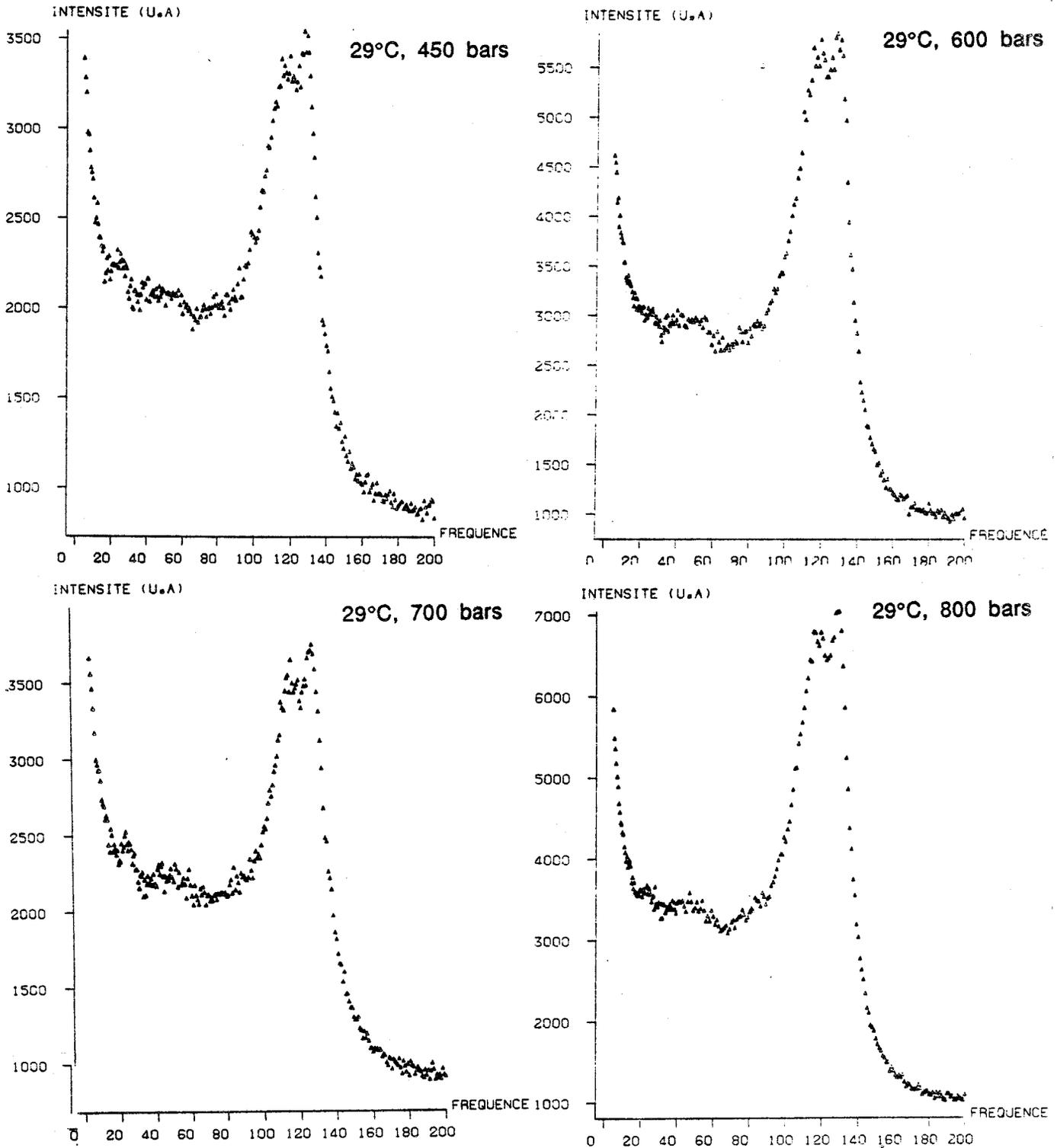


Figure 18
T = 29°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression

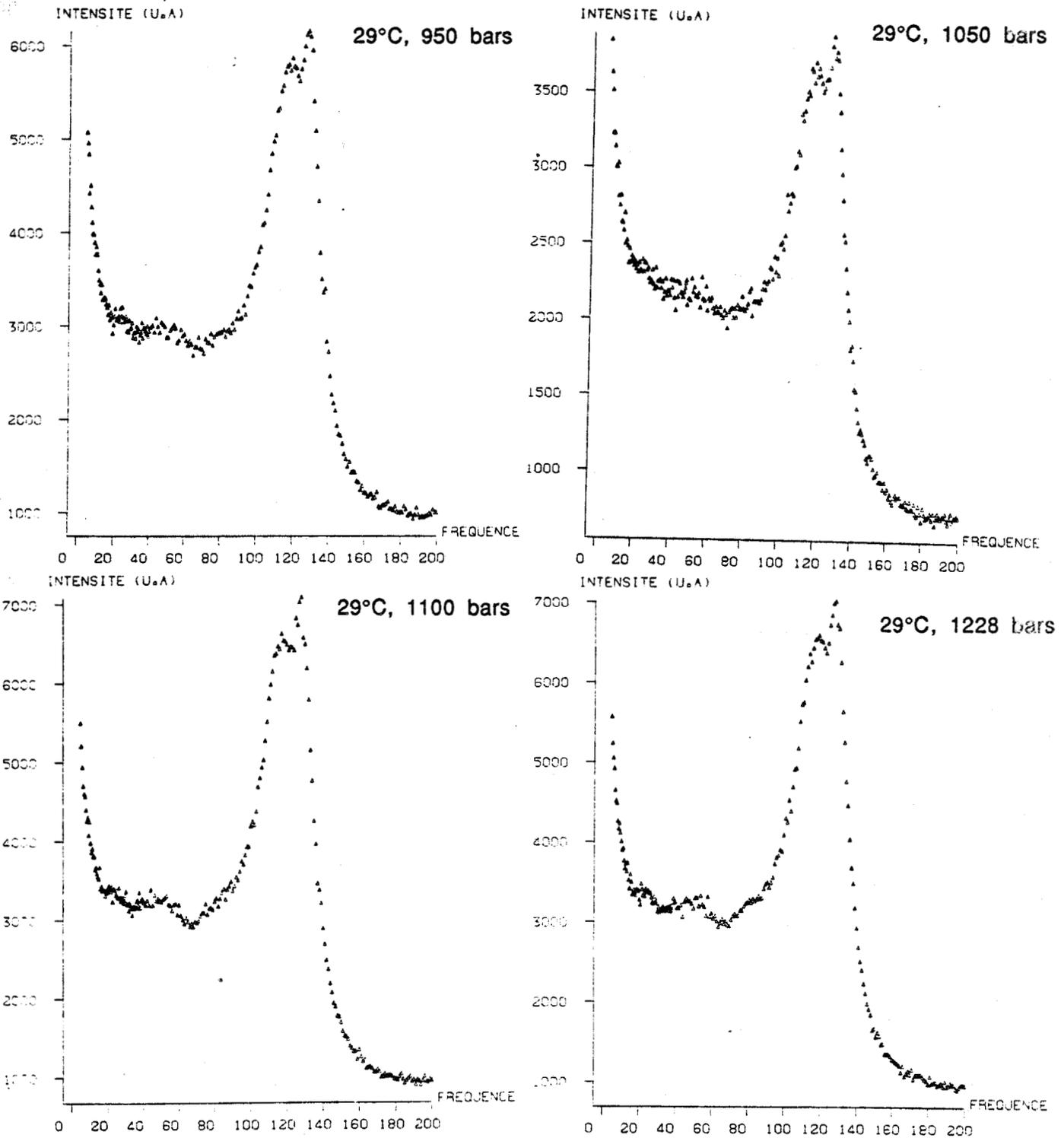


Figure 18
T = 29°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression



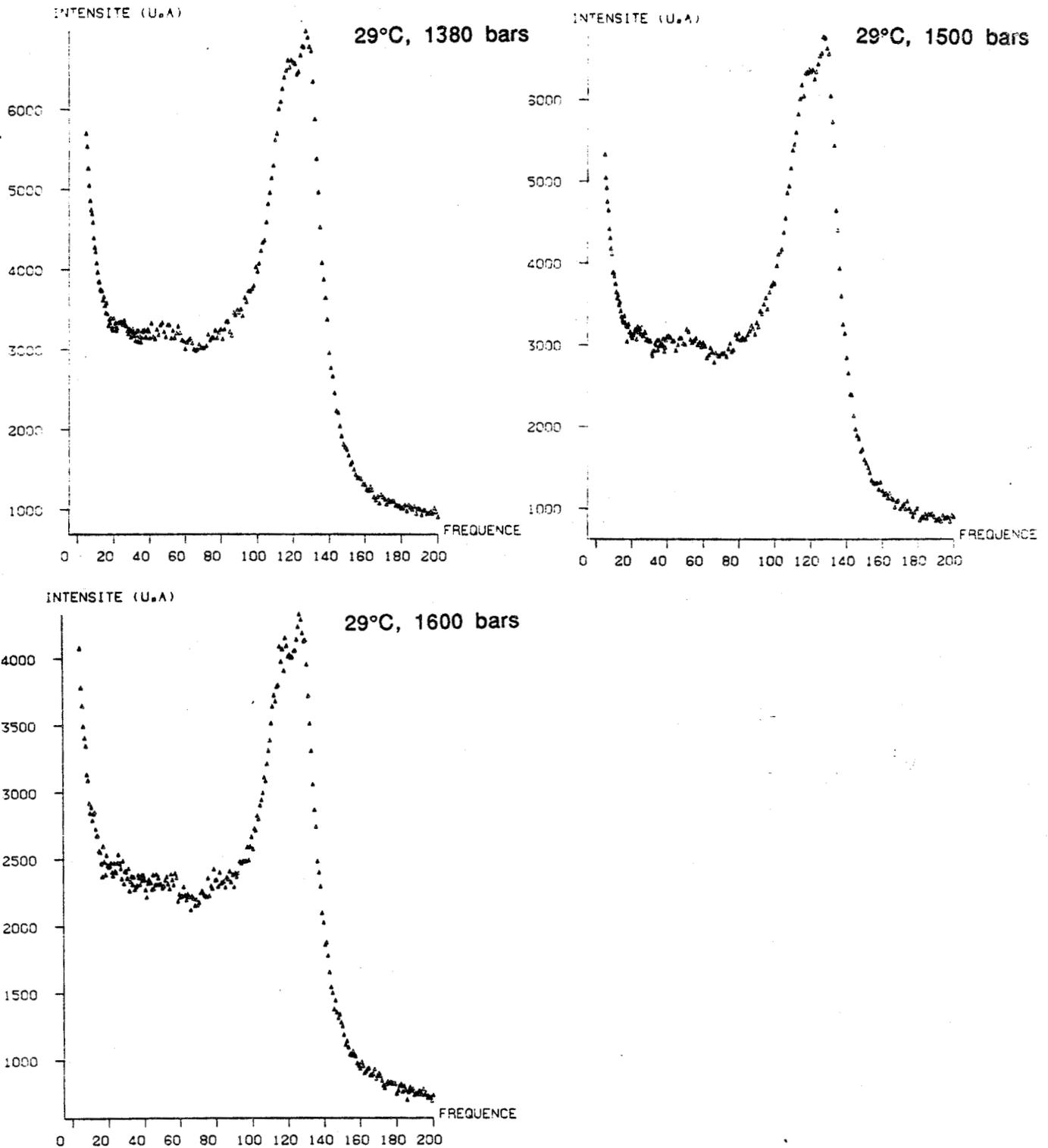


Figure 18
T = 29°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression

selon les différentes isothermes, a été porté à 40°C puis sa température a été lentement abaissée jusque 29°C.

Dans ce qui suit, vont être tout d'abord reportés les résultats correspondant aux premières séries de mesures. Viendront ensuite les observations relevées à partir des spectres effectués entre 0 et 225 bars.

A - POLARISATION HV

A.1 - Evolution du profil des spectres en fonction de la pression

La variation du profil de ces spectres en fonction de la pression (Figure 18) est moins importante que ce qui a été noté dans la même polarisation à $T = 32^\circ\text{C}$ dans le cas de la transition entre les deux phases incommensurables. Néanmoins, la zone spectrale située autour de 90 cm^{-1} est relativement sensible à l'effet de la pression aux environs de l'endroit où est attendue cette transition, selon les mesures de la constante diélectrique.

Pour les basses pressions, le mode localisé vers 25 cm^{-1} est moins résolu que dans le cas des spectres enregistrés à 32°C mais est toujours visible avec une intensité faible, l'importance de cette raie diminue avec la pression. Vers 1050 bars, on ne la distingue pratiquement plus du profil de la raie de diffusion quasiélastique. Il s'extrait de nouveau légèrement vers 1100 bars.

Simultanément vers 1100 bars, on note un regain d'activité de la zone spectrale située autour de 90 cm^{-1} qui se traduit par l'apparition d'un épaulement dans le pied de la raie localisée à 116 cm^{-1} . Pour une pression de 1228 bars, la bande à 90 cm^{-1} est mieux extraite, à $P = \underline{1500}$ bars, l'effet de cette raie s'est fortement atténué.

Les raies de bending, comme pour l'isotherme $T = 32^\circ\text{C}$ sont sensibles à la pression mais l'effet est répercuté sur les variations relatives d'intensité entre ces bandes.

Pour des pressions inférieures à 700 bars, les maximums présentés par ces deux bandes sont en moyenne d'intensités égales.

Pour des pressions supérieures à 700 bars, on note une augmentation de l'intensité du maximum présenté par la bande à 130 cm^{-1} par rapport au

maximum de la bande à 116 cm^{-1} , phénomène qui prend de l'importance avec l'accroissement de la pression.

Les diverses modifications de profil qui viennent d'être reportées ici interviennent autour de valeurs de pression correspondant aux zones de transitions données par le diagramme de phase établi par mesure de la constante diélectrique (cf. Tableau 4).

La localisation plus précise de certaines zones de transitions a pu être établie grâce aux anomalies que présentent les évolutions des différents paramètres (intensité, fréquence, largeur) relatifs aux bandes détectées dans l'intervalle spectral étudié.

De façon générale, on va voir que les évolutions retracées par ces différents paramètres sont différentes de ce qui a été observé pour leurs homologues à $T = 32^\circ\text{C}$.

Ce fait tend à nous faire penser que le profil du spectre est fortement influencé par une certaine quantité de modes, sous-jacents, dont il est impossible d'étudier le comportement mais pour lesquels l'influence de la pression est déterminante. L'évolution en fonction de la pression de ces modes non résolus influe considérablement sur les paramètres mesurables directement en ajustant le profil du spectre par diverses fonctions et leur contribution globale pour une isotherme donnée peut donner lieu à une évolution qui ne sera pas obligatoirement identique à ce qui pourra être observé dans le cas de l'isotherme voisine.

Aussi, ici encore, nous partons de l'hypothèse que les anomalies détectées dans la forme des évolutions pour les différentes composantes d'une bande à fortiori si ces anomalies sont repérées aux mêmes pressions ou à proximité d'une pression donnée pour les évolutions de différents paramètres, fournissent les zones de transitions entre les différentes phases.

Nous allons voir que cette hypothèse s'avère justifiée dans la mesure où les zones de transitions qui ont été mises en évidence recourent celles du diagramme expérimental établi à partir de la mesure de la constante diélectrique.

Localisation des transitions par l'étude des évolutions des modes appartenant à l'intervalle $[0, 200 \text{ cm}^{-1}]$

La variation de la fréquence du mode localisé vers 25 cm^{-1} reportée sur la figure 19 ne permet pas d'affirmer la position de la transition entre

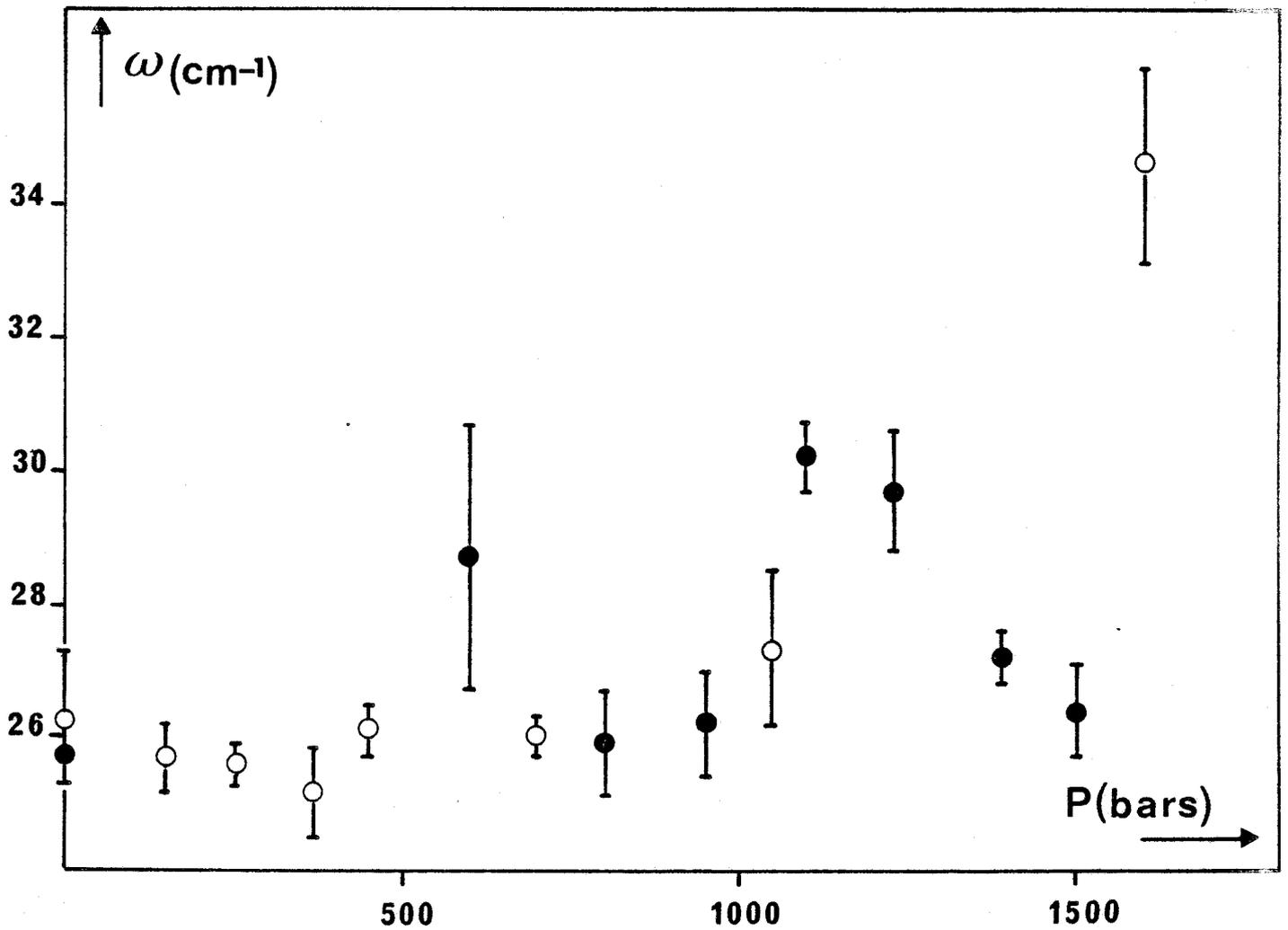


Figure 19
T = 29°C. Polarisation HV
Fréquence du mode à 27 cm^{-1}



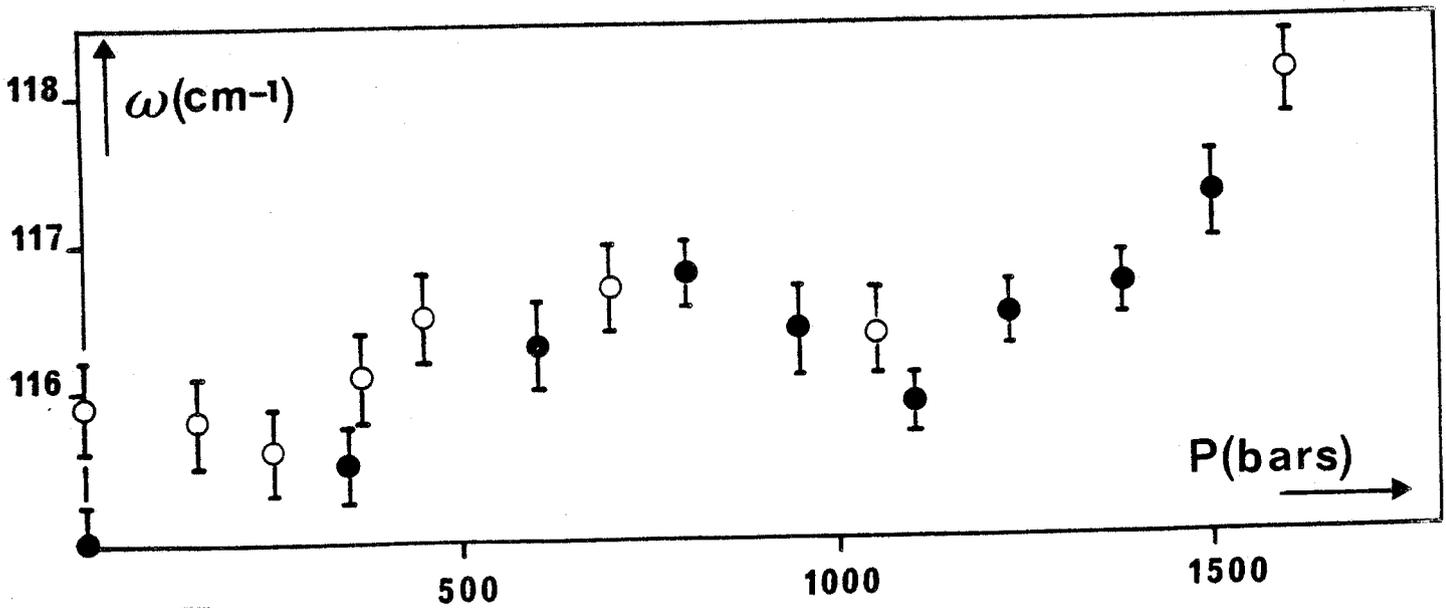
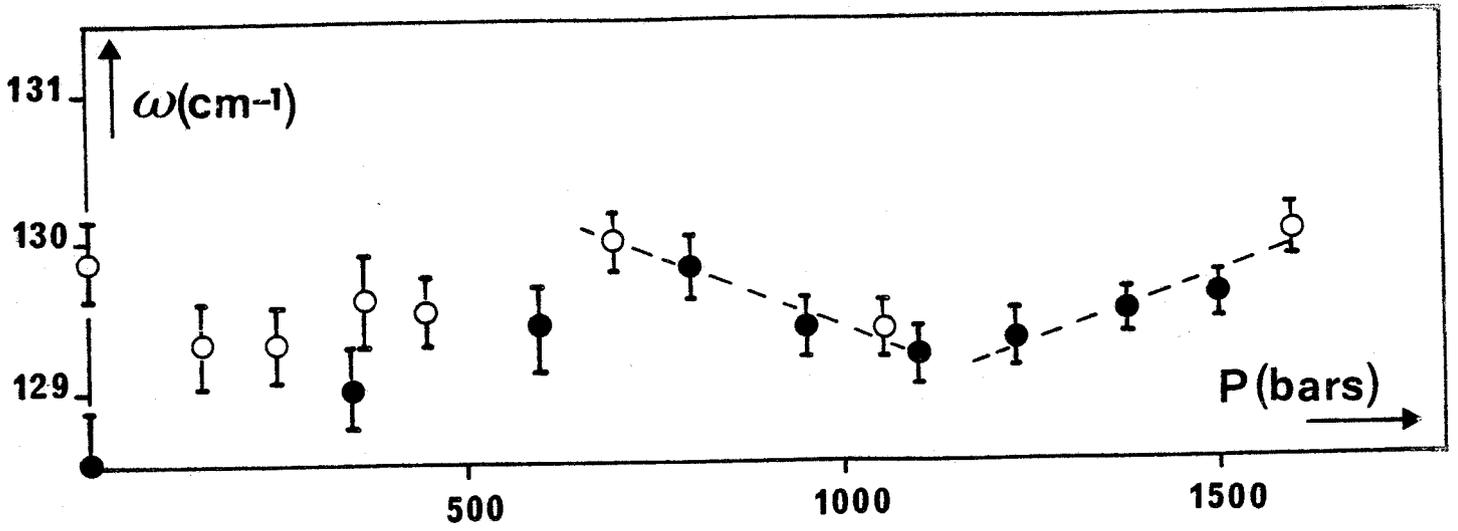


Figure 20
T = 29°C. Polarisation HV
Fréquence du mode à 130 cm⁻¹ et du mode à 116 cm⁻¹ en fonction de la pression

les phases I et II. On note toutefois une certaine similitude entre 600 et 700 bars avec le comportement relevé pour la fréquence de ce mode, à $T = 32^{\circ}\text{C}$ entre 900 et 1000 bars mais l'imprécision sur la mesure à 600 bars effectuée sur le premier cristal ainsi que le manque d'information autour de ce point ne permettent pas de conclure.

L'accroissement de fréquence se produisant entre 1050 et 1100 bars est par contre très net, il est suivi d'une décroissance de la valeur de la fréquence d'environ 1 cm^{-1} pour 100 bars. La faible intensité ainsi que la faible résolution de ce mode ne nous ont pas permis de faire une étude concluante sur la variation de largeur ainsi que sur sa variation d'intensité.

L'évolution de fréquence de la raie de bending localise vers 130 cm^{-1} nous incite à croire que la transition entre les phases I et II se produit entre 600 et 700 bars (figure 20). Elle se manifeste par un très léger saut de fréquence qui matérialise un décalage entre les évolutions dans les deux phases, les autres évolutions qui ont pu être relevées à partir des autres paramètres relatifs aux deux bandes de bending ne permettent pas de localiser cette transition de façon unique. Ainsi les variations de largeurs des deux modes (figure 21) montrent des changements de leurs évolutions pour des pressions voisines de 700 bars sans pouvoir apporter plus de précision. Il en va de même pour l'évolution du rapport entre les intensités de ces deux modes dont l'aspect général figure 18 semble passer par un maximum autour de 700 bars, cependant le point relevé à $P = 700$ bars ne s'inclut pas dans cette évolution.

Pour une pression supérieure à 700 bars, les largeurs de modes à 116 et 130 cm^{-1} varient en sens opposé en fonction de la pression (Figure 21). De pair, on note une légère diminution du rapport $R = I_{116} / I_{130}$ (Figure 22) dans le même domaine de pressions. Les évolutions de largeur de ces deux modes entre (200 et 1100 bars) présentent une ressemblance avec les comportements des largeurs observées à $T = 32^{\circ}\text{C}$ dans l'intervalle de pression [200,1230 bars] (Figure 13,14). La même remarque peut être faite pour l'évolution du rapport entre les intensités (Figure 15).

Dans l'évolution de ce rapport d'intensité est noté une rupture d'évolution autour de 1100 bars. Cette rupture coïncide avec la zone de pression où les fréquences des deux modes internes tendent à augmenter avec la pression (Figure 20).

Il a été vu lors de l'observation des profils des spectres en fonction de la pression que la zone spectrale située vers 90 cm^{-1} semblait être significative de la transition entre les deux phases incommensurables, nous avons par conséquent étudié les variations de fréquence et de largeur pour cette bande en fonction de la pression. Notons que bien que peu visible pour certaines valeurs de pression, il a toujours été nécessaire de prendre en compte dans l'ajustement des spectres, la présence d'une composante localisée vers 90 cm^{-1} , ce afin d'obtenir un bon facteur d'accord. Les évolutions de fréquence et de largeur apparaissent sur les figures 23, 24.

Dans le domaine des basses pressions, cette bande est mal définie (grandes marges d'erreurs sur les déterminations de fréquences et de largeurs) puis les paramètres de cette bande se précisent avec l'augmentation de pression. Bien que les marges d'erreur soient quand même importantes, elles ne masquent pas l'évolution de ces deux paramètres. Pour la variation de fréquence on constate une croissance constante avec la pression dans le domaine 250-1400 bars avec un accident à 600 bars.

L'évolution de largeur en fonction de la pression (Figure 24) met en évidence une rupture d'évolution entre 1050 et 1100 bars, zone qui coïncide avec l'apparition marquée de l'épaule dans le pied de la raie à 116 cm^{-1} .

Cette valeur recoupe ce qui a été trouvé par l'évolution de la fréquence du mode à 25 cm^{-1} du rapport entre les intensités pour les modes internes et permet d'avancer l'hypothèse que la transition entre les deux phases incommensurables est située à proximité de 1100 bars.

On remarque aussi bien dans le cas de l'isotherme $T = 32^\circ\text{C}$ que dans le cas de la présente isotherme que la zone spectrale localisée vers 90 cm^{-1} est sensible à l'effet de la transition entre les deux phases incommensurables.

L'étude de la raie de diffusion quasiélastique a confirmé la présence de la transition (II \rightarrow VII) vers 1100 bars. En ne considérant que les valeurs de la largeur de cette bande présentant des marges d'erreur acceptables, nous avons observé (Figure 25) que l'évolution de ce paramètre présente la même caractéristique en V que celle observée à 32°C . La variation globale de cette évolution a pu être traduite dans le domaine [200,1200] bars, de façon la plus satisfaisante par la fonction :

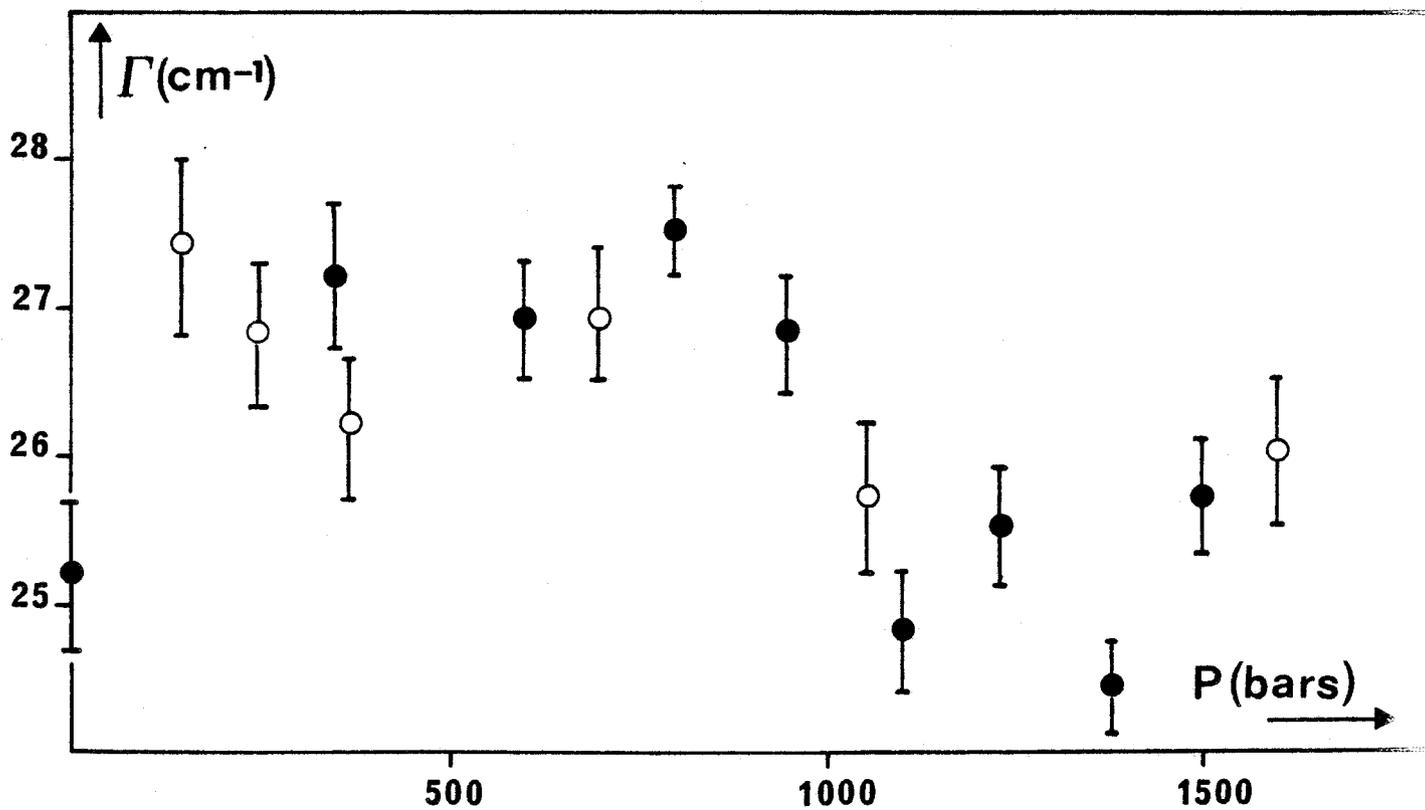
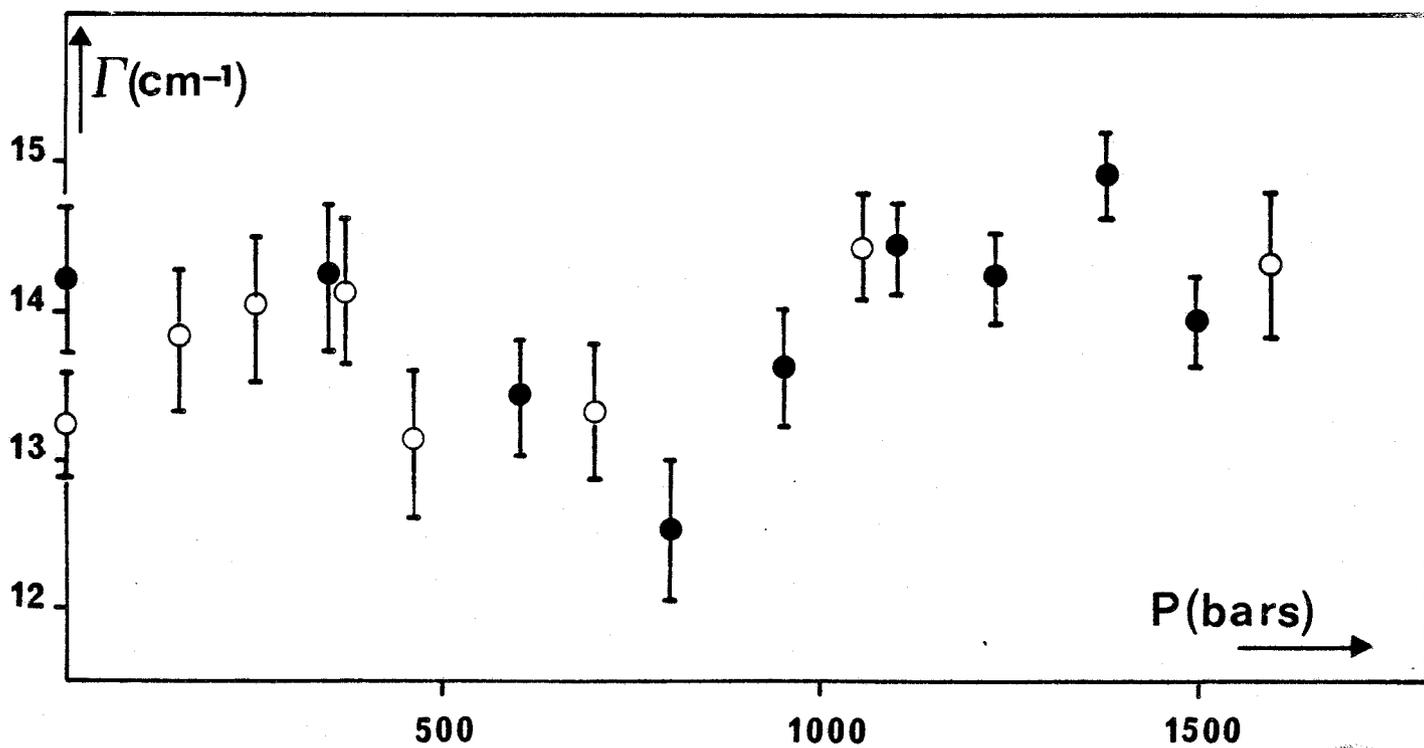


Figure 21
T = 29°C. Polarisation HV
Largeur du mode à 116 cm⁻¹



T = 29°C. Polarisation HV
Largeur du mode à 130 cm⁻¹



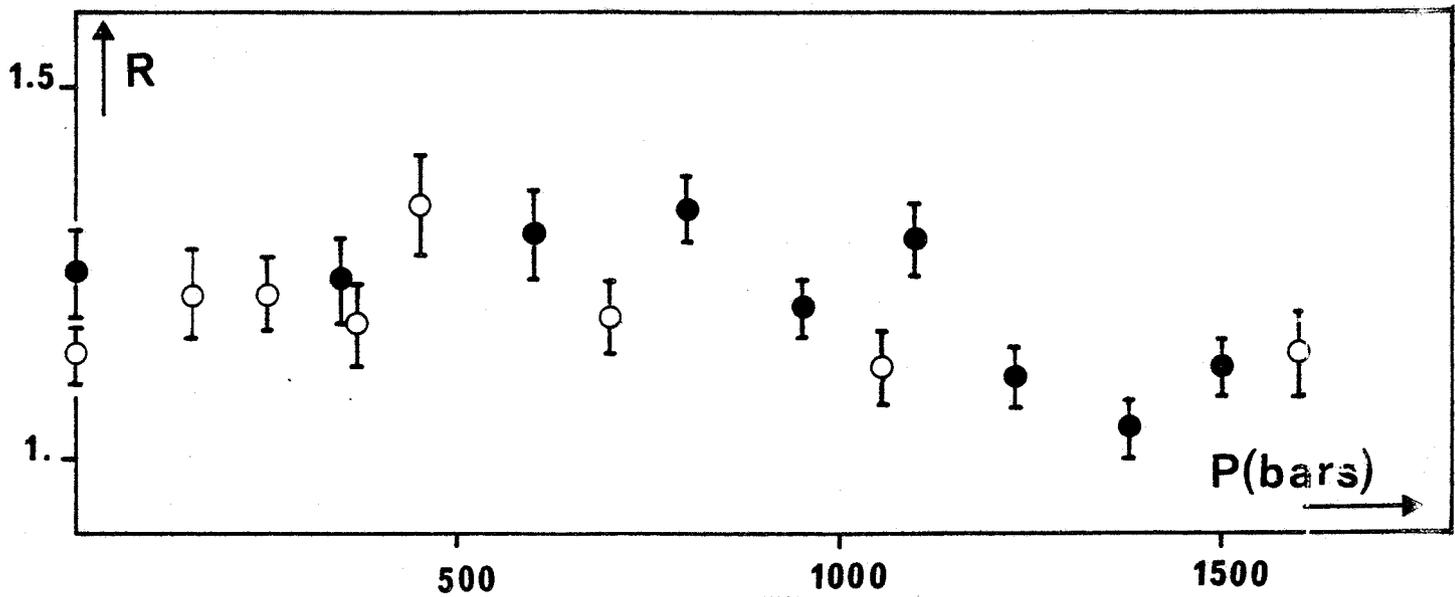


Figure 22
Evolution du rapport des intensités des raies de bending
des modes HV à 130 et 116 cm^{-1} ($R = I_{116}/I_{130}$)

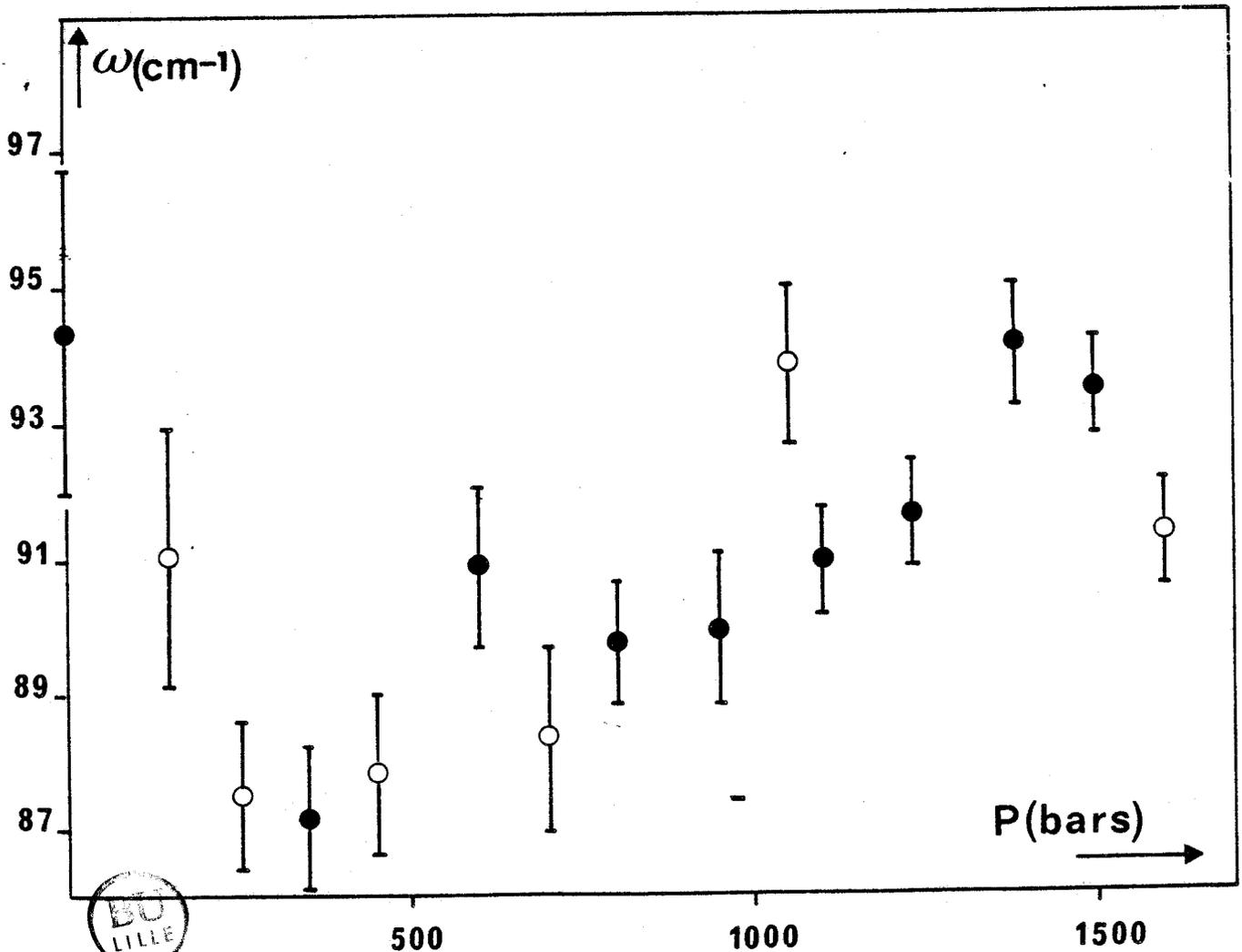


Figure 23
Fréquence de la bande à 90 cm^{-1}
enregistrée en polarisation HV en fonction de P



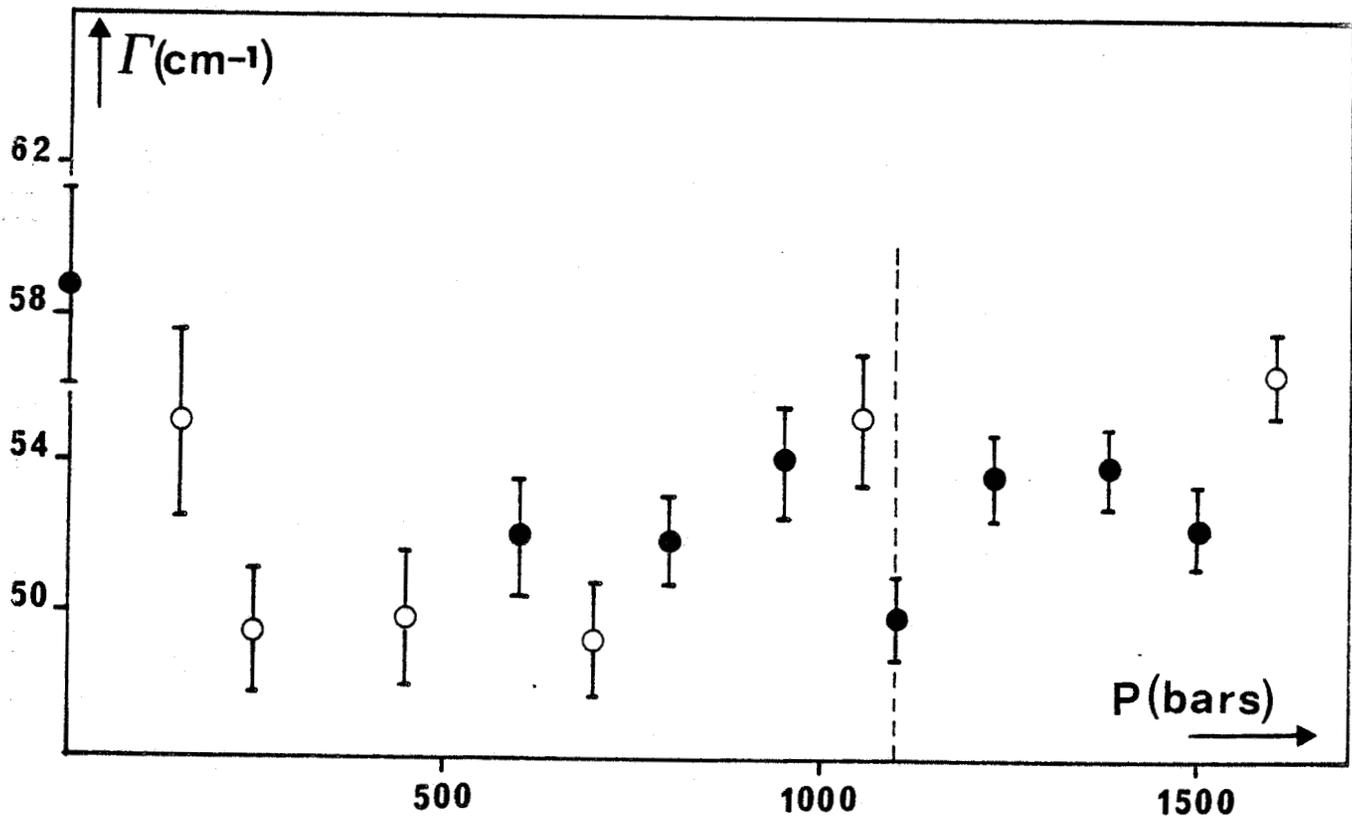


Figure 24
T = 29°C. Polarisation HV
Largeur du mode à 90 cm^{-1}



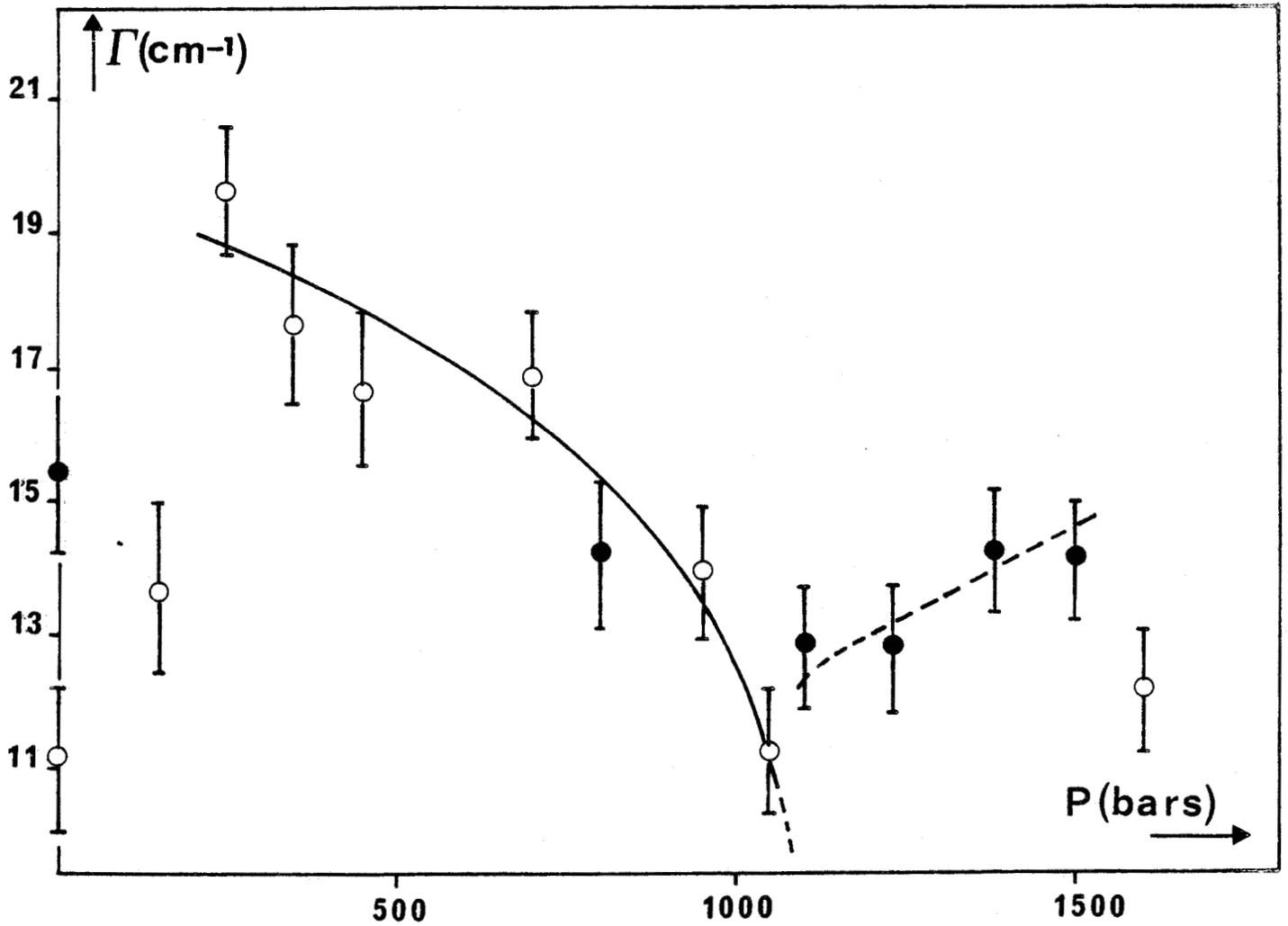


Figure 25

Evolution de la largeur déconvoluée de la fonction d'appareil
($T = 29^\circ\text{C}$, HV) de la composante quasiélastique



$$\Gamma_c \equiv \Gamma_o (P_o - P) \cdot 199$$

$$\Gamma_o = 4.9 \text{ cm}^{-1} ; P_o = 1115 \text{ bars} ; P_e [200, 1115] \text{ bars}$$

La transition est cependant moins marquée que pour son homologue à 32°C.

Le point situé à $P = 1600$ bars se détache de l'allure générale de cette évolution de largeur. Ce point de mesure pourrait appartenir à la phase d'ancrage 1/3. La transition entre les phases incommensurables VII et la phase commensurable IV aurait lieu pour une pression inférieure à 700 bars. D'autres évolutions semblent accréditer cette hypothèse ainsi la largeur du mode localisé vers 90 cm^{-1} augmente entre 1500 et 1600 bars, la valeur de la fréquence de ce mode diminue vers 1500 bars (Figure 19). Les largeurs des bandes relatives aux modes de bending présentent un changement dans leur évolution entre 1380 et 1500 bars (Figure 21). Ces observations nous suggèrent que la transition vers la phase IV à $T = 29^\circ\text{C}$ se produit dans une zone de pression située autour de 1500 bars.

Les paramètres issus des séries de mesures à pression atmosphérique sur les deux échantillons différents, à partir desquels ont été pratiqués les enregistrements, ne fournissent pas de résultats tout à fait en accord comme on peut le constater sur les figures 20-12.

Par ailleurs, nous avons remarqué une similitude entre le spectre enregistré à 250 bars pour $T = 29^\circ\text{C}$ et ceux enregistrés à $T = 32^\circ\text{C}$ dans la même zone de pression mais les profils que présentaient ces spectres à 29°C pour des pressions inférieures à 250 bars ne montraient pas de similitude, pour ce qui concerne la raie à 25 cm^{-1} , avec ce qui était vu à 32°C $P < 250$ bars.

En outre, à l'issue des évolutions que nous venons d'étudier certains paramètres (mode à 90 cm^{-1} , largeur de la Lorentzienne) présentent des comportements qui pouvaient laisser supposer l'existence d'une transformation dans cette zone de pression. Ceci nous a donc incité à effectuer les mesures complémentaires dans l'intervalle 0,225 bars que nous allons reporter ici.

Il faut toutefois signaler que, chronologiquement, et ceci dû à la difficulté d'obtenir des ajustements corrects, nous avons réussi à obtenir les résultats des paramètres des spectres réalisés à 29°C avant ceux afférant aux spectres réalisés à 32°C . Ce qui explique pourquoi, bien qu'ayant signalé des anomalies dans les évolutions des paramètres $T = 32^\circ\text{C}$ (cf. § A.3), nous

n'ayons pas entrepris de mesure complémentaire à cette température mais plutôt à 29°C.

Etudes complémentaires dans l'intervalle de pression
[1,225] bars

Les spectres qui ont été enregistrés dans cet intervalle de pression sont reportés sur la figure 26.

Les spectres obtenus pour une pression de 1 bar ne paraissent pas présenter de différence fondamentale si on compare ce qui a été obtenu à l'aide de chacune des deux séries de mesures.

Pour une pression égale à 150 bars, on note une légère différence de profil de la bande large localisée autour de 55 cm^{-1} qui paraît plus arrondi dans le cas de la série d'enregistrements complémentaires que ce qui a été obtenu lors de la première série d'enregistrements. Toutefois, ceci peut être imputé à la statistique de comptage, donnant des profils de meilleure qualité pour les spectres enregistrés entre 1 et 225 bars.

L'effet le plus marqué, visible sur ces spectres sous l'action de la pression hydrostatique est la modification que subit le profil de la bande large localisée autour de 55 cm^{-1} ainsi que la zone spectrale située vers 90 cm^{-1} .

Entre les pressions 1 et 100 bars, la bande large située autour de 55 cm^{-1} fait apparaître de façon plus ou moins nette plusieurs sommets. L'ensemble de cette bande est assez bien séparé de la raie à 25 cm^{-1} . Pour une pression de 125 bars, le profil de cette bande s'est arrondi.

A $P = 200$ bars, on aperçoit la manifestation d'un mode dans le pied de la raie à 116 cm^{-1} que l'on retrouve à 225 bars. Dans le même temps, la bande large située autour de 55 cm^{-1} laisse apparaître deux sommets.

A partir de 125 bars, il semble que la résolution par rapport à la raie de diffusion quasiélastique de la bande située vers 25 cm^{-1} diminue.

D'après l'allure de ces spectres, on note deux zones de pression où se produisent des transformations : autour de 125 bars et autour de 200 bars. Regardons à présent quels renseignements nous apportent les ajustements de ces spectres.

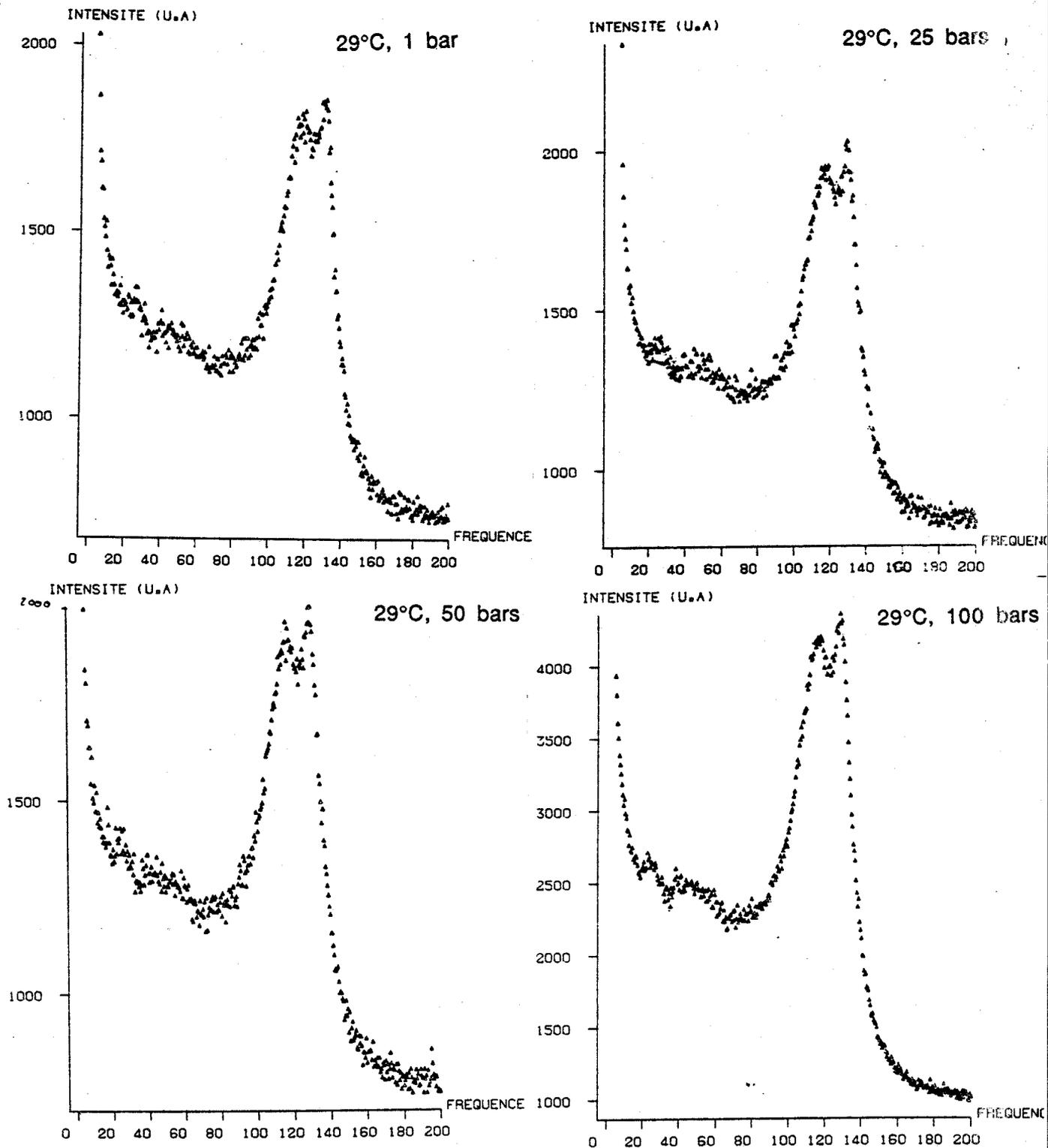


Figure 26
T = 29°C. Polarisation HV
Série de mesures complémentaires entre 1 et 225 bars
Evolution de profil des spectres en fonction de P



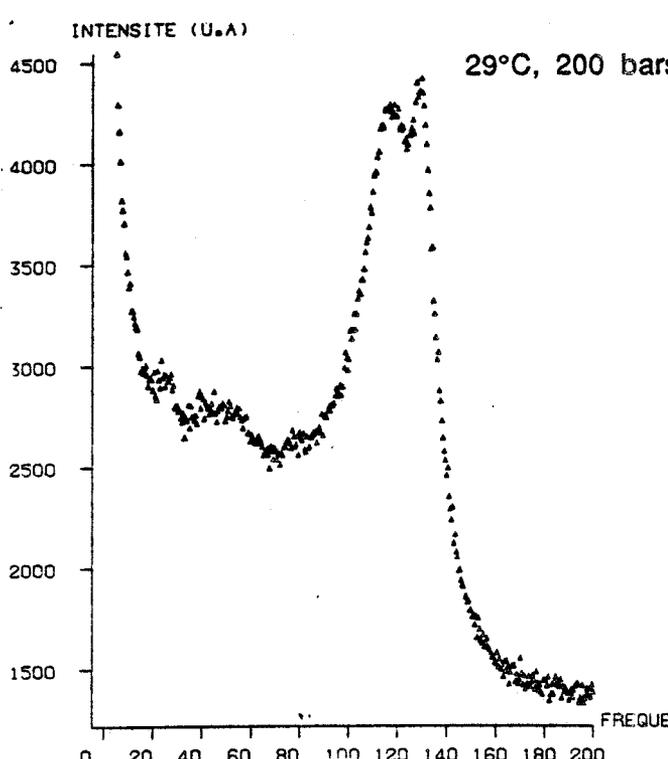
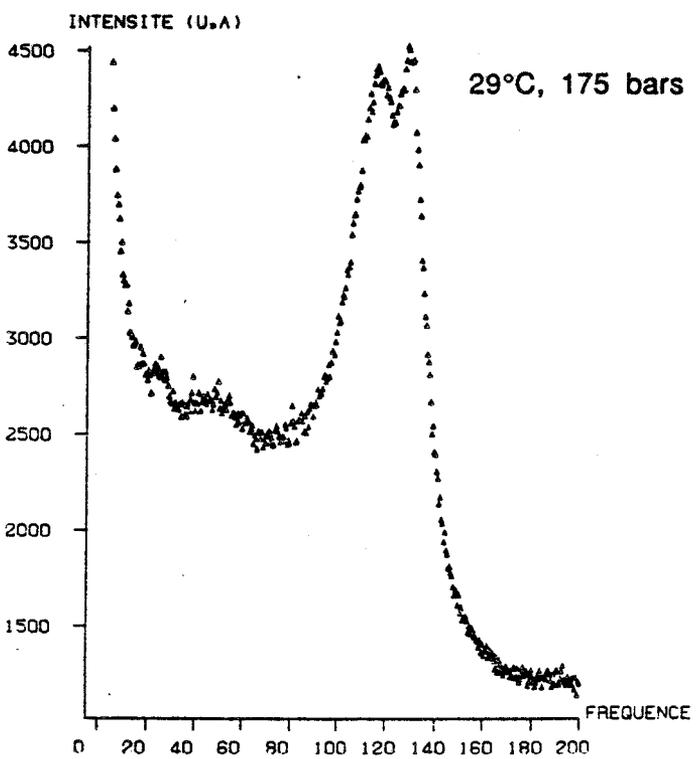
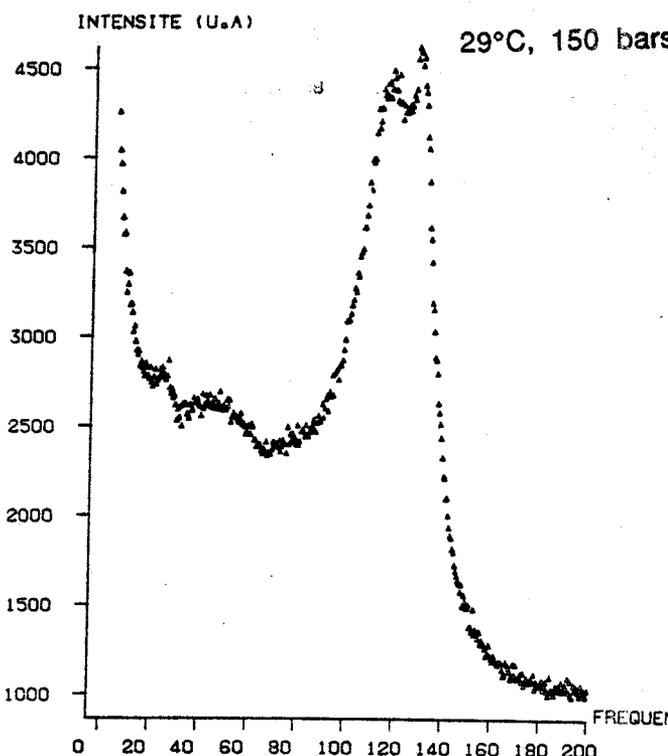
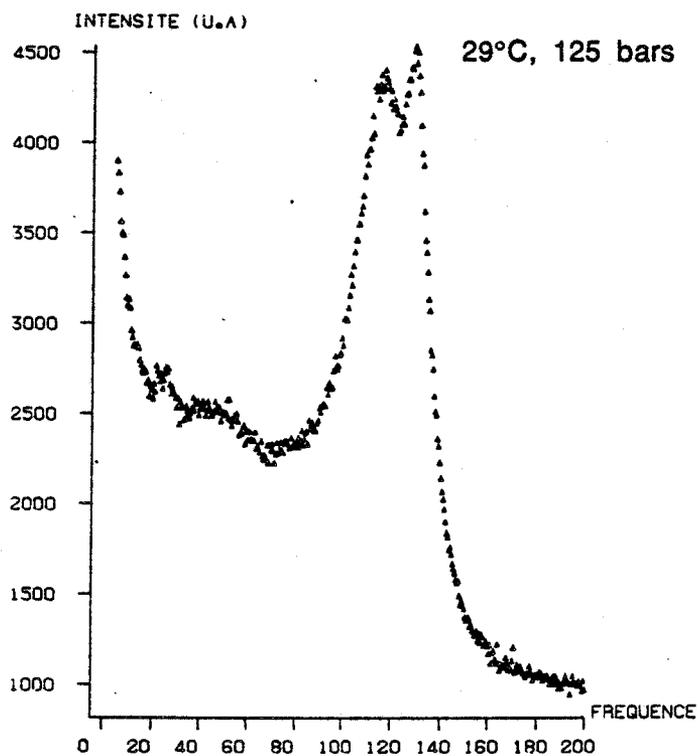


Figure 26
T = 29°C. Polarisation HV
Série de mesures complémentaires entre 1 et 225 bars
Evolution de profil des spectres en fonction de P

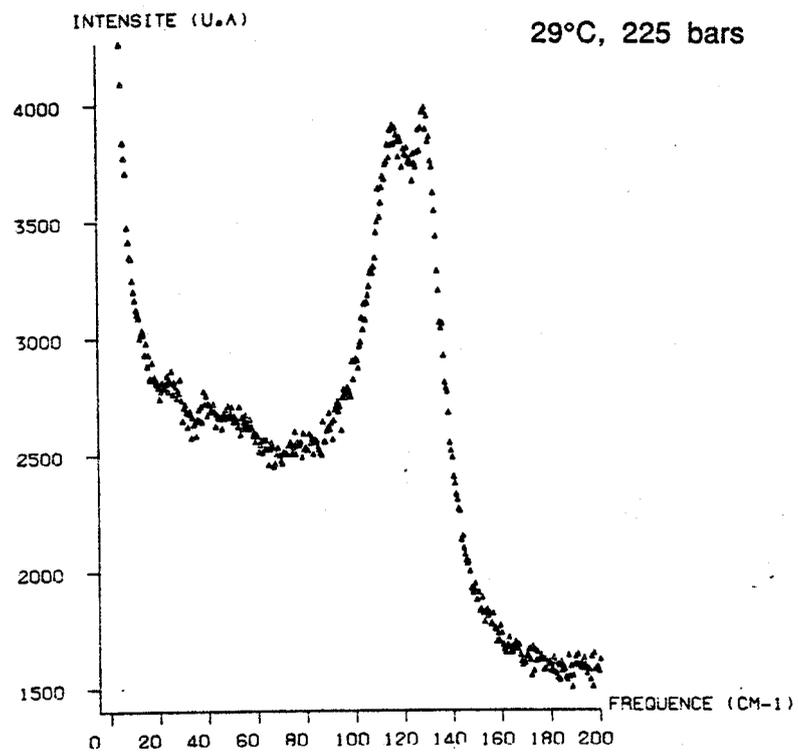


Figure 26
T = 29°C. Polarisation HV
Série de mesures complémentaires entre 1 et 225 bars
Evolution de profil des spectres en fonction de P



Les spectres ont été ajustés à l'aide du même nombre de fonctions que ce qui a été utilisé pour les autres spectres enregistrés en polarisation HV précédemment. Bien que la bande large localisée vers 55 cm^{-1} présente parfois deux pics, il ne nous a été possible de ne rendre compte que d'une seule composante large pour l'ensemble.

La meilleure qualité de ces spectres s'est ressentie sur les facteurs d'accord de l'affinement, nettement meilleurs pour ces derniers enregistrements que pour les précédents.

Les résultats que nous avons pu tirer de l'ajustement des spectres confirment les observations effectuées à partir des profils de ces spectres. Toutes les évolutions de fréquences qui ont pu être relevées à partir des modes les mieux résolus ($25, 116, 130 \text{ cm}^{-1}$) indiquent un changement autour de 125 bars. Ces fréquences de ces modes ont été reportées sur les figures 27, 28.

La pression 125 bars est également un lieu critique pour le comportement de la largeur de la raie de diffusion quasiélastique dont l'évolution en fonction de la pression est reportée sur la figure 29.

Simultanément à l'évolution de ces divers paramètres, ont été reportés ceux tirés de la première série de mesures. Il est ainsi évident que les évolutions dans l'un et l'autre cas ne se correspondent pas. Ce fait peut être expliqué de deux façons :

1) Le cristal a subi les contraintes de la pression hydrostatique et de la température il a traversé plusieurs phases. Ce qui est alors observé ici est la tra-duction de la "mémoire" que le cristal aurait conservé de son passé.

2) La statistique de comptage étant différente de celle de la première série, les résultats obtenus diffèrent également.

Le manque d'informations pour confirmer l'hypothèse du 1) nous fait opter pour la seconde solution. De ce fait, il existerait une transition supplémentaire aux alentours de 125 bars qui confirmerait les constatations faites à partir des mesures à $T = 32^\circ\text{C}$ sur une transformation supplémentaire dans le domaine de la phase para-électrique.

Afin de vérifier si les changements constatés à 125 bars n'étaient pas dus à un décalage accidentel de la référence du spectromètre, nous avons

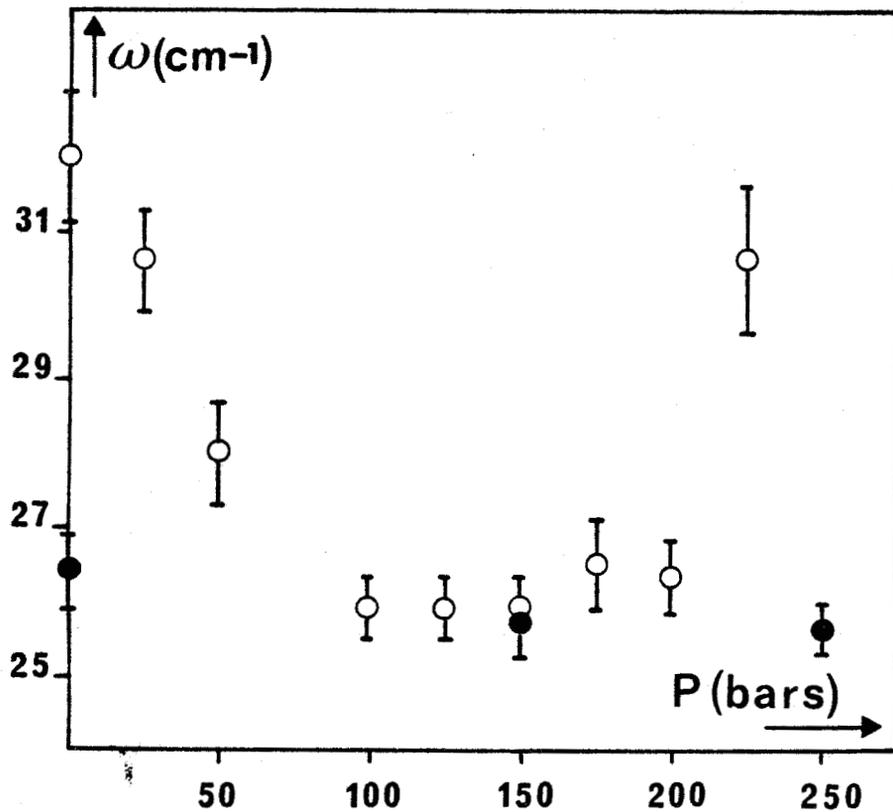


Figure 27
T = 29°C. Polarisation HV
Fréquence du mode à 25 cm⁻¹ en fonction de la pression pour deux séries de mesures différentes dans la phase paraélectrique

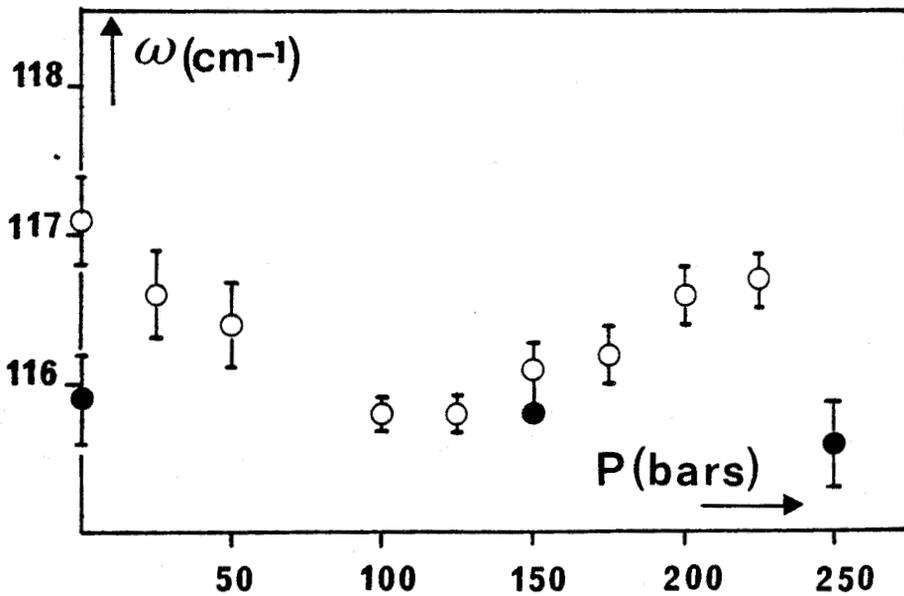
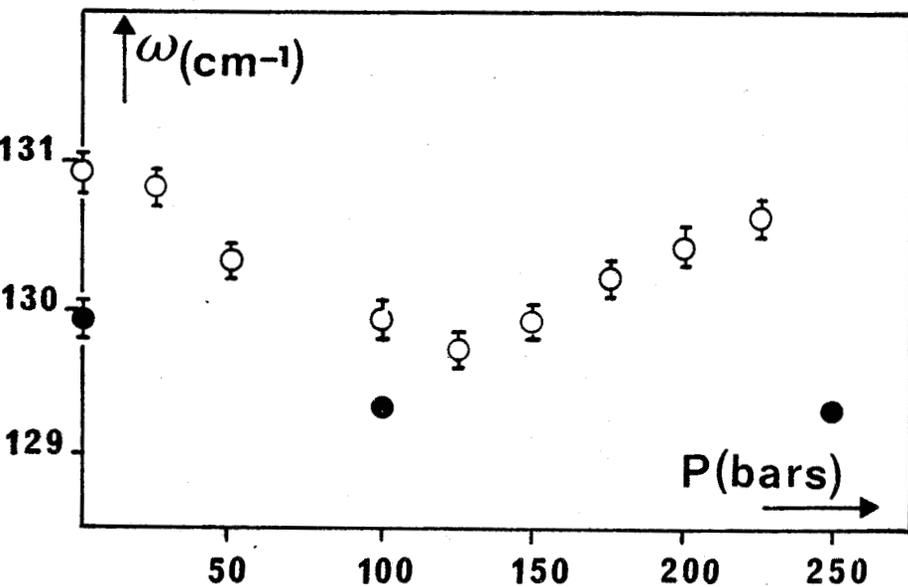


Figure 28
T = 29°C. Polarisation HV
Fréquence des modes de bending pour deux séries de mesures différentes dans la phase paraélectrique



étudié les variations des intensités des deux modes de bending. Leurs variations sont en accord avec une transformation vers 125 bars (figure 30).

Les spectres enregistrés en polarisation VH, ne semblant pas présenter de variation sensible sous l'effet de la pression à l'issue de la première série de mesure sur le premier cristal, nous n'avons pas poursuivi à cette température les enregis-trements selon cette polarisation. Les renseignements qui ont pu être tirés des faits sur cette première série de spectres VH ne sont pas en mesure de nous apporter d'information supplémentaire.

B - RESUME DE L'ETUDE A 29°C

Les résultats qui ont été obtenus à cette température ont conforté l'hypo-thèse que la structure des spectres était complexe. Ceci est dû à un nombre de modes non résolus mais ayant probablement une action sous-jacente non négligeable sur les bandes les mieux résolues. D'autre part, les variations des divers paramètres relevées à 32°C et à 29°C, desquelles on attendrait une évolution similaire pour les deux isothermes, puisque décrivant les mêmes phases et les mêmes transitions de phase, nous ont fourni des comportements différents.

L'autre aspect de ces résultats est que les renseignements qui peuvent être tirés du spectre de basse fréquence sont très fortement dépendants de la statistique de comptage comme on a pu le constater par l'étude complémentaire menée entre 0 et 225 bars. Pour tirer le maximum de renseignements de ce type de spectre, l'idéal serait d'effectuer des enregistrements avec un résolution d'appareil réduite au minimum avec un comptage par accumulations successives. Ceci est hélas matériel-lement impossible car le temps d'accumulation serait alors de plus d'une journée pour un seul spectre !

Les effets de la pression hydrostatique sur le profil des spectres étudiés à cette température se sont révélés moins importants que ceux notés à 32°C. Ceci s'est répercuté sur les anomalies d'évolution de points expérimentaux, ne nous permettant pas d'établir une interprétation sur la base de ces deux lois de variation. Une hypothèse émise sur la base de mouvements de réorientations moléculaires indique alors que cette

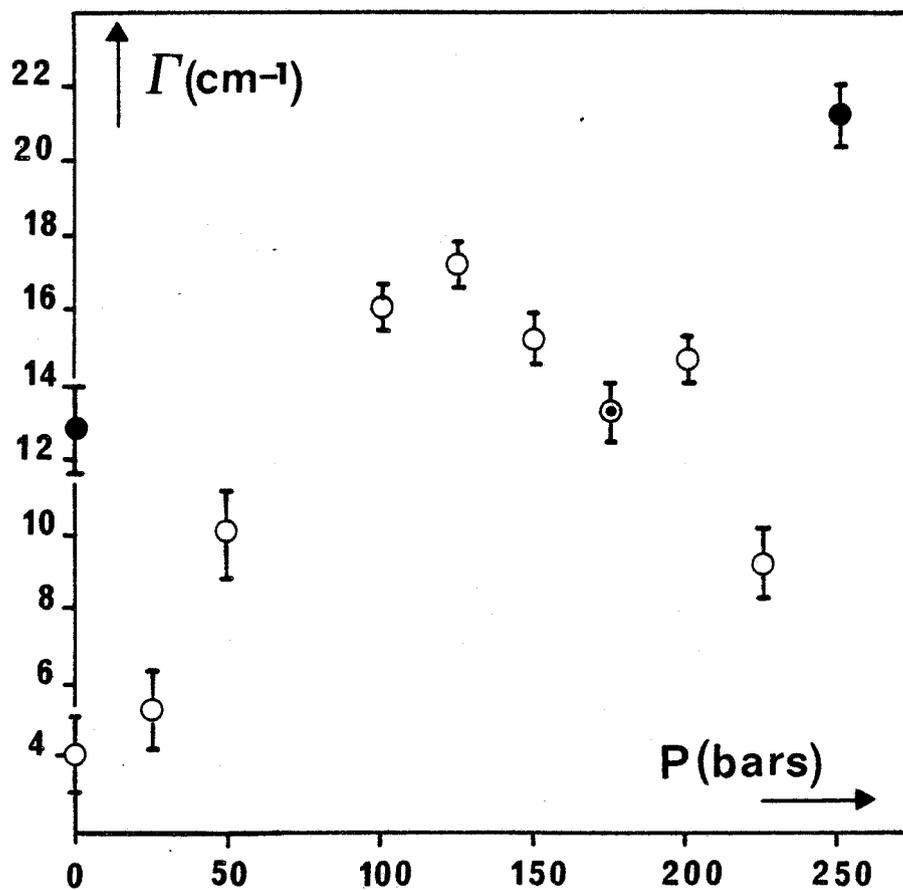


Figure 29
Largeur de la composante quasiélastique
29°C complémentaire HV



transition se produit avec le ralentissement des mouvements de relaxations moléculaires pour la symétrie B_{2g} (qui correspond à ce qui est observé en polarisation HV pour la phase de plus haute symétrie ici) soit probablement alors de réorientations autour d'un axe parallèle à \vec{b} . Cette interprétation serait alors en accord avec des résultats obtenus par d'autres techniques de mesure, ainsi que ce qui a été observé à basses températures préconisant que les transitions sont accompagnées par un mécanisme ordre-désordre [1]. Le ralentissement noté lorsqu'on s'approche de la transition serait contrecarré par d'autres influences qui induisent un effet contraire dans la seconde phase incommensurable.

La série de mesures qui a été opérée entre 0 et 225 bars laisse soupçonner l'existence d'une transition dans le domaine de la phase paraélectrique qui n'aurait jamais été reportée auparavant.

Des accidents d'évolution s'étant manifestés autour de 1500 bars pour un certain nombre de paramètres, nous suggèrent que la transition entre la phase VII et la phase IV se tient autour de 1500 bars confirmant l'hypothèse émise pour l'iso-therme 32°C où cette transition semblait apparaître plus tôt que prévu par le diagramme.

L'ensemble des zones de transitions qui ont été obtenues pour l'isotherme $T = 29^\circ\text{C}$ est consigné dans le tableau 5. Conjointement sont reportées les zones de transitions prévues par le diagramme établi par mesure de la constante diélectrique.

Pression					
ce travail	1	[100-150]	[1050-1200]	[1380-1500]	
Shimizu et al.	1	[670-800]	[1080-1220]	[1590-1660]	
Phase		I	II	VII	IV
nature		para- électrique	incom.	incom.	ferro- élastique

Tableau 5

Séquence de transitions établie par diffusion Raman à $T = 29^\circ\text{C}$

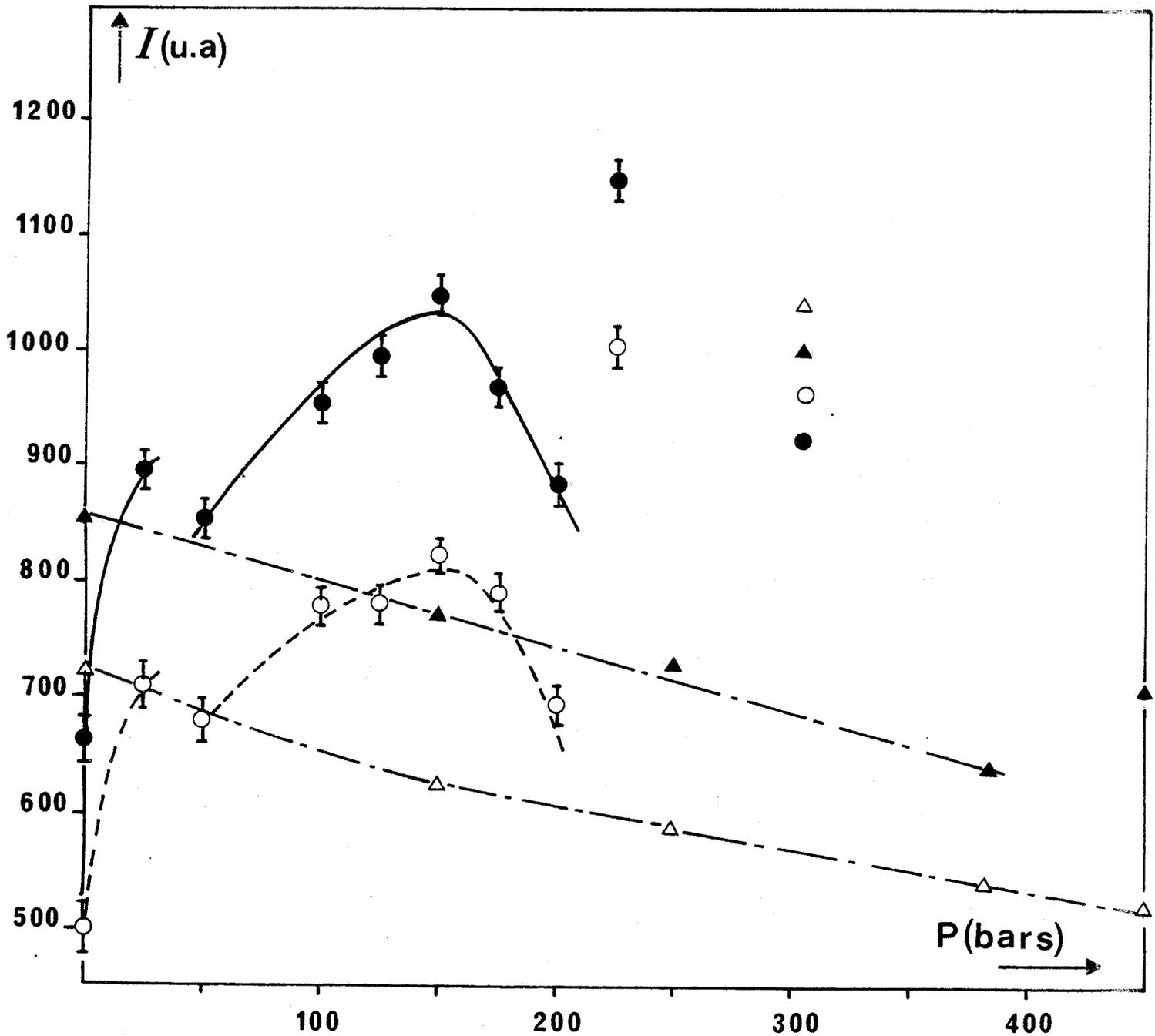


Figure 30
T = 29°C. Polarisation HV
Intensités des modes de bending

- △ 130 cm^{-1} 1ère série
- ▲ 116 cm^{-1}
- 130 cm^{-1} série complémentaire
- 116 cm^{-1}



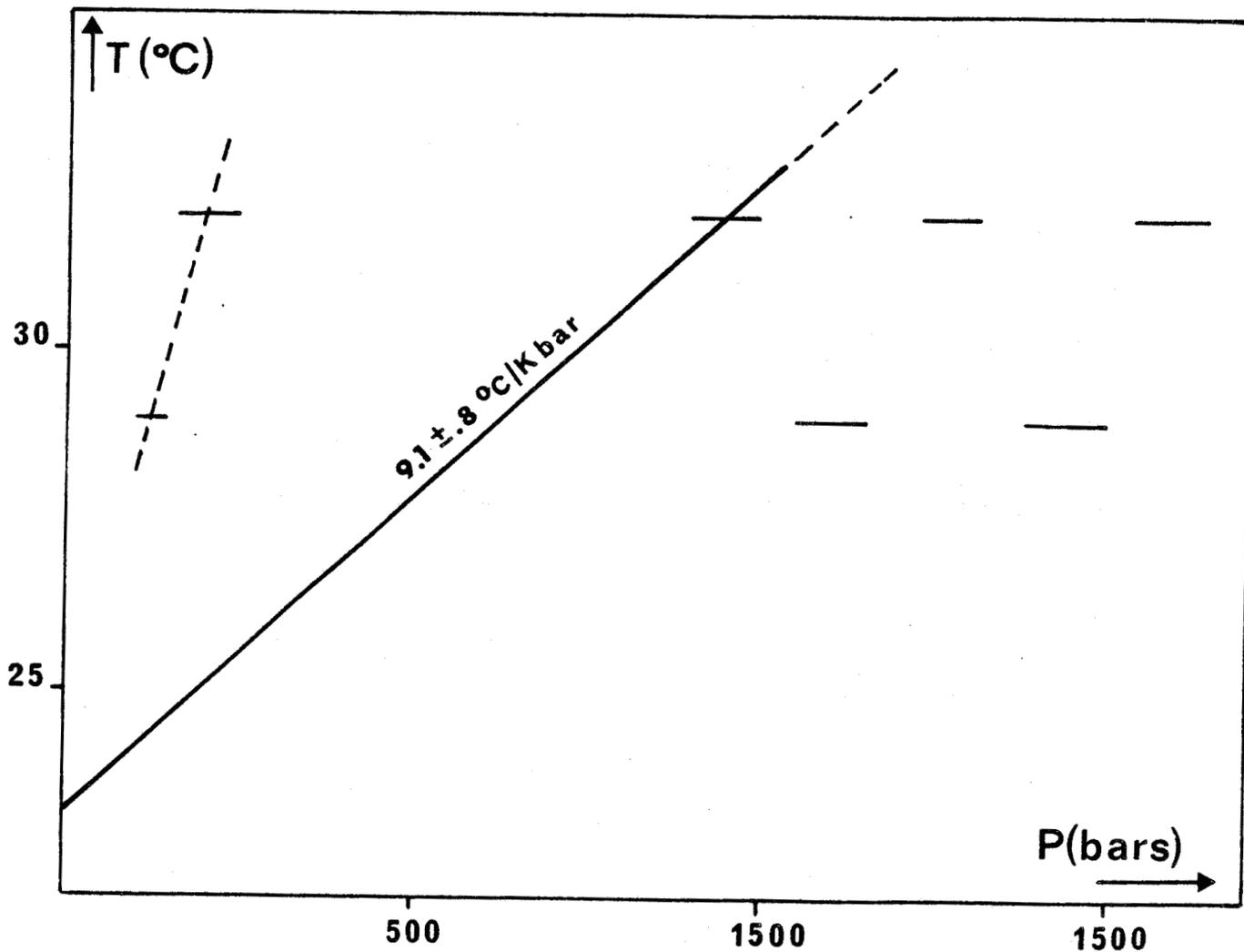


Figure 31
Construction du diagramme de phase à partir
des résultats obtenus à 29°C et 32°C

Mise à part la transition à 125 bars, non prévue par le diagramme, et la transition entre les phases VII et IV, nos résultats montrent un accord satisfaisant avec le diagramme de phase obtenu par Shimizu et al.

A partir des zones de transitions déterminées par les études menées à $T = 29^{\circ}\text{C}$ et $T = 32^{\circ}\text{C}$, nous proposons une partie du diagramme reporté sur la figure 31.

1) la ligne de transition entre les phases I et II n'est déterminée qu'à partir de la zone trouvée à 32°C [900,1000] bars et le point parfaitement connu à pression atmosphérique. Nous obtenons une valeur de :

$$\left[\frac{dT}{dP} \right]_{(I \rightarrow II)} = 9.1 \pm .8^{\circ} \text{C} / \text{Kbars}$$

La valeur déterminée par mesure de la constante diélectrique était de $12 \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{Kbar}$. La différence entre la valeur donnée par Shimizu et al. avec celle que nous avons trouvée provient de ce que les points de transition pris à pression atmosphérique pour déterminer la valeur de cette pente sont différents, 20°C dans le cas de Shimizu et al., 23.2°C dans notre cas. Nous avons choisi cette température de 23.2°C car elle était fournie, dans le cas d'autres techniques d'investigation, par la majorité des auteurs.

Un calcul mené avec 20°C comme température de référence dans notre cas conduisait à une valeur de pente de $12.6 (\pm .6)^{\circ}\text{C}/\text{Kbar}$ par conséquent tout à fait d'accord avec les résultats établis par Shimizu et al.

On remarque que la ligne de transition entre les phases I et II dont nous venons de calculer la pente moyenne passe par le domaine [600,700] bars de l'isotherme 29°C , là où nous avons signalé l'éventualité de la présence de cette transition.

2) les lignes de transition entre les phases II et VII d'une part et les phases VII et III d'autre part, seront déterminées avec l'aide des résultats de l'isotherme $T = 14^{\circ}\text{C}$. Toutefois, pour ce qui concerne la transition entre les phases II et VII à 29°C , rien ne permet de dire si elle est située à proximité du domaine d'existence de la phase ferroélectrique.

II.7 - Isotherme 14°C

Les enregistrements selon cette isotherme ont été réalisés selon les polarisations HV et VH. A pression atmosphérique, la phase de départ est la phase incommensurable $(2/5 + \delta) \vec{a}^*$ l'isotherme a été explorée en pression entre les valeurs 1 bar et 750 bars qui nous ont fait traverser la phase II incommensurable, la phase III ferroélectrique, la phase VII incommensurable de vecteur d'onde $(2/5 + \delta) \vec{a}^*$ et la phase IV monoclinique ; les différentes phases ainsi que les pressions de transitions sont reportées dans le Tableau 6.

Phase	incommensurable	orthorhombique ferroélectrique	incommensurable	monoclinique ferroélastique
groupe spatial		$Pn_{2,a}$		$P2_1/n \ 1 \ 1$
vecteur de la modulation	$(2/5 + \delta) \vec{a}^*$	$2/5 \vec{a}^*$	$(2/5 - \delta) \vec{a}^*$	$1/3 \ a^*$
Pression (+) (bars)	1	320	550	670
	(*) 1	400	570	670

Tableau 6

Séquence de transitions du TMatC-Zn à 14°C
 [+] Mesure de cp ; [*] Mesure de la constante diélectrique

Les points de mesures réalisés sont reportés sur le diagramme de la figure 4 et ont été déterminés de façon à couvrir toutes les transitions prévues par le diagramme.

7.A - POLARISATION HV

Les spectres enregistrés selon cette polarisation à partir du second échantillon s'avèrent être de moins bonne qualité que ceux tirés du premier échantillon. Malgré cela, l'ajustement par moindre carré de ces spectres et particulièrement de spectres enregistrés à pression égale pour les deux cristaux montrent un accord très satisfaisant.

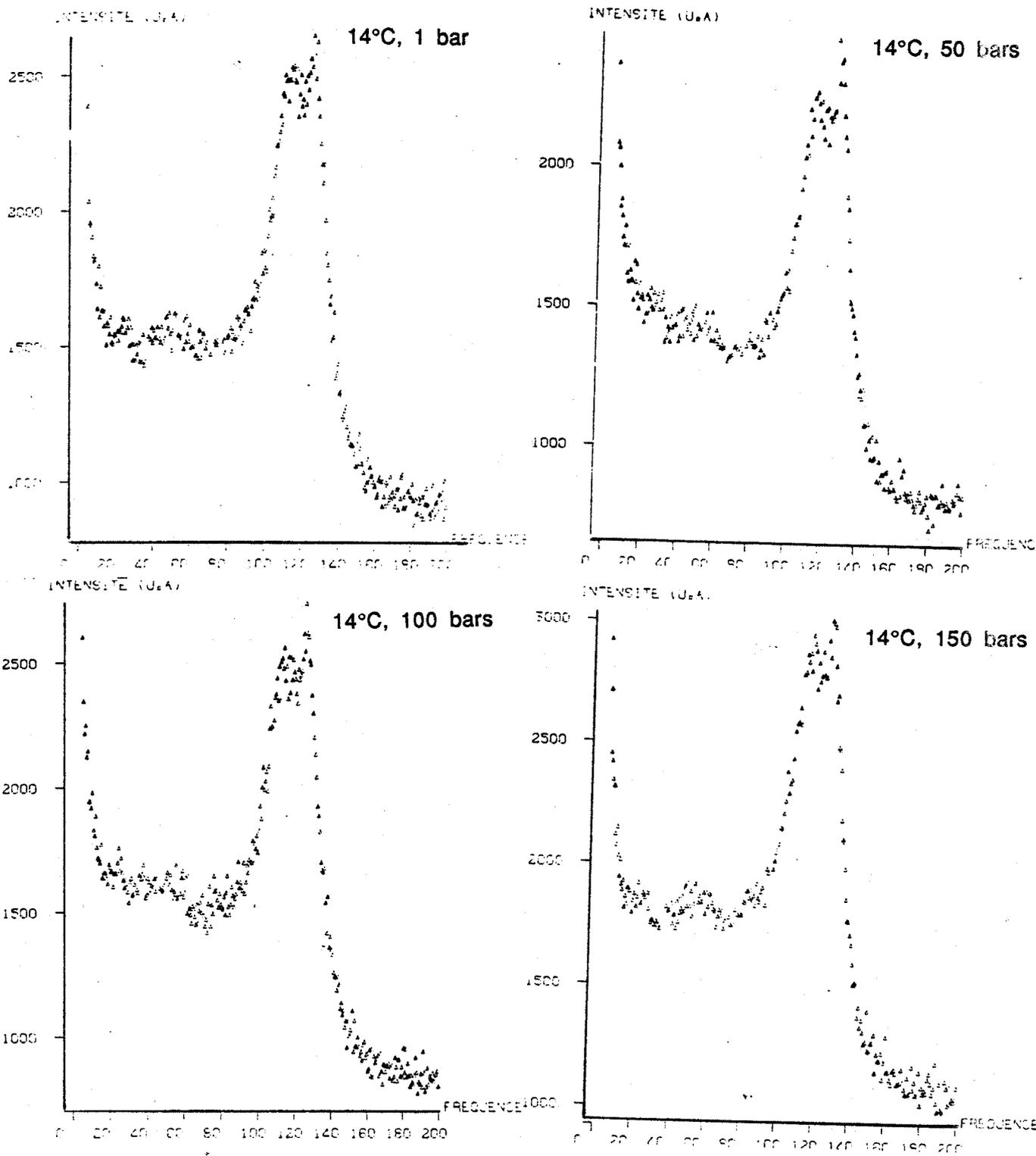


Figure 32
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression



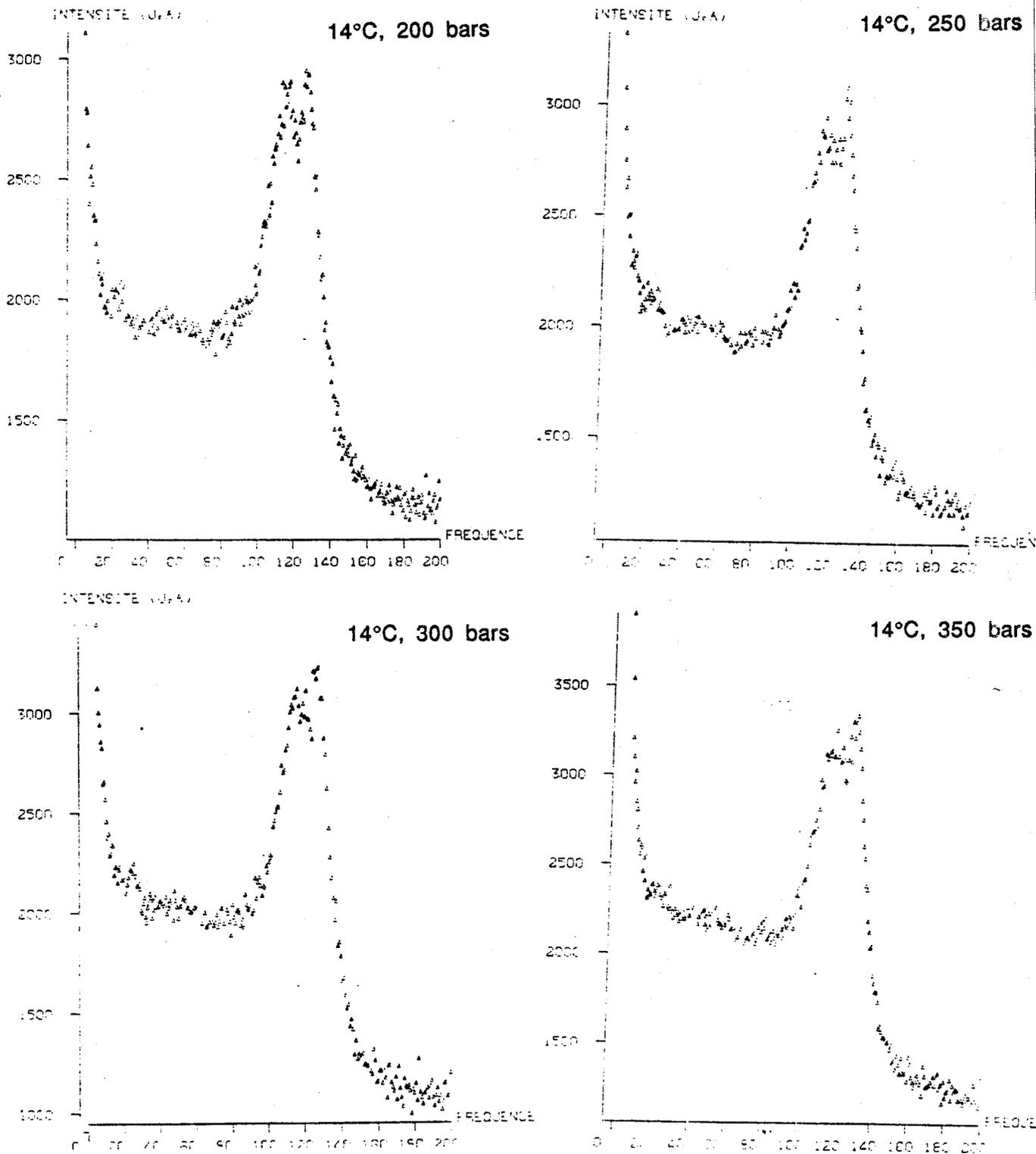


Figure 32
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression

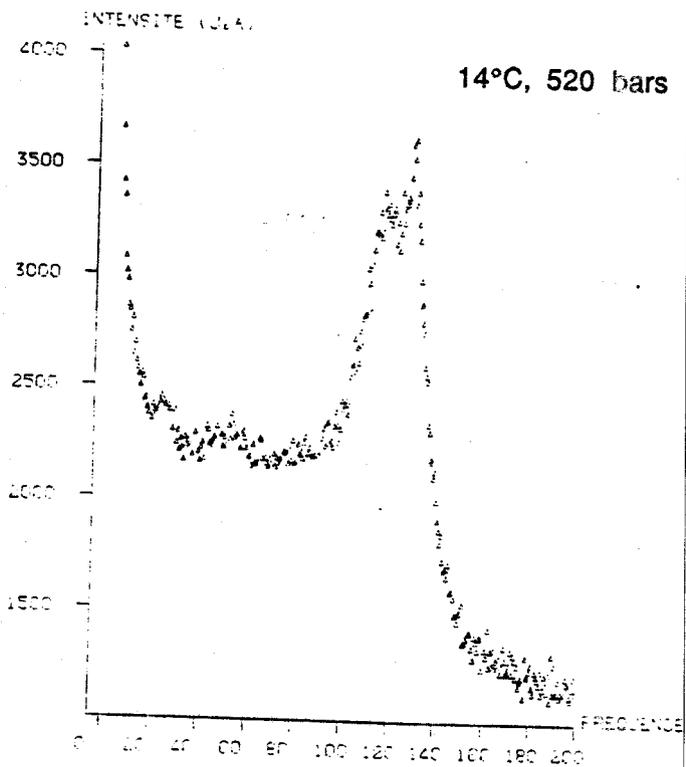
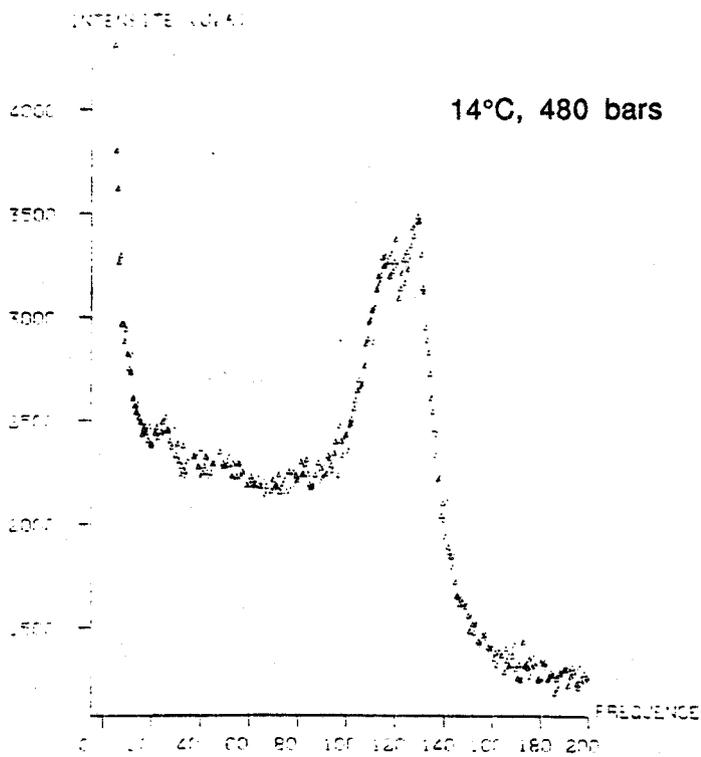
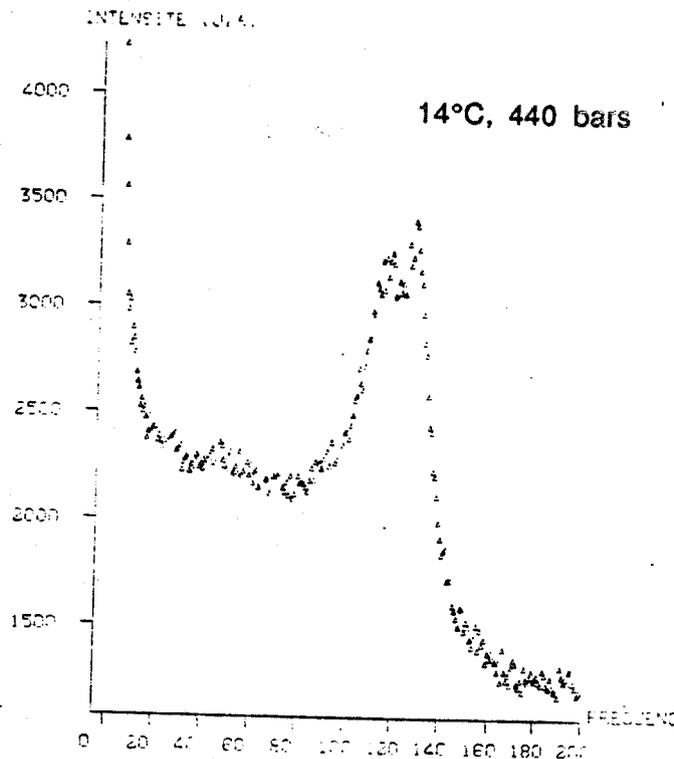
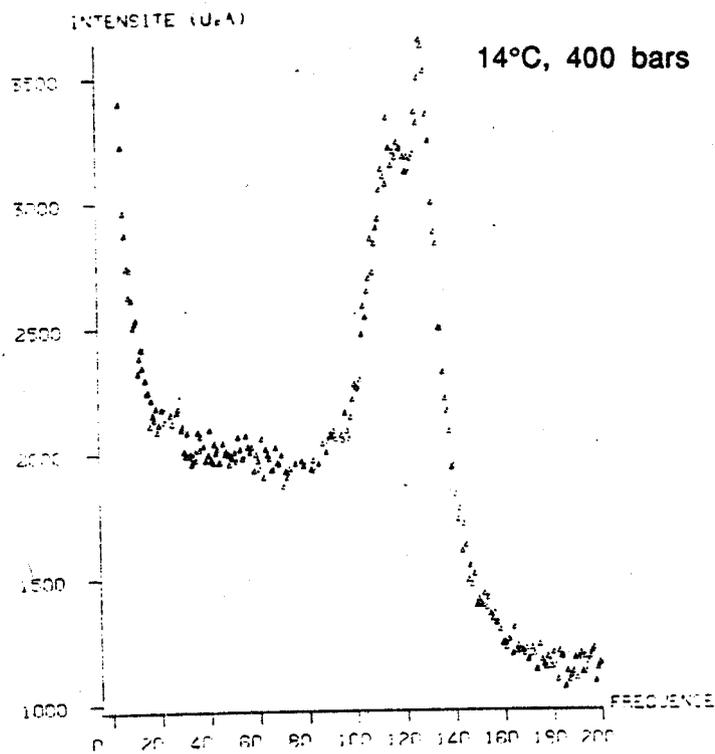


Figure 32
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression



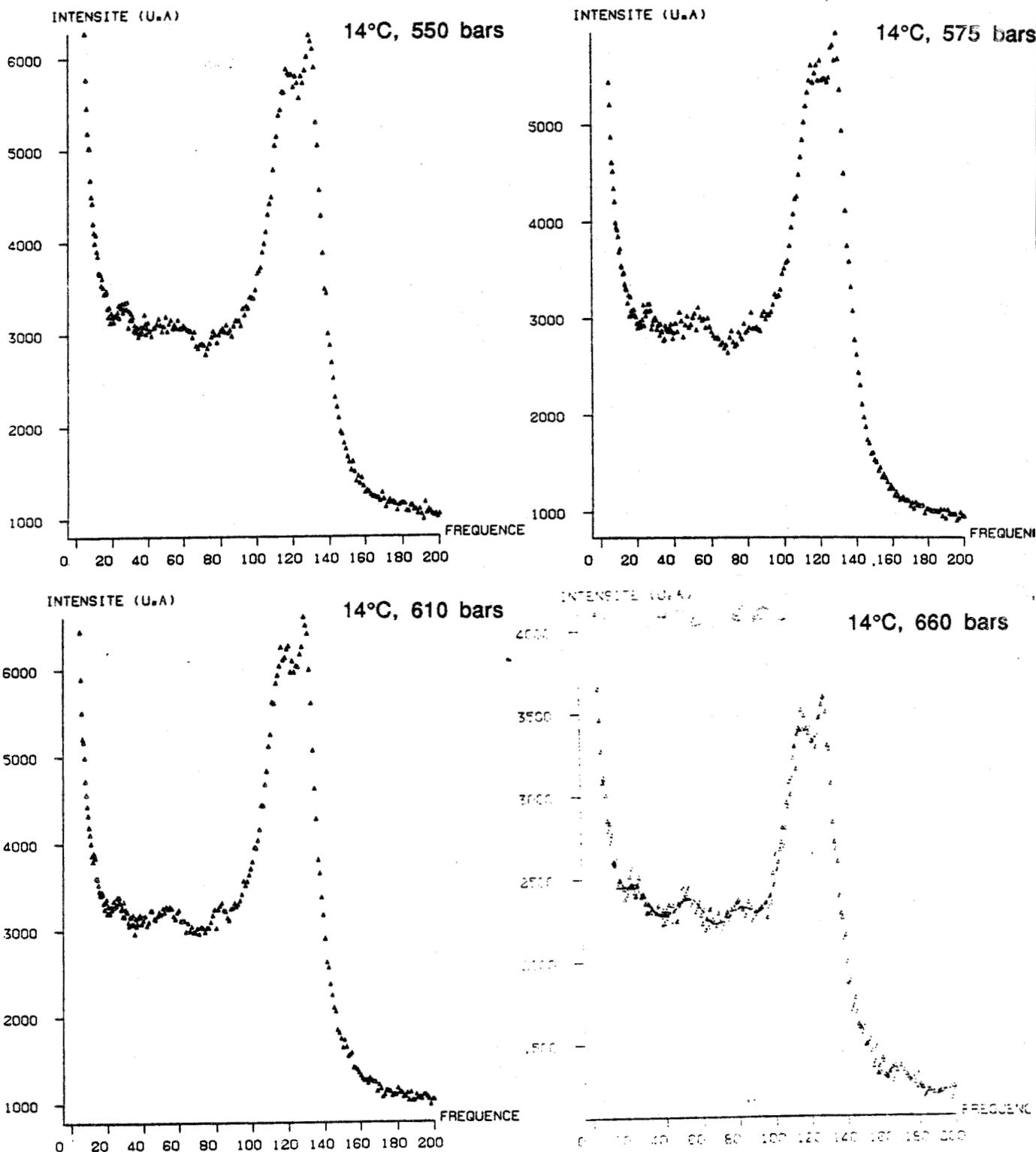


Figure 32
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression

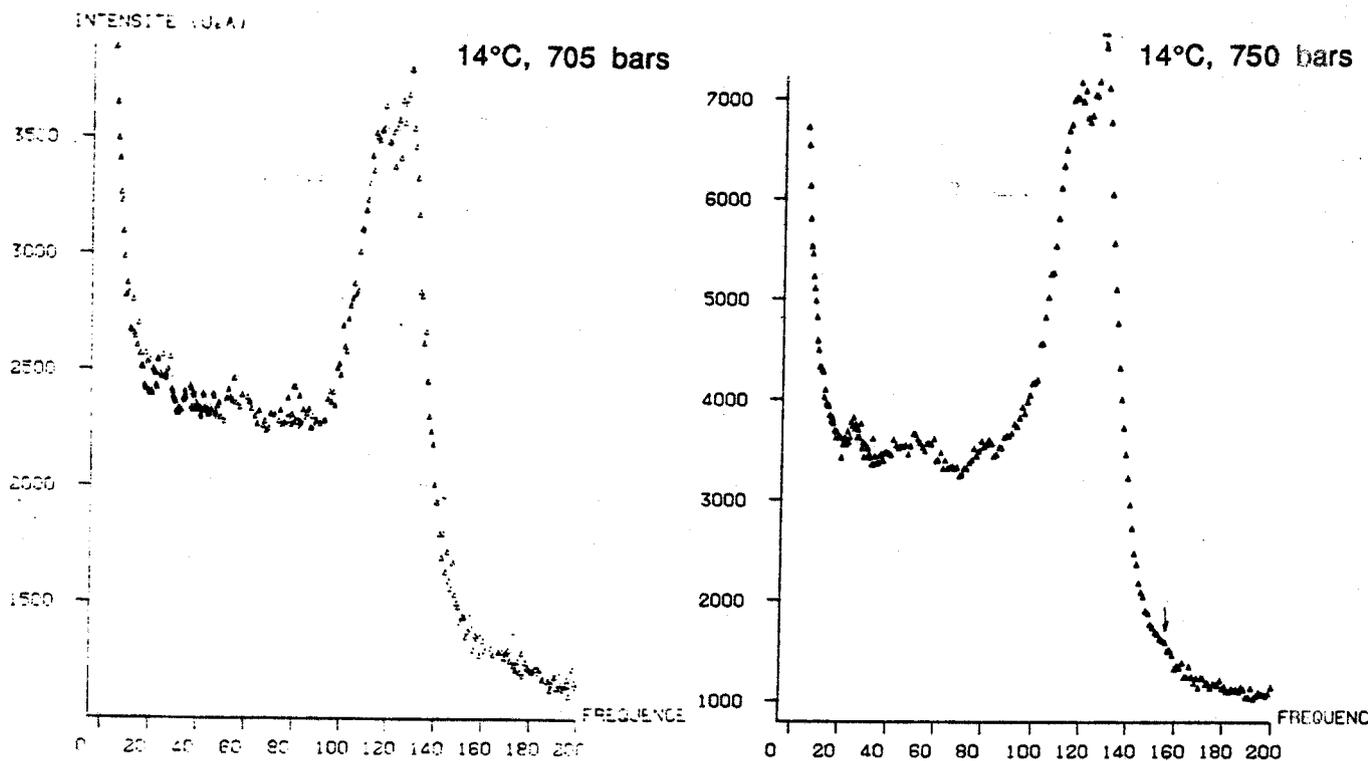


Figure 32
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution du profil des spectres en fonction de la pression



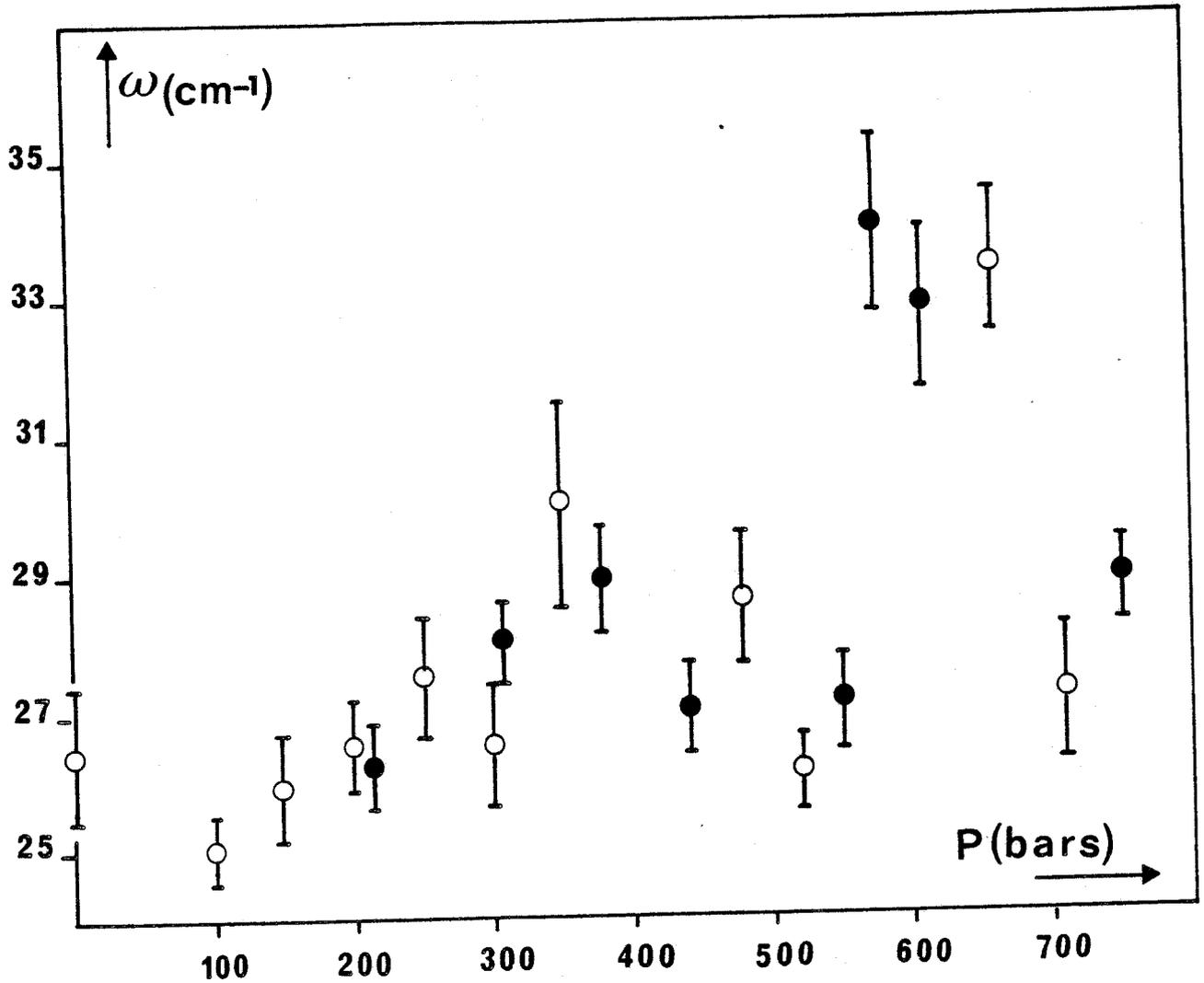


Figure 33
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution de fréquence du mode à 27 cm⁻¹ en fonction de la pression

A.1 - Evolution de profil des spectres en fonction de la pression

Alors que dans le cas des deux autres isothermes le point de départ de l'exploration en pression était situé à 1 bar et correspondait à la phase haute température commensurable, ici le point situé à pression atmosphérique correspond à la phase incommensurable de vecteur d'onde $2/5 a^* (1 + \delta)$.

Pour les basses pressions, la largeur de la raie de diffusion quasiélastique semble moins importante que dans la phase haute température et paraît augmenter avec la pression.

Les spectres de polarisation HV à $T=29^\circ\text{C}$ et $T = 32^\circ\text{C}$ montrent à basse pression une bande à 25 cm^{-1} dont le sommet est plus haut que celui présenté par la bande large à 55 cm^{-1} . Avec l'accroissement de pression, cette bande perdait de son importance et son niveau atteignait celui de la bande large (Figures 11,18) lorsque la phase incommensurable était atteinte pour recroître ensuite. Ici, à $T = 14^\circ\text{C}$, pour une pression de 1 bar, le niveau de la bande à 25 cm^{-1} est légèrement inférieur à celui de la bande large à 55 cm^{-1} (Figure 32).

L'ensemble de ces deux bandes évolue en fonction de la pression et le niveau de la raie à 25 cm^{-1} tend à s'élever légèrement au-dessus de celui de la bande large à 55 cm^{-1} .

Pour une pression de 150 bars, on retrouve une situation analogue à celle notée pour une pression de 1 bar, ce qui pourrait signifier l'existence d'une transformation dans cette zone de pression.

Au-delà de 150 bars, le mode à 25 cm^{-1} présente de nouveau un sommet plus haut que celui de la bande localisée autour de 55 cm^{-1} . L'intensité du mode à 25 cm^{-1} diminue avec les valeurs de P croissantes jusque 440 bars.

Entre 350 et 400 bars, on note une très forte variation de l'intensité relative présentée par les deux bandes relatives à des modes de bending situées à 115 et 130 cm^{-1} environ).

A partir de 480 bars, l'importance du mode de basse fréquence augmente de nouveau. Son profil est visible jusque $P = 750$ bars, limite en pression de nos enregistrements et tend à se détacher de la composante de diffusion quasiélastique à mesure que la pression croît.

A 550 bars, on constate une légère modification de la zone spectrale située autour de 90 cm^{-1} . Celle-ci se précise à 575 bars accompagnée du changement de profil de la bande située vers 55 cm^{-1} qui auparavant de forme très arrondie, présente un sommet bien marqué.

L'épaule à 90 cm^{-1} se concrétise par l'apparition d'un mode supplémentaire à cette fréquence pour 605 et 660 bars qui semble s'amortir pour des pressions supérieures.

Ici encore on a constaté l'activité de la zone spectrale localisée autour de 90 cm^{-1} . Elle se manifeste dans un domaine de pression qui pourrait correspondre à la transition entre la phase commensurable III et la phase commensurable VII pour l'isotherme 14°C .

Pour les isothermes $T = 32^\circ\text{C}$ et $T = 29^\circ\text{C}$, l'apparition de l'épaule vers 90 cm^{-1} a été trouvée comme intervenant de pair avec l'apparition de la phase VII.

Nous pouvons déjà, d'après ces diverses observations, établir un lien étroit entre l'apparition de la phase VII et l'activité importante de ce mode.

Les diverses modifications des profils des spectres HV que nous venons de décrire de manière quantitative ont été traduites par les évolutions des intensités, fréquences et largeurs qui nous ont permis de préciser certaines transitions. Nous n'avons pas pu à l'aide de ces évolutions, préciser l'anomalie détectée sur les spectres

pour une pression de 150 bars. Nous verrons plus loin que l'étude des spectres enregistrés selon la polarisation VH nous a apporté quelques informations à ce sujet.

A.2 - Etude de l'évolution des modes de l'intervalle $[5,200 \text{ cm}^{-1}]$ en fonction de la pression

Nous reportons ici les évolutions des paramètres les mieux définis que le programme d'ajustement ait permis d'obtenir. Nous allons examiner l'une après l'autre les évolutions de ces modes :

Le mode à 25 cm^{-1} n'a pu fournir qu'une évolution de fréquence, les valeurs de largeurs obtenues présentaient de trop grandes marges d'erreurs pour être exploitées. Dans la phase incommensurable, la

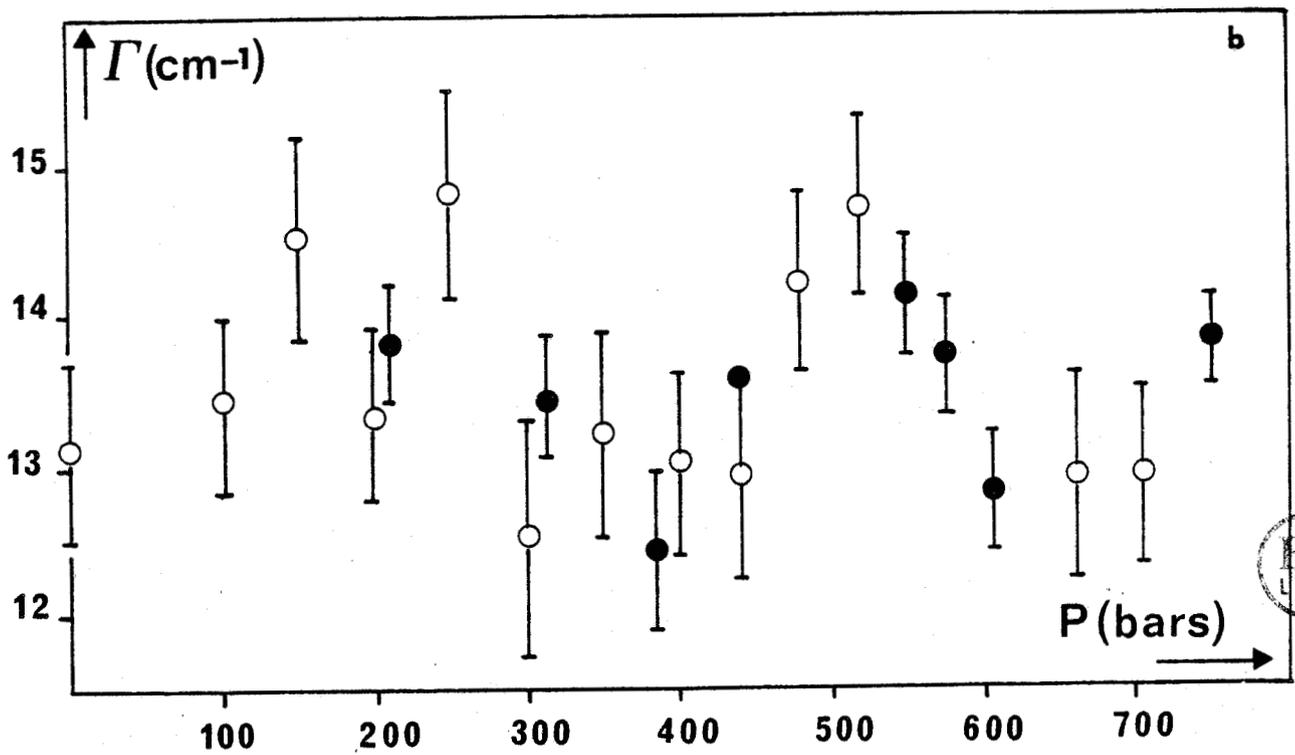
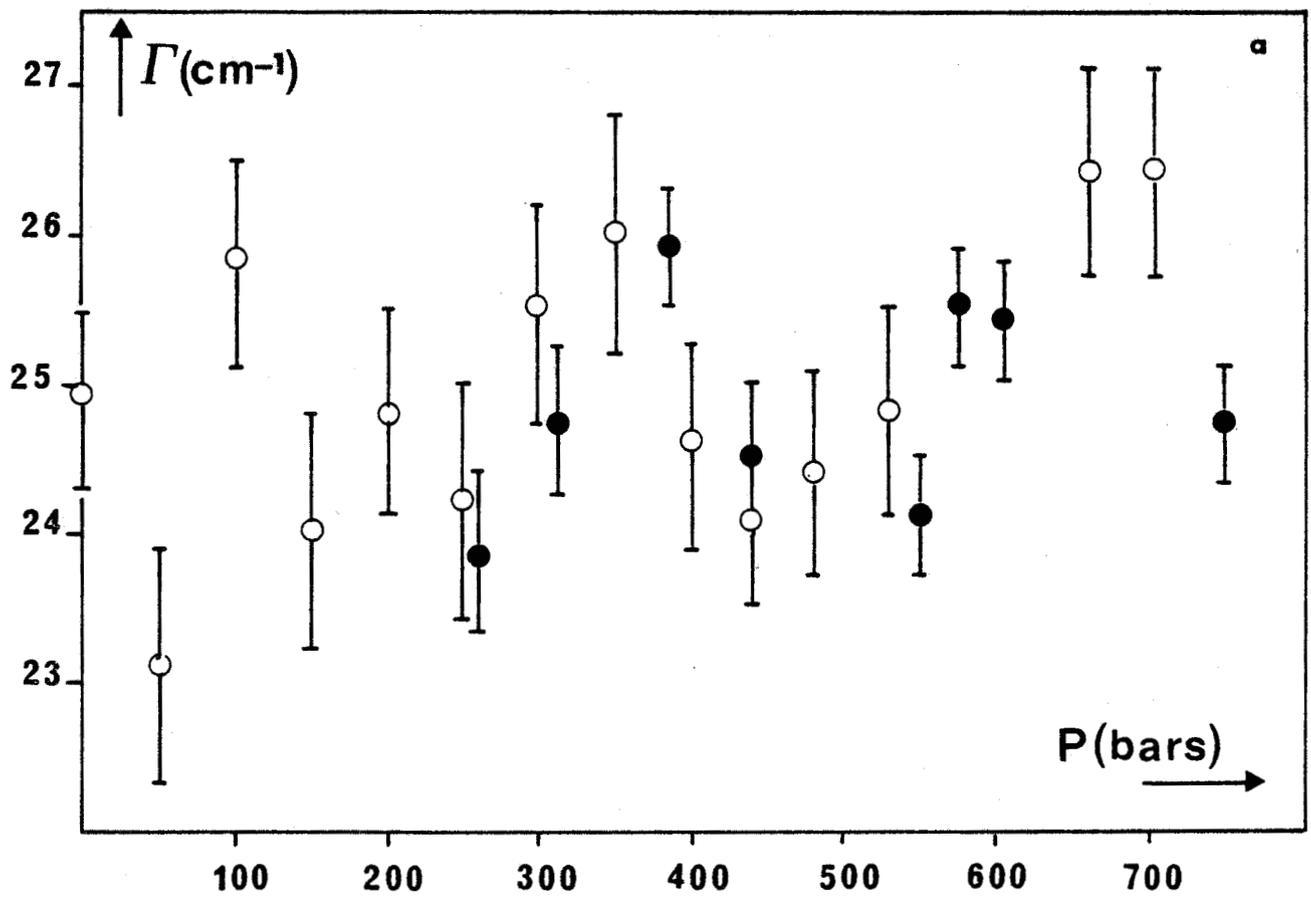


Figure 34

Evolution de largeur des modes de bending à 116 cm⁻¹ (a) et 130 cm⁻¹ (b)



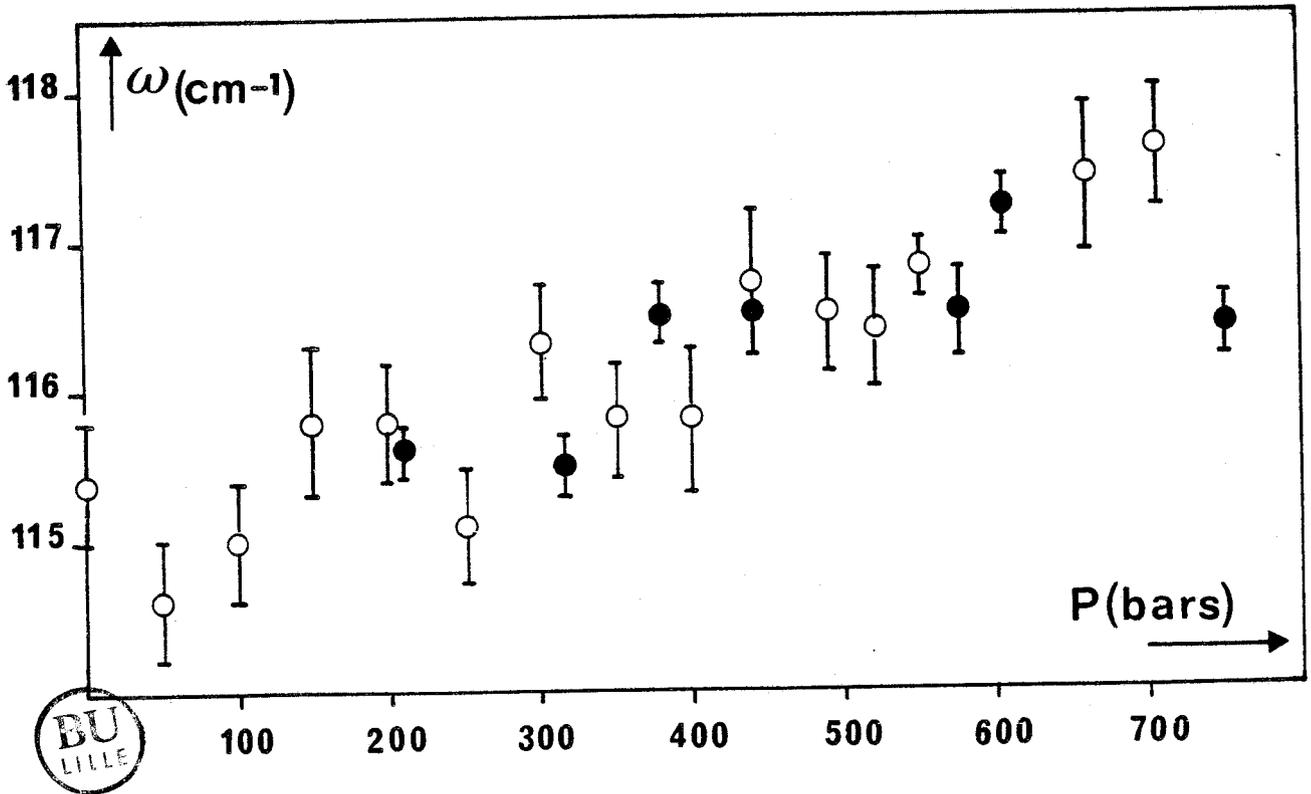
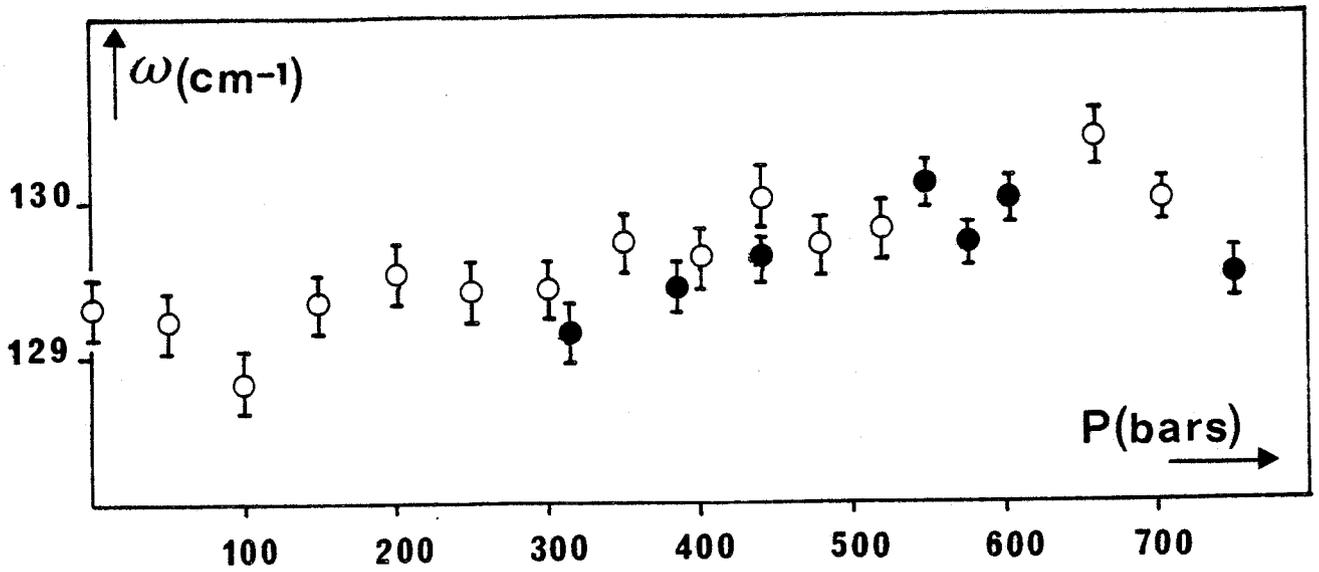


Figure 35
Evolution de fréquence des modes de bending
des tétraèdres de ZnCl₄ (14°C, HV)

fréquence augmente quasi-linéairement (Figure 33) avec la pression vers 350 bars, on note une décroissance de la fréquence jusque 575 bars où la valeur donnée par le fit subit un saut de 7 cm^{-1} . Les spectres ne semblent pas refléter cette brusque variation, elle est probablement due à la modification du profil de la bande large à 55 cm^{-1} . En effet, les trois points dont les valeurs de fréquence sont réparties autour de 33 cm^{-1} , 575 ; 605 ; 660 bars présentent une bande plus marquée qu'aux autres valeurs de pression, à 55 cm^{-1} (Figure 32). Pour $P = 705 \text{ bars}$, la fréquence chute de 7 cm^{-1} .

Autour de 350 bars, première zone de pression où nous avons détecté un changement d'allure dans l'évolution du mode à 25 cm^{-1} , ont été constatés également des changements d'évolution dans les largeurs des modes internes (Figure 34) et dans la variation de fréquence de la bande de bending localisée vers 116 cm^{-1} mais sans pouvoir préciser l'endroit exact de la transition entre les phases II et III.

L'évolution de fréquence du mode situé vers 130 cm^{-1} présente un léger saut entre 550 et 575 bars après une croissance (Figure 35) au travers des phases II et III. Les variations de largeurs des modes de bending (Figure 34) n'apportent pas de renseignements supplémentaires pour cette transition. Entre 660 et 705 bars, les fréquences des deux modes de bending décroissent en fonction de P après une croissance au travers des phases II, III, VII.

Entre 550 et 575 bars, la modification du spectre observée vers 90 cm^{-1} est traduite par un saut de la fréquence du maximum de cette bande (Figure 36). Cette variation de fréquence est d'environ -4 cm^{-1} . Elle coïncide avec la transition entre les phases III et VII prévues par le diagramme. Notons que la transition vers la phase VII est accompagnée également d'un saut de fréquence de ce mode pour les isothermes $T = 29^\circ\text{C}$ et $T = 32^\circ\text{C}$ (Figures 16,23). Le fait semble donc être une caractéristique certaine de la transition qui mène vers la phase incommensurable de vecteur d'onde $2/5 a^* (1 + \delta)$.

La variation de largeur de la Lorentzienne a été trouvée comme suivant globalement une évolution du type $(P - P_a)^\beta$ lorsque la transition vers la phase VII est approchée par valeurs inférieures à la pression de transition P_c pour les isothermes $T = 32^\circ\text{C}$ et $T = 29^\circ\text{C}$ (Figures 17,29).

Dans le cas présent à 14°C, nous avons reporté les valeurs de largeur de la composante quasiélastique obtenues avec des marges d'erreur raisonnables en fonction de la pression. Cette variation est reportée Figure 37. Malgré le peu de points dont nous disposons, il semble que cette évolution soit du même type que celles relevées dans le cas des autres isothermes.

Entre 550 et 575 bars, se produit un saut de la largeur de +1 cm⁻¹.

Ce résultat, qui demande toutefois une confirmation, incite à croire que l'évolution de largeur selon une loi en $(P - P_c)^\beta$ où P_c représente une pression critique et avec le comportement du mode à 90 cm⁻¹, une caractéristique de la transition vers la phase incommensurable VII.

Les différentes évolutions que nous venons d'étudier alliées aux changements notés sur les spectres HV nous font attribuer la transition entre les phases III et V à un point compris dans l'intervalle [550-575] bars.

La transition entre les phases II et III est située autour de 350 bars mais sa localisation requiert les résultats issus des spectres VH. De même la transition entre les phases VII et IV est localisée autour de 660 bars et demande à être précisée par l'étude en polarisation VH.

C - POLARISATION VH

Les manifestations des changements de phase sur l'allure des spectres sont très peu visibles (Figure 38).

Les anomalies qui ont été repérées vers 300 bars lors de l'étude des spectres enregistrés en polarisation HV se traduisent ici par une variation de l'intensité du spectre. Celle-ci commence à croître entre 100 et 150 bars jusque 300 bars, pression au-delà de laquelle on assiste à une chute du niveau de cette intensité.

Comme pour le cas des autres isothermes, la séparation entre les deux raies de bending situées vers 115 et 130 cm⁻¹ est influencée par l'application de la pression. Toutefois, il est malaisé d'en décrire une évolution précise.

Pour nous venir en aide, face au manque d'informations que fournissait le spectre brut, le programme d'ajustement s'est révélé un outil précieux. Il a permis de mettre en évidence des variations de paramètres dont les

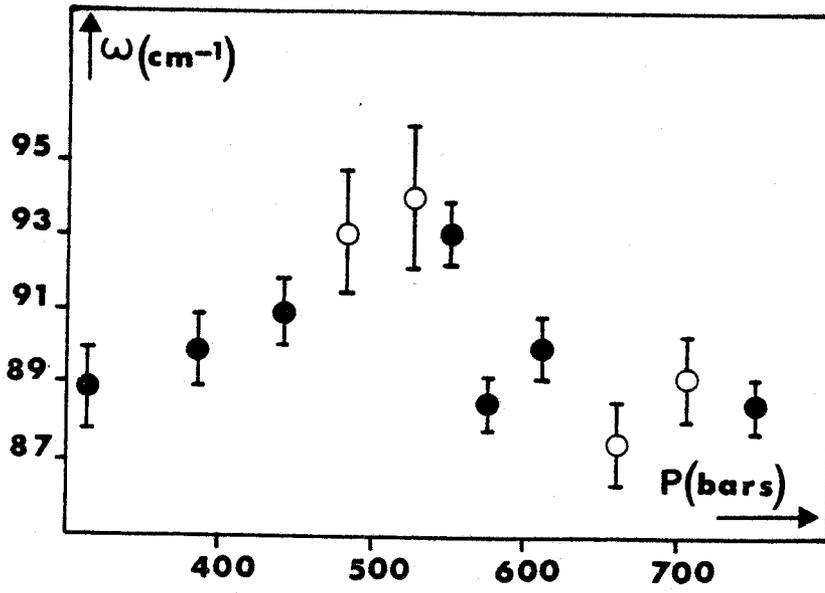


Figure 36
Evolution de la fréquence du mode à 90 cm⁻¹
en fonction de la pression (T = 14°C, HV)

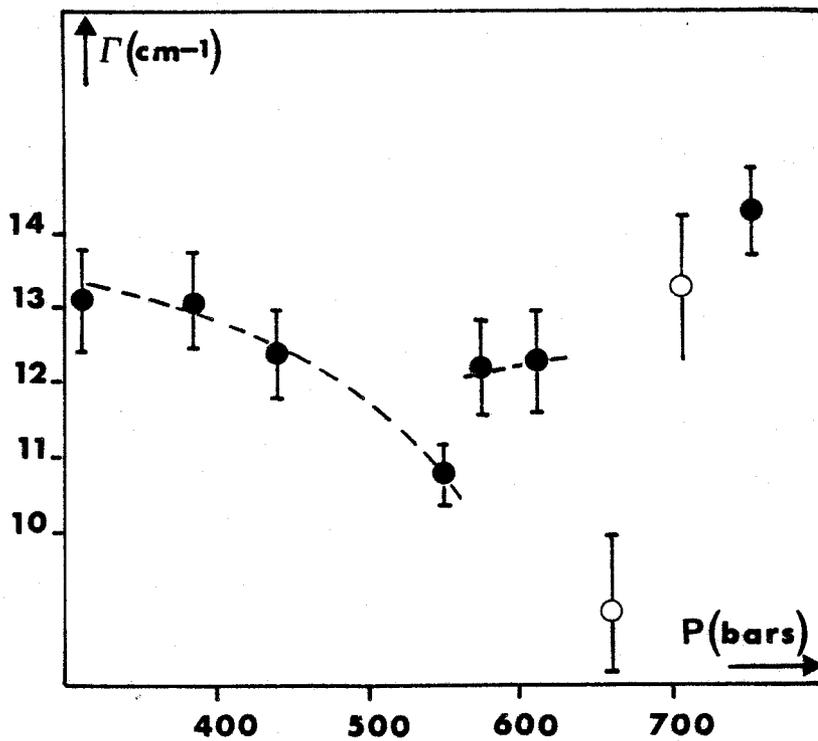


Figure 37
Largeur de la composante de diffusion quasiélastique (T = 14°C, HV)
en fonction de la pression



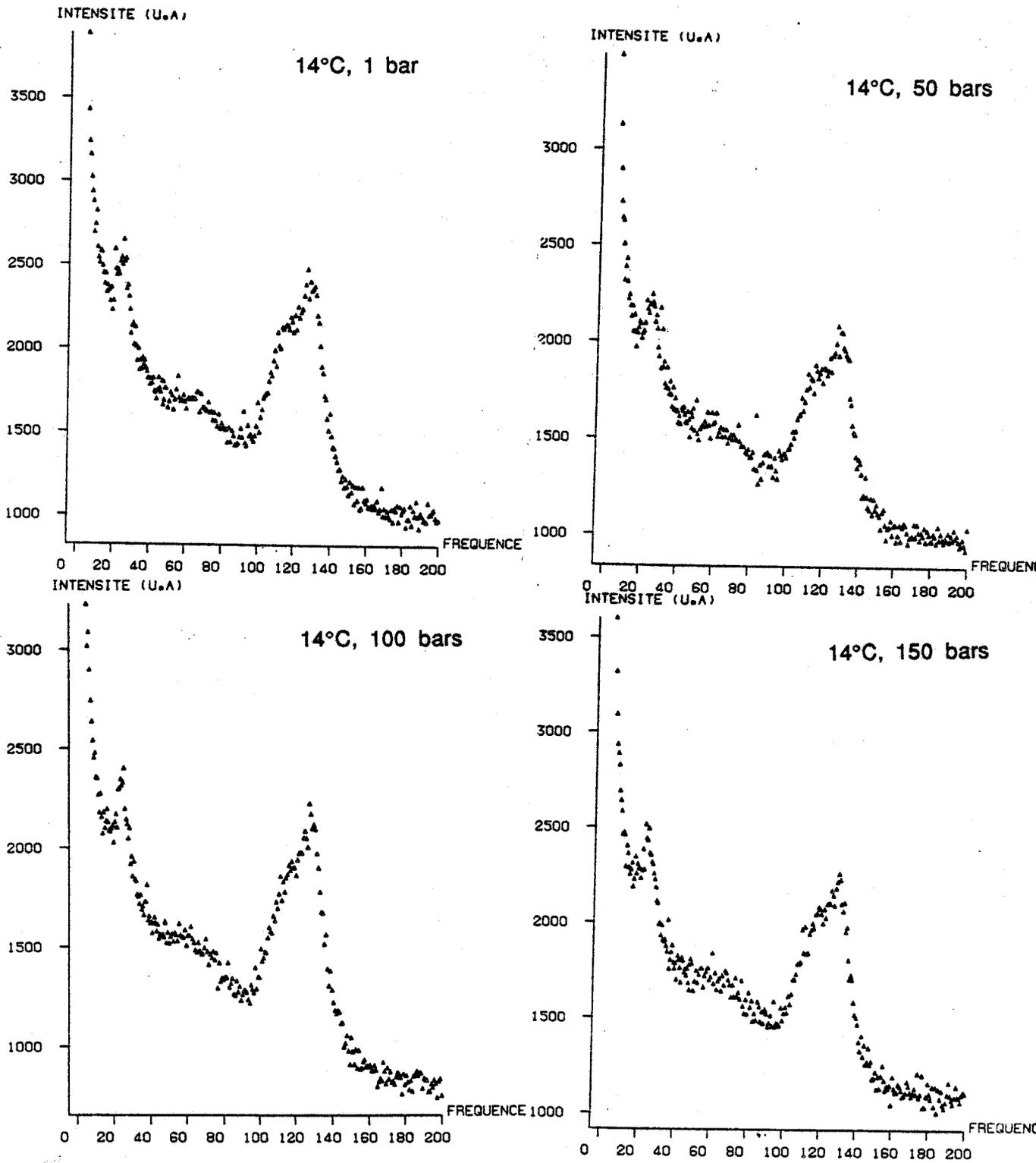


Figure 38

T = 14°C. Polarisation HV
Evolution des spectres en fonction de la pression

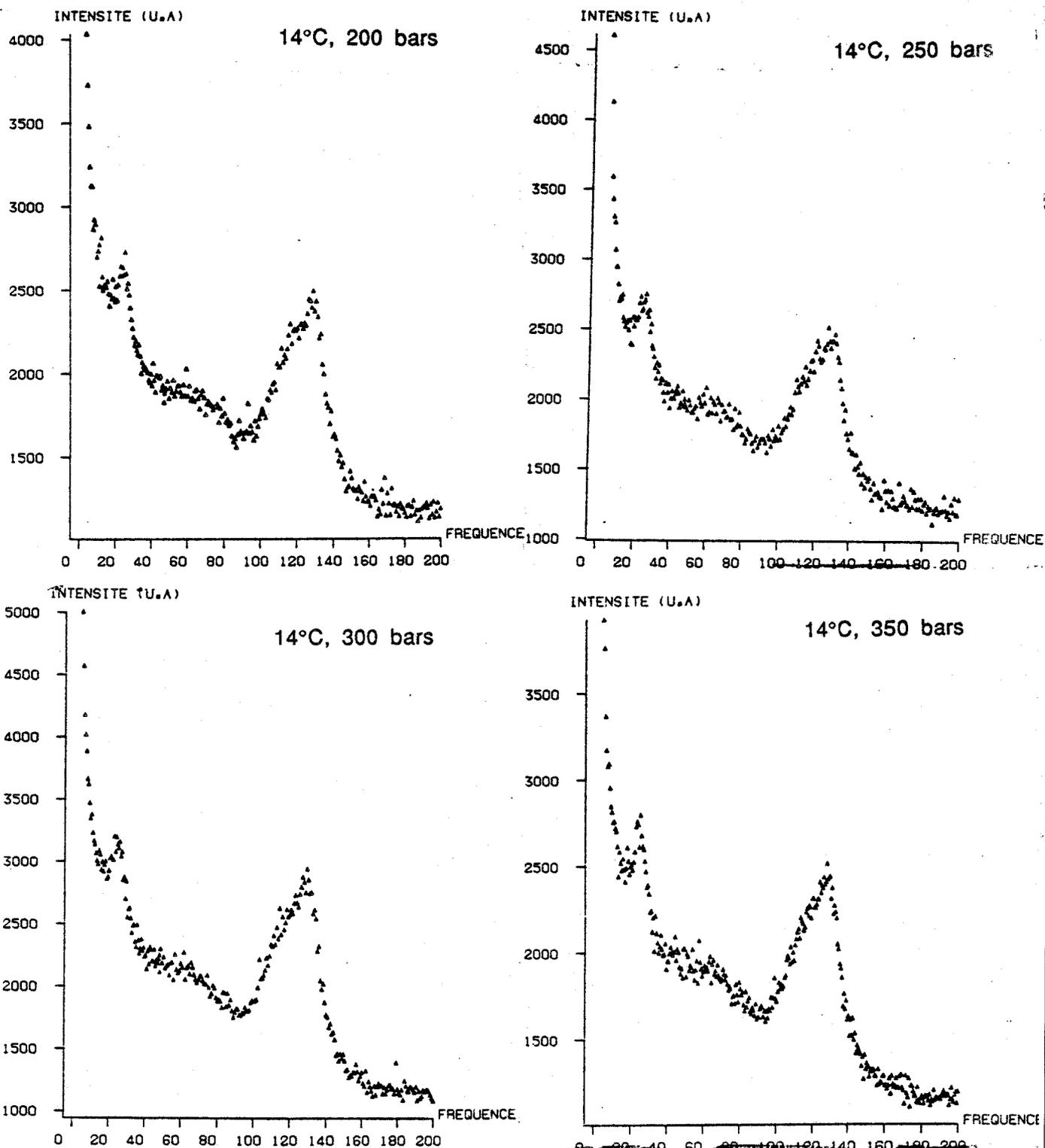


Figure 38
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution des spectres en fonction de la pression



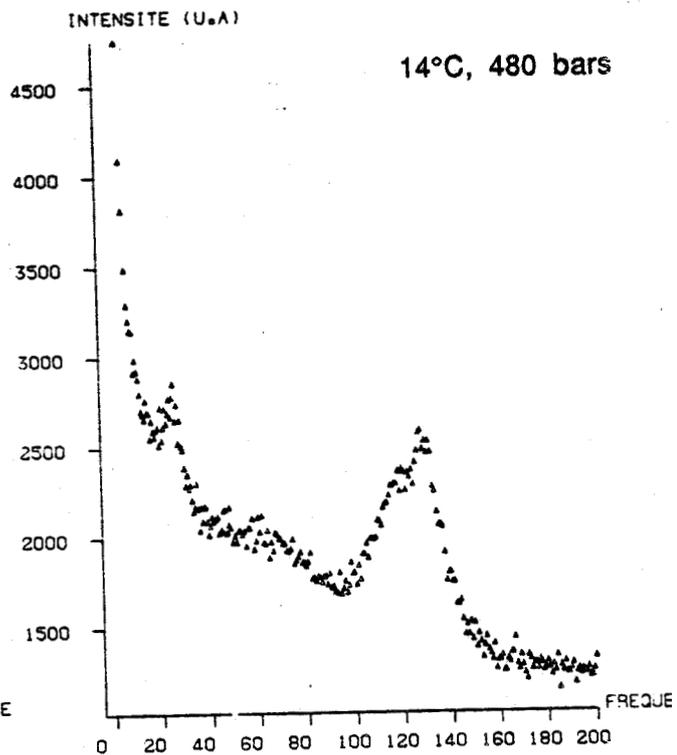
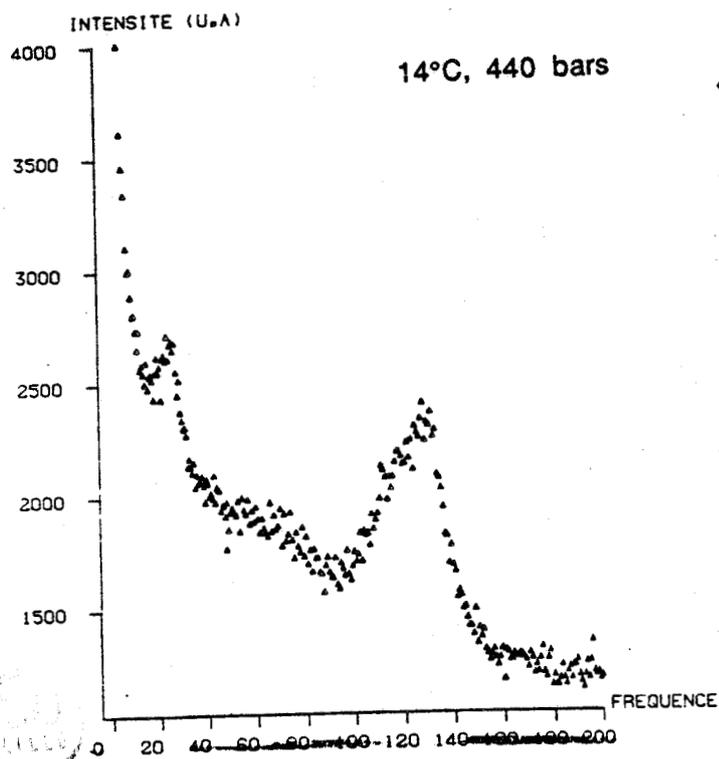
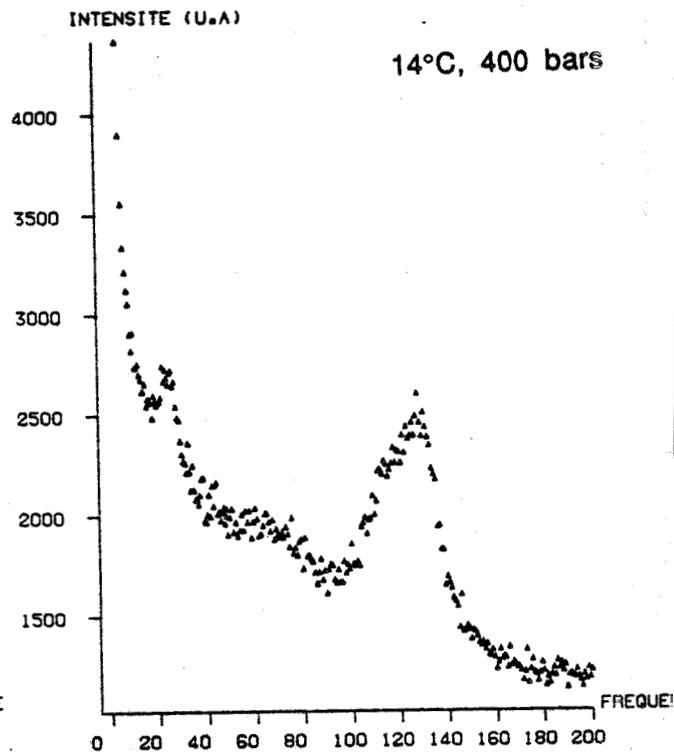
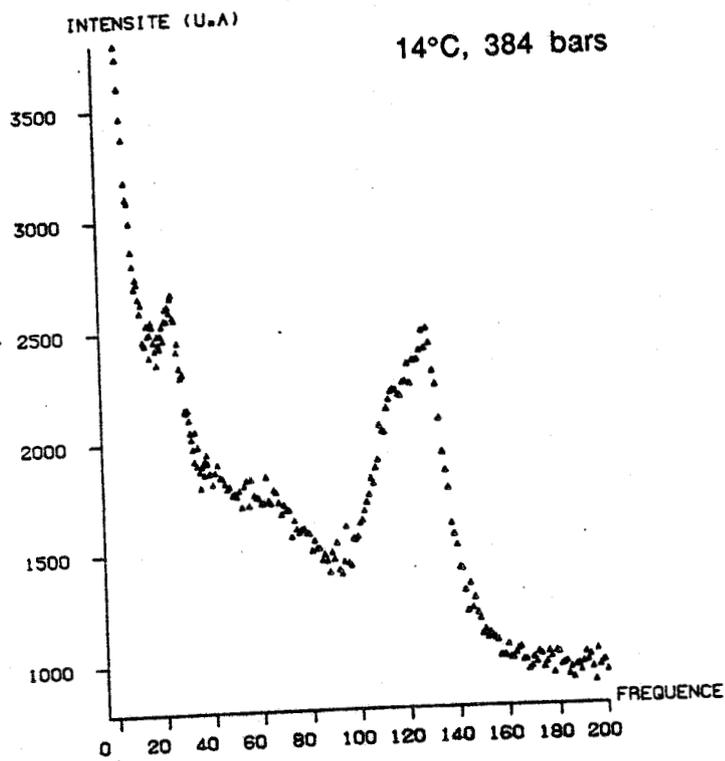


Figure 38
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution des spectres en fonction de la pression

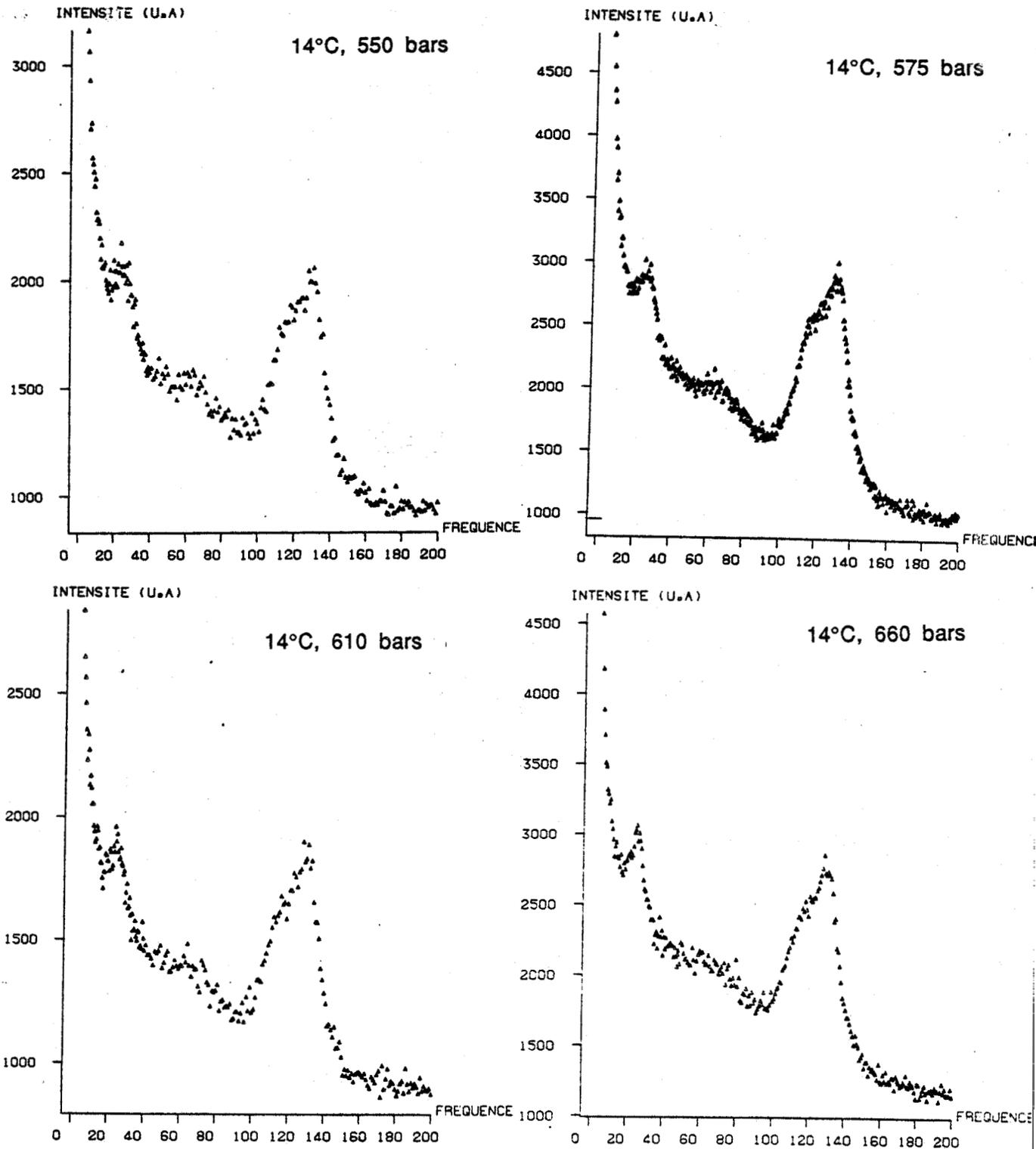


Figure 38
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution des spectres en fonction de la pression



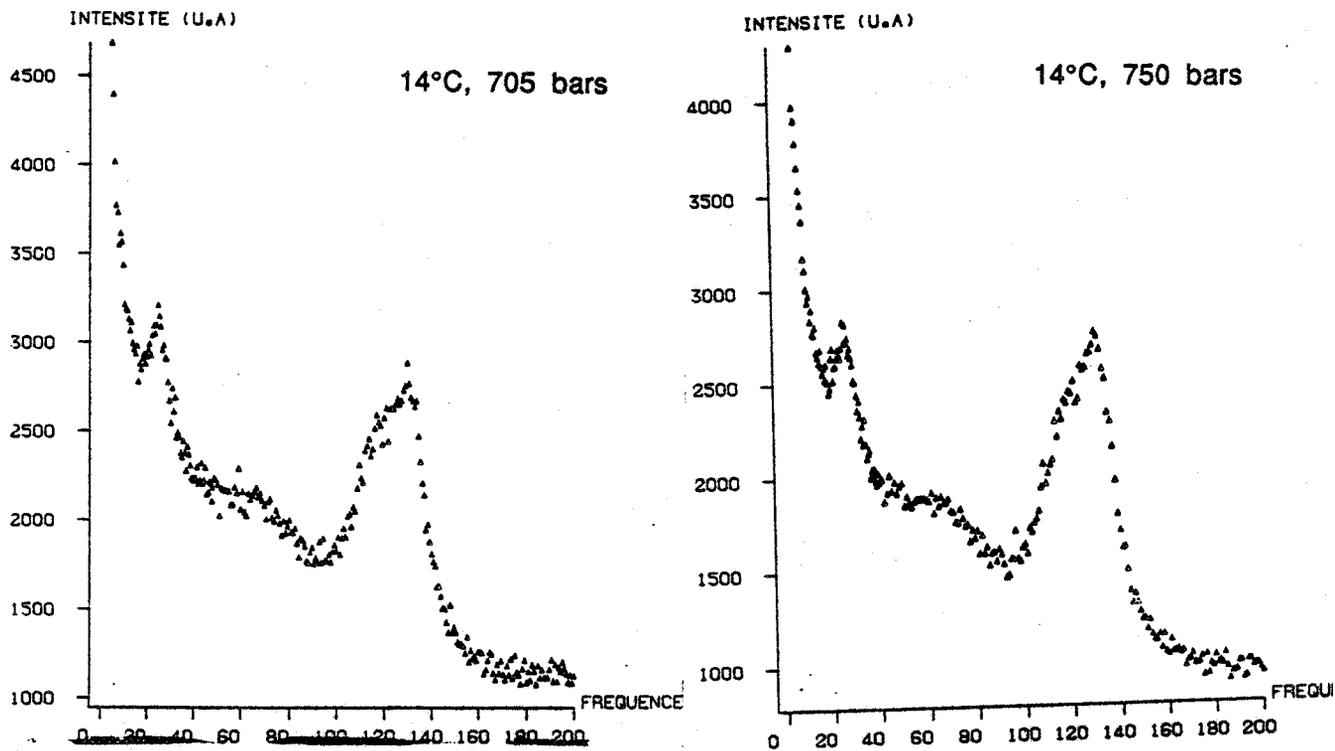


Figure 38
T = 14°C. Polarisation HV
Evolution des spectres en fonction de la pression



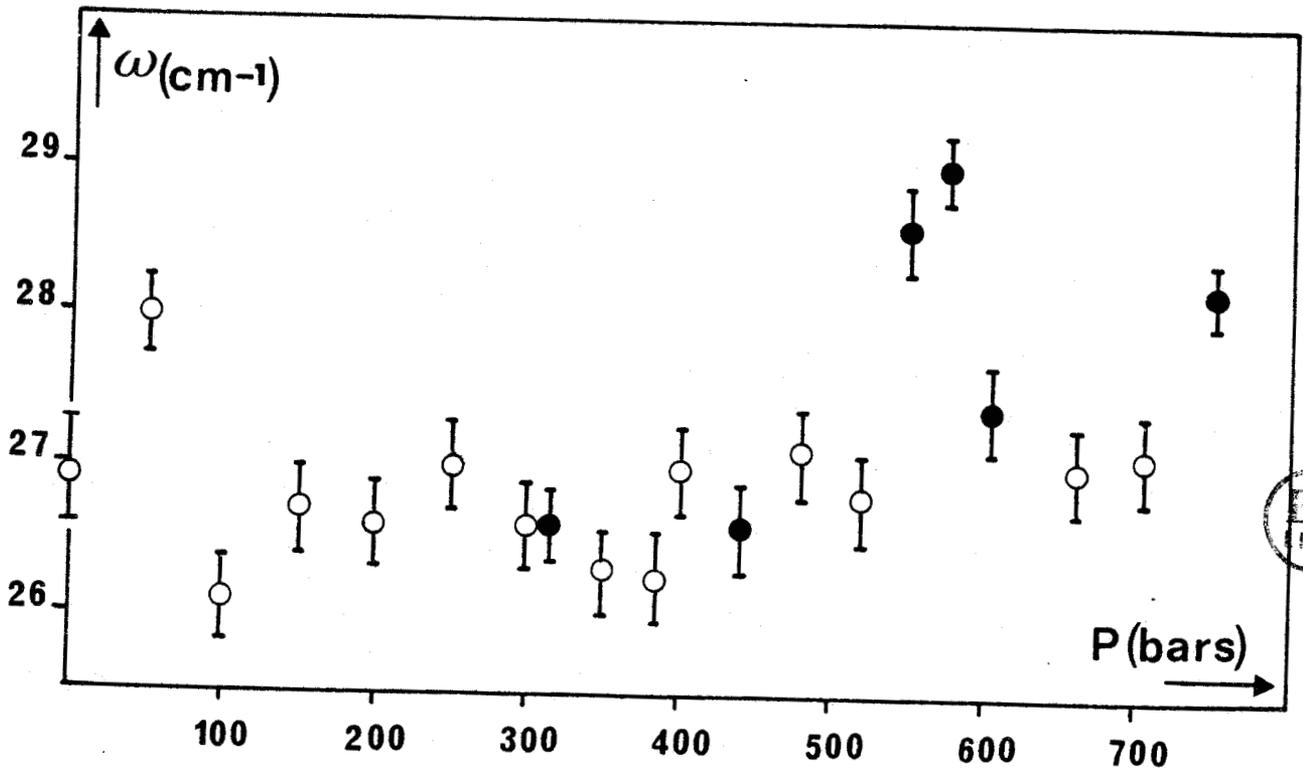
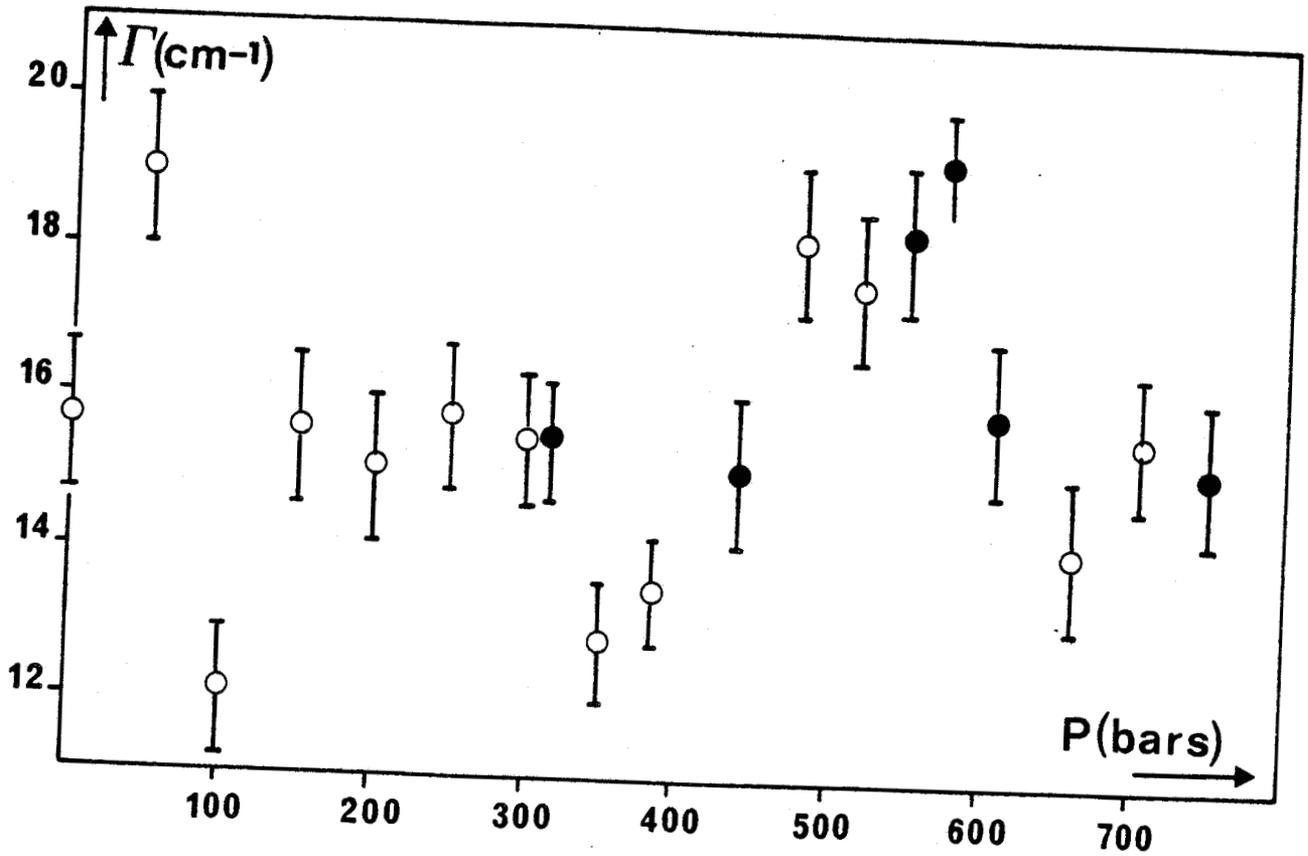


Figure 39
Evolution de fréquences et de largeur du mode
à 27 cm^{-1} en fonction de la pression



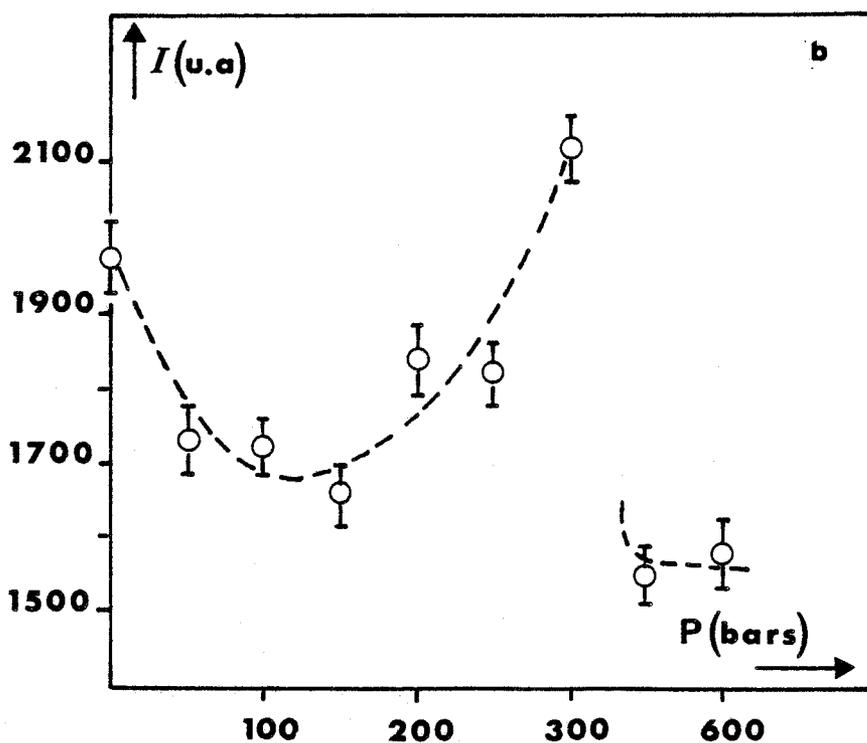
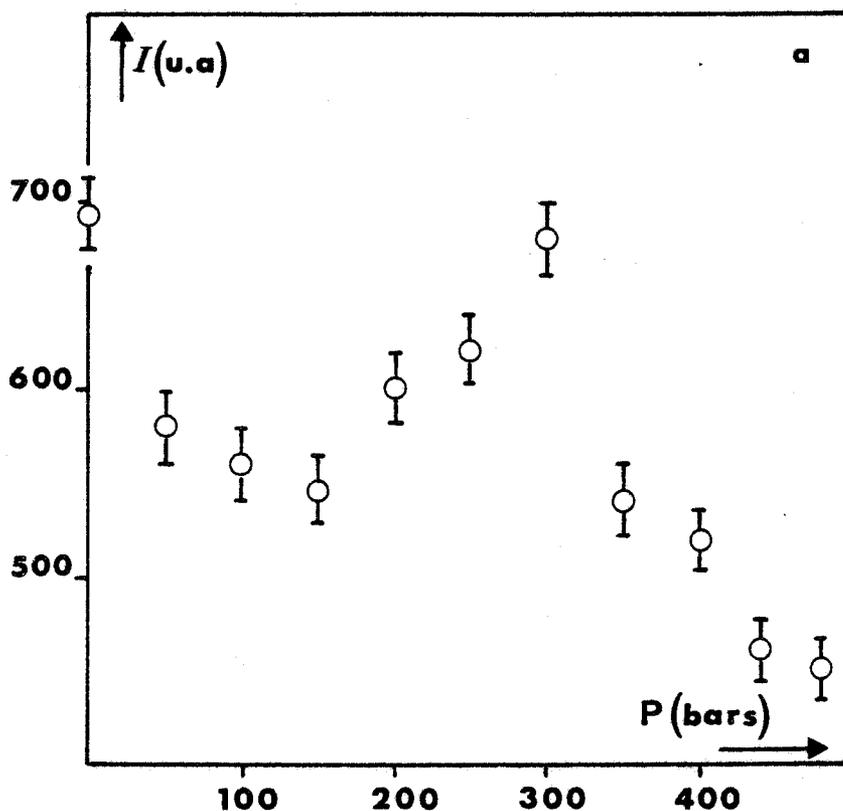


Figure 40
Intensités renormées relevées à 8 cm^{-1} (a) et
à 27 cm^{-1} (b) en fonction de la pression $T = 14^\circ\text{C}$, VH

évolutions n'étaient pas immédiates aux vues des profils des spectres aux différentes pressions.

Le premier aspect qui est ressorti de cette étude a été la confirmation des anomalies apparues en basse pression sur les spectres enregistrés en polarisation HV. Ceci apparaît sur l'évolution de la raie à 27 cm^{-1} dont il a été possible de faire une étude de la fréquence de la largeur ainsi que de l'intensité renormée.

Entre 50 et 100 cm^{-1} , la fréquence de ce mode (Figure 39) subit une variation de -2 cm^{-1} après une augmentation de 1 à 50 bars. Sur la variation de largeur

(Figure 39), la répercussion est opérée par une diminution de 7 cm^{-1} de cette largeur après une croissance de 1 à 50 bars. L'intensité renormée passe par un minimum dans cette zone de pression (Figure 40). Sur l'évolution des raies de bending, rien n'a été mis en évidence dans ce domaine de pression.

Des problèmes d'ordres techniques (défection du laser ainsi que d'autres appareils pendant un temps assez long), il ne nous a pas été possible de mener une étude détaillée de cette zone de pression afin de préciser si les anomalies rencontrées correspondent ou non à un changement de phase. Si cela était le cas, celles-ci ne seraient pas signalées par le diagramme de phase.

L'observation de comportements inattendus dans le domaine de la phase incommensurable a déjà été rapportée par plusieurs auteurs.

Lors de l'étude du composé deutéré par diffusion Raman [5], a été détectée la présence d'un mode de très basse fréquence ($\cong 10 \text{ cm}^{-1}$) qui disparaît à la transition d'ancrage vers la phase II (environ 800 bars). L'apparition de ce mode vers 500 bars, a été attribuée à l'éventualité d'une transition qui serait visible uniquement par diffusion Raman. Le diagramme du composé deutéré est isomorphe à celui du composé hydrogéné que nous étudions ici par une translation d'environ 500 bars. Pour le cas qui nous concerne, le changement vu par Hénocque vers 500 bars doit se manifester ici à basse pression.

Nous n'avons pas détecté de mode de basse fréquence lié à ce changement. Une étude de l'intensité renormée, mesurée à 8 cm^{-1} où aucun mode n'est détecté fournit la variation reportée sur la figure 40.

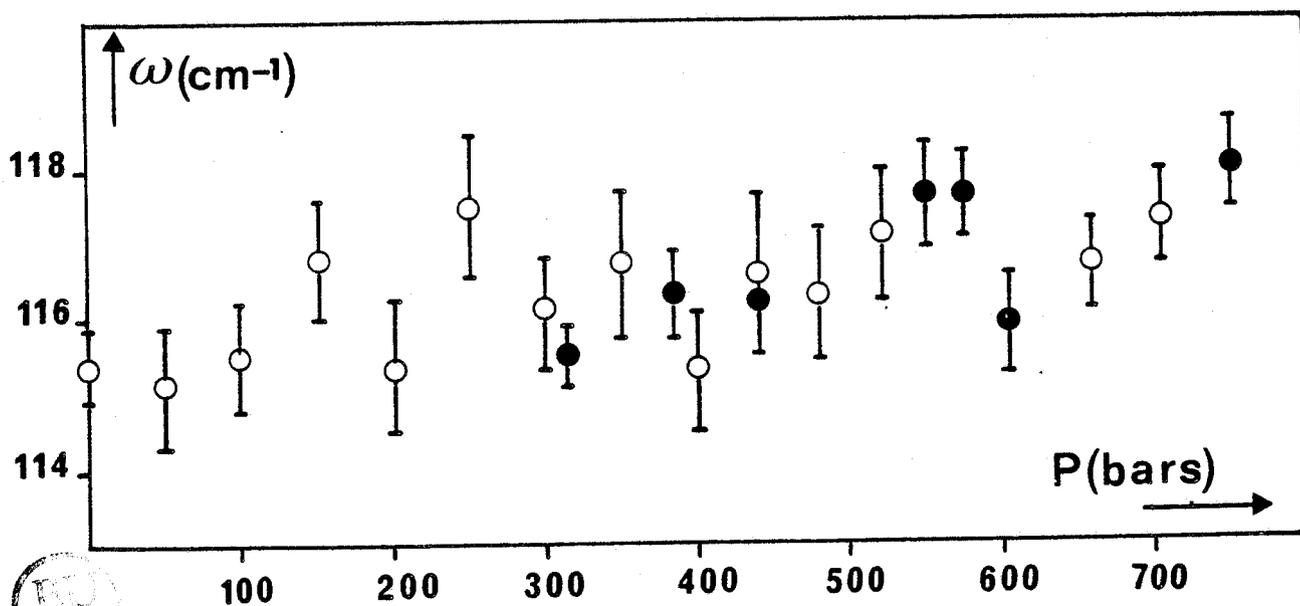
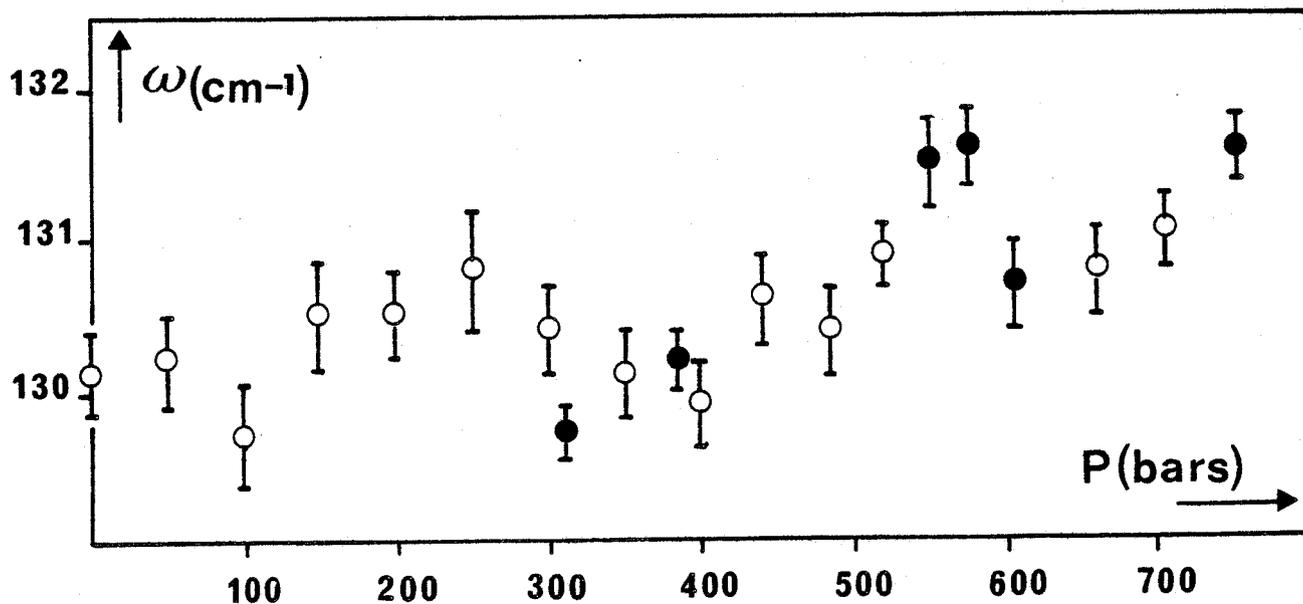


Figure 41

T = 14°C. Polarisation VH

Evolution de fréquence des modes de bending des ZnCl₄ en fonction de P

Récemment une étude de la composante g_{23} du tenseur de gyration menée sur le composé hydrogéné [11] a montré qu'à $T = 13.8^\circ\text{C}$, le cristal devenait optiquement isotrope. D'autre part, les mesures de constantes élastiques [12] ont révélé, lors de l'étude de l'atténuation de la composante c_{55} , l'existence d'un pic d'atténuation au milieu du domaine d'existence de la phase incommensurable à pression atmosphérique. Cette dernière observation a été attribuée à la présence de domaines antiphases vues par rayonnement synchrotron [13].

L'évolution du mode à 25 cm^{-1} très sensible à la pression a en outre permis de localiser entre 300 et 350 bars la transition entre la phase incommensurable et la phase commensurable III (Figure 1). La variation de la largeur de ce mode reportée figure 39 montre un saut de -2 cm^{-1} entre ces deux valeurs de pression et l'intensité renormée chute également entre ces deux valeurs de pression. La variation d'intensité renormée confirme ici l'observation faite sur les spectres entre 300 et

350 bars. Cette chute de niveau se remarque également sur la variation d'intensité relevée à 8 cm^{-1} (Figure 40). Cet intervalle de pression à proximité duquel ont déjà été relevées des anomalies en polarisation HV sera attribuée par conséquent à la transition d'ancrage de la modulation sur le vecteur d'onde $2/5 a^*$.

Ce résultat concorde avec la transition entre les phases I et III établi par mesure de la constante diélectrique ainsi que celle donnée par le diagramme établi par le calcul [10].

Autour du domaine de pression [550, 575] bars que nous avons attribué à la transition entre les phases III et VII, la fréquence du mode à 25 cm^{-1} présente une forte croissance avant la transition puis une égale décroissance après cette transition, la largeur de ce mode croît fortement dans le plan ferroélectrique puis décroît au-delà de 575 bars. L'allure de ces variations indiquerait la pression de transition entre 575 et 605 bars.

Les évolutions des raies de bending si elles ne nous apportent aucun renseignement sur la transition $\text{II} \rightarrow \text{III}$ par un saut négatif de fréquence d'environ 1 cm^{-1} entre 575 et 605 bars également (Figure 41). De ce fait, l'intervalle contenant le point de transition ne sera pas pris comme étant [550-575] mais [550-600] bars. La variation d'intensité relative $R = I_{130} /$

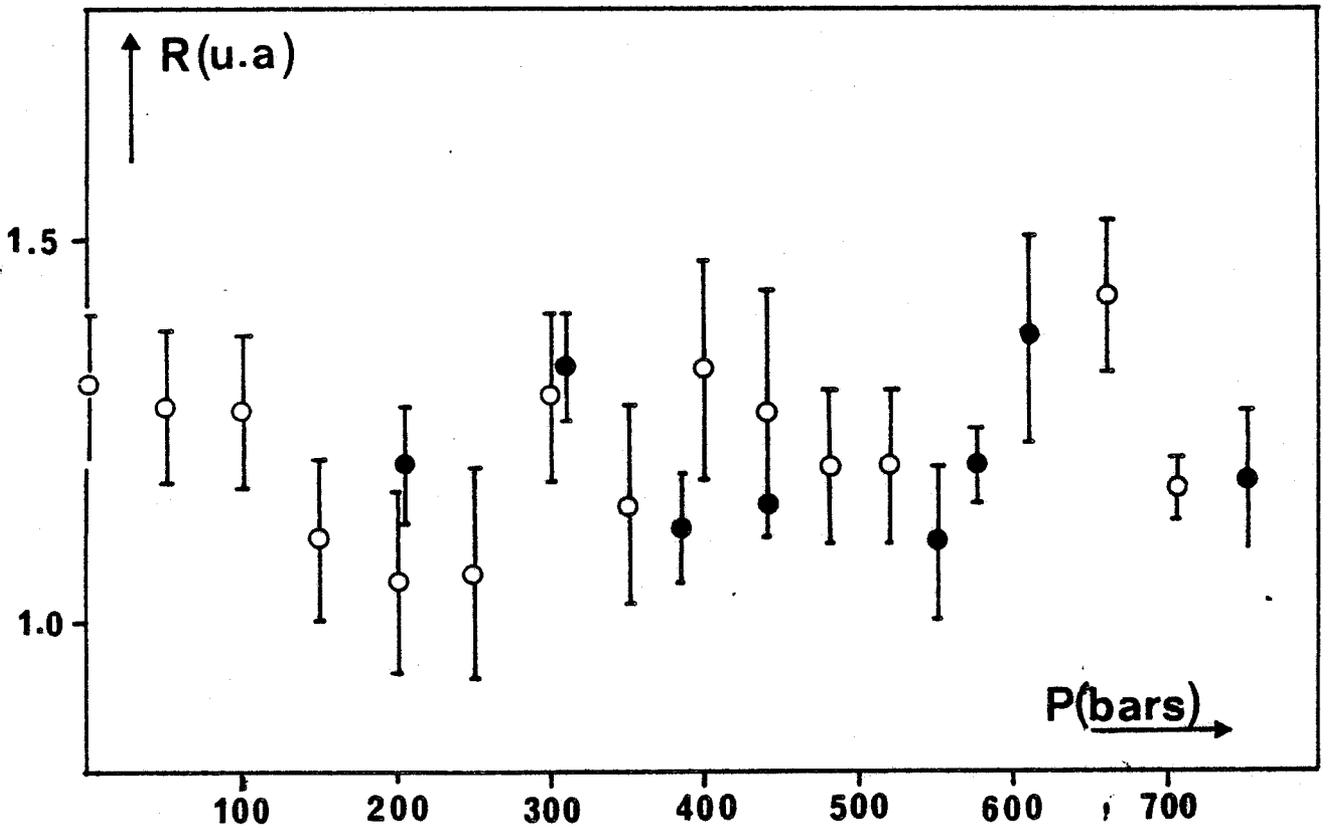


Figure 42
T = 14°C. Polarisation VH
Rapport entre les intensités des modes internes $R = I_{130}/I_{116}$

I₁₁₆ entre ces deux modes montre (Figure 42) une croissance de sa valeur en fonction de la pression au-delà de 550 bars.

Ce rapport d'intensité subit un saut négatif entre 660 et 705 bars. C'est la seule manifestation de la transition entre les phases III et IV qui soit discernable en polarisation VH et qui précise les constatations faites en polarisation HV donnant la transition autour de 660 bars. Ce dernier résultat nous fait attribuer l'intervalle 660-705 bars à la transition de la phase incommensurable VII de vecteur d'onde de la modulation $2/5 \vec{a}^*$ ($1 + \delta$) vers la phase d'ancrage IV sur le vecteur d'onde $1/3 \vec{a}^*$. Parmi les deux derniers points de transitions que nous avons détecté, celui relatif à la transition entre les phases III et VII correspond à ce qui était prévu par les diagrammes, l'autre traduisant ce passage de la phase VII à la phase IV a lieu à une pression supérieure à celles annoncées par les diagrammes.

D - RESUME DE L'ISOTHERME 14°C ET CONSTRUCTION D'UNE PARTIE DU DIAGRAMME

L'étude des spectres enregistrés dans les polarisations HV et VH pour $T = 14^\circ\text{C}$ a permis de détecter toutes les transitions prévues par le diagramme entre les pressions 0 et 750 bars. De plus, le domaine de pression localisé autour de 100 bars semble être le siège d'une transformation non identifiée ici mais dont la cause pourrait être la génération de domaines antiphases [13].

Les pressions de transitions que nous avons reportées dans le tableau 7 déterminées lors de cette étude sont en bon accord avec le diagramme établi par Shimizu et al. [7] pour ce qui concerne les transitions entre les phases II et III d'une part et entre les phases III et IV d'autre part.

La transition entre les phases I et II s'apparenterait plutôt à celle proposée par Lopez-Echarri et al. [10].

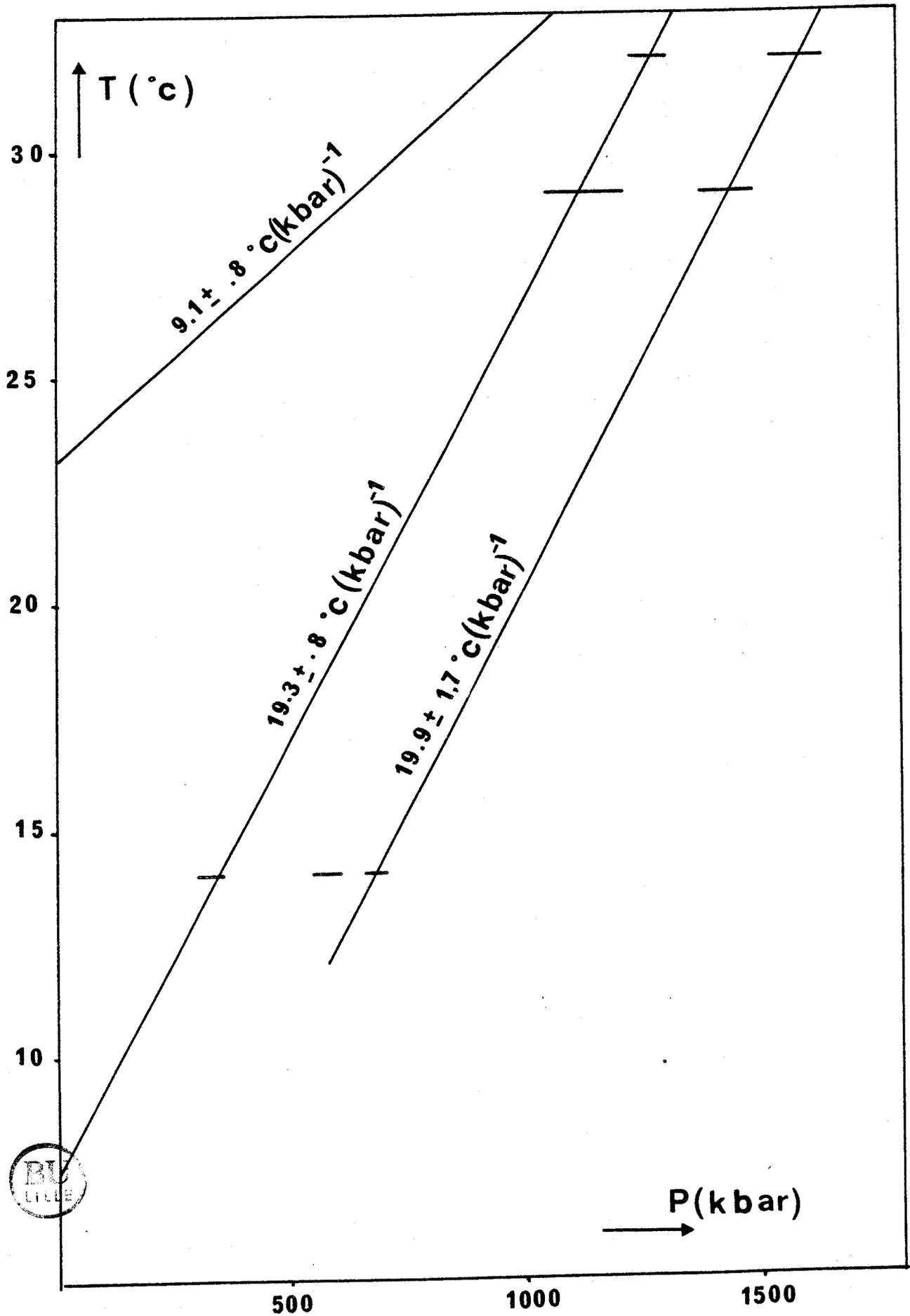


Figure 43

Diagramme construit à partir des résultats issus des mesures à 14, 29, 32°C

Pression					
ce travail	1	50-100	300-350	550-605	660-705
Shimizu et al.	1		330-380	≅ 530	560-640
Lopez-Echarri	1		320	550	630
Phase		II	III	VII	IV
nature		Incommensurable	Ferroélectrique	Incommensurable	Ferroélastique

Tableau 7
Séquence de transitions à 14°C

L'étude des spectres enregistrés en polarisation HV nous a montré et confirmé qu'il existait un lien étroit entre l'activité de la zone spectrale située autour de 90 cm⁻¹ avec la transition conduisant à la phase incommensurable III. En outre, il semble que cette transition soit accompagnée d'un rétrécissement critique de la largeur de la composante quasiélastique.

Les points de transition qui ont pu être obtenus grâce à l'étude de cette isotherme donnent lieu à la détermination de certaines lignes moyennes de transition :

- 1) Ligne de transition séparant les phases II, VII d'une part et II,III d'autre part

Aucune autre isotherme partant de la phase incommensurable et traversant les phases II, III n'ayant été réalisée, nous manquons d'information pour préciser la ligne de transition entre les phases II et III. De ce fait, nous partons de l'hypothèse que cette ligne est commune aux transitions (II, III) et (II, VII) ainsi qu'elle a été envisagée dans le cas des diagrammes établis par Lopez-Echarri et al. d'une part et Shimizu et al. d'autre part.

Nous sommes en possession alors de quatre points pour déterminer cette droite, en considérant la température de transition entre les phases I et II comme une moyenne de ce qui a été obtenu par différentes techniques [cf. §

II.3], par moindres carrés. La droite moyenne qui est obtenue possède une pente donnée par :

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{II-III} = \left[\frac{dP}{dT} \right]_{II-VII} = 19.3 \pm .8 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{Kbars}$$

La droite coupe l'axe en $T = 7.3^\circ\text{C}$.

La pente obtenue est en bon accord avec les valeurs données par Shimizu $20 \pm 1^\circ\text{C} / \text{Kbars}$ par Shimizu [7] et Lopez Echarri [10] $19.5^\circ\text{C} / \text{Kbars}$. Le point trouvé à pression atmosphérique est de plus compris dans la marge d'incertitude affectée au point de transition ($7 \pm .5^\circ\text{C}$).

2) Transition entre les phase III et IV

Pour déterminer la pente de la ligne séprant ces deux phases, nous nous appuyons sur les résultats établis à 32°C et 29°C et sur le point qui a été déterminé à 14°C . La pente est obtenue avec une grande marge d'erreur. Elle a pour valeur :

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{III-IV} = 19.9 \pm 1.7 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{bars}$$

Cette valeur est légèrement différente de ce que fournissent les deux diagrammes : la mesure de la constante diélectrique conduit à [7] $16 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{Kbars}$, le diagramme établi sur la base de mesures de cp : $16.5 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{Kbars}$. Cette différence est due aux points de transitions qui ont été trouvés à des pressions plus basses que prévues pour $T = 29^\circ\text{C}$ et $T = 32^\circ\text{C}$.

Les lignes de transition que nous avons évaluées par l'étude des trois isothermes sont reportées sur la figure 43.

II.8 - Isotherme 5°C

L'enregistrement des spectres selon cet isotherme a été effectué avec le montage initial prévu pour les fenêtres de la cellule (cf. chapitre I § II.3). Constitué par des lamelles de verre pour empêcher la formation de givre à basse température, ce système qui s'est révélé inefficace a eu en outre le désavantage de piéger de l'humidité à la surface des fenêtres de saphir altérant la qualité des spectres. Malgré cela, nous avons pu tirer les informations suffisantes sur la localisation de la transition entre les deux phases rencontrées selon cette isotherme.

Transitions attendues

Les points de mesure qui ont été effectués sont reportés sur le diagramme de la figure 4. Les phases rencontrées au cours de cette exploration en pression sont au nombre de deux. Elles sont consignées dans le tableau 8 ainsi que les lieux des transitions pour cette isotherme.

Phase	Ferroélectrique	Ferroélastique
Groupe d'espace	$P n 2_1 a$	$P 2_1/n 1 1$
Vecteur d'onde de la modulation	$2/5 a^*$	$1/3 a^*$
Pression		
[+] 1		120
(bars) [*] 1		120

Tableau 8

Séquence de transitions du TMatC-Zn à $T = 5^\circ\text{C}$

[+] mesure de c_p ; [*] mesure de ϵ

Localisation de la transition

Pour les deux polarisations, la qualité des spectres rend difficile une comparaison entre leurs profils respectifs. A différentes pressions, nous

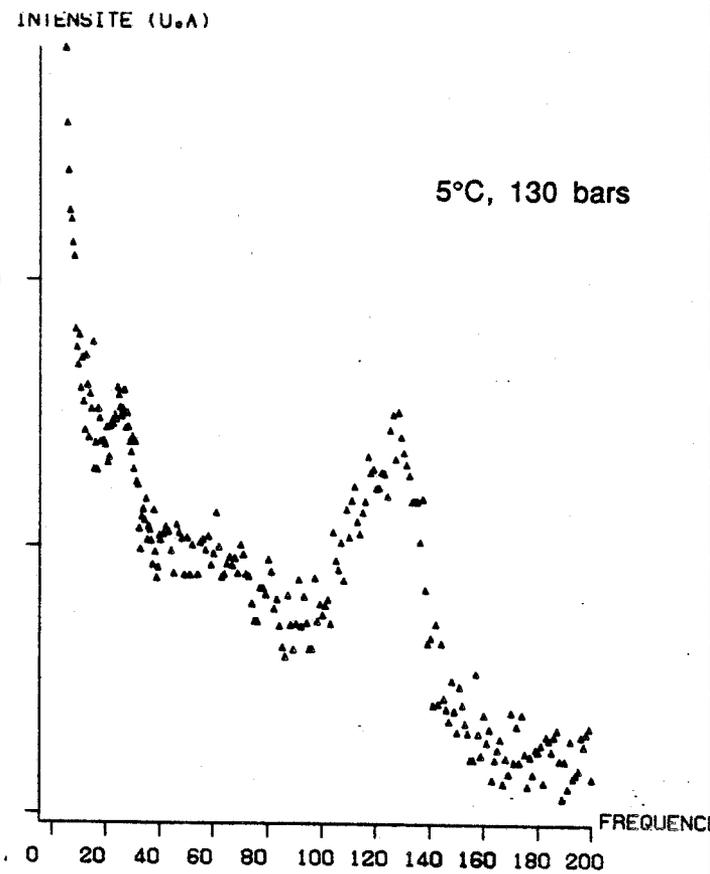
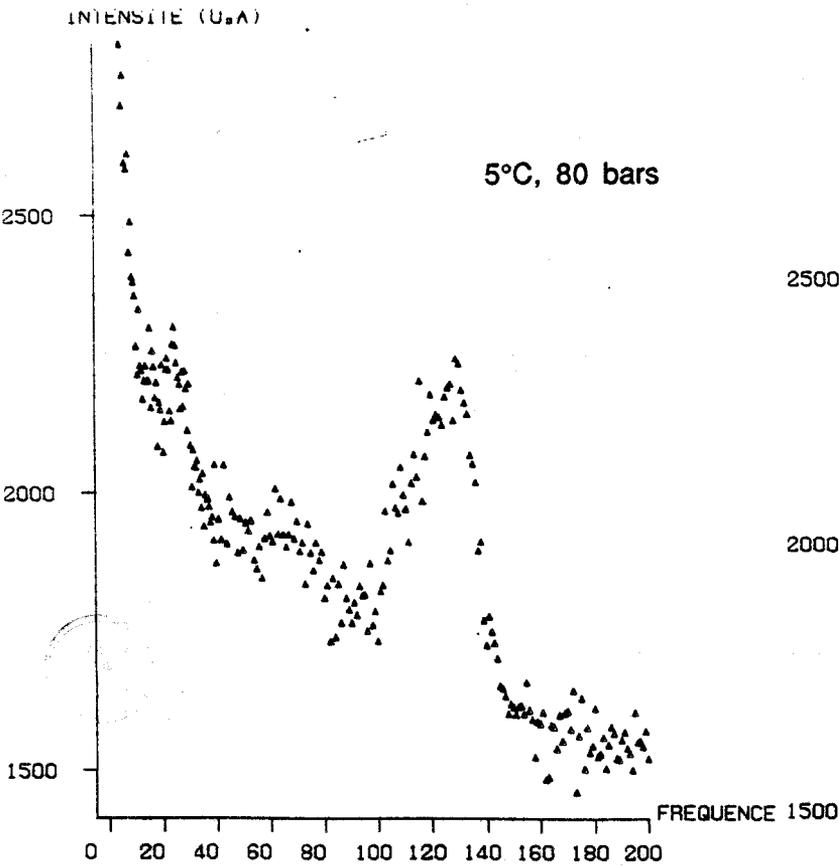
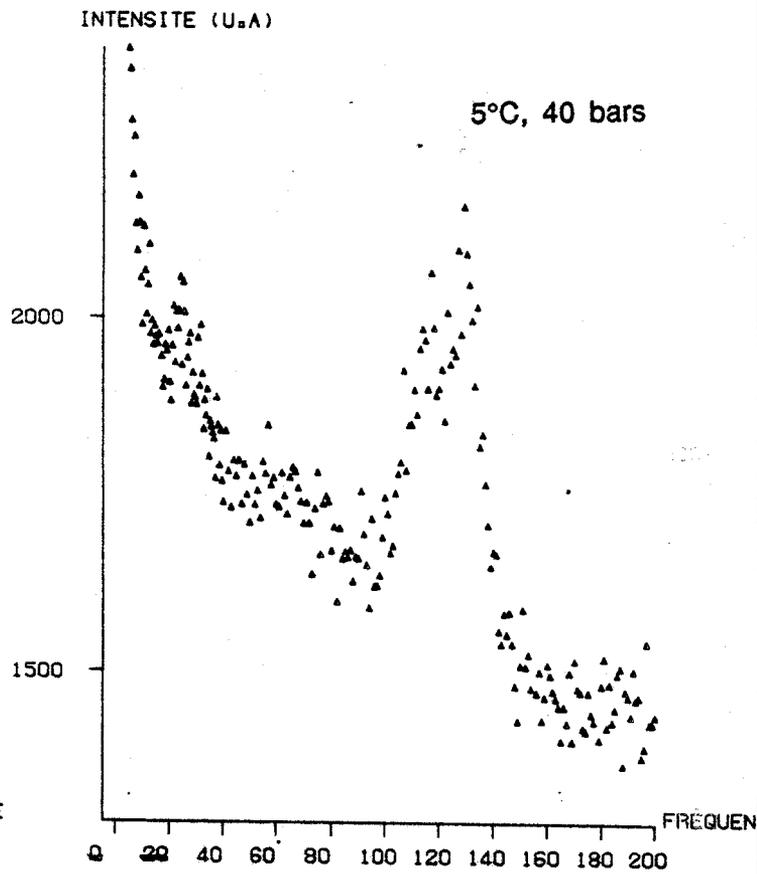
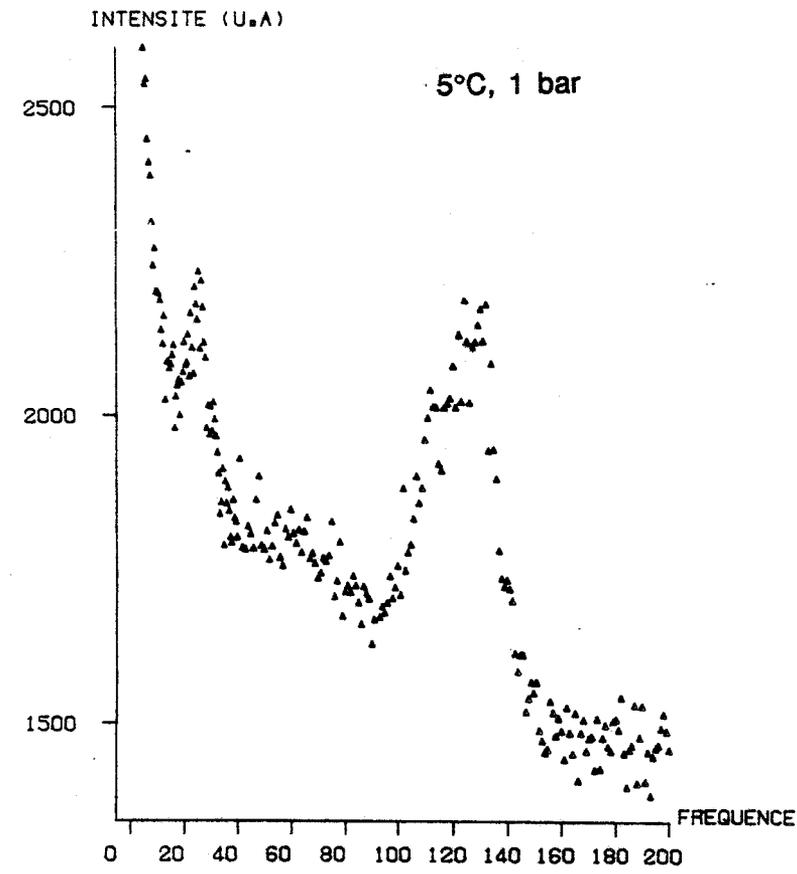


Figure 43a
Evolution des spectres enregistrés en polarisation VH à 5°C
en fonction de la pression

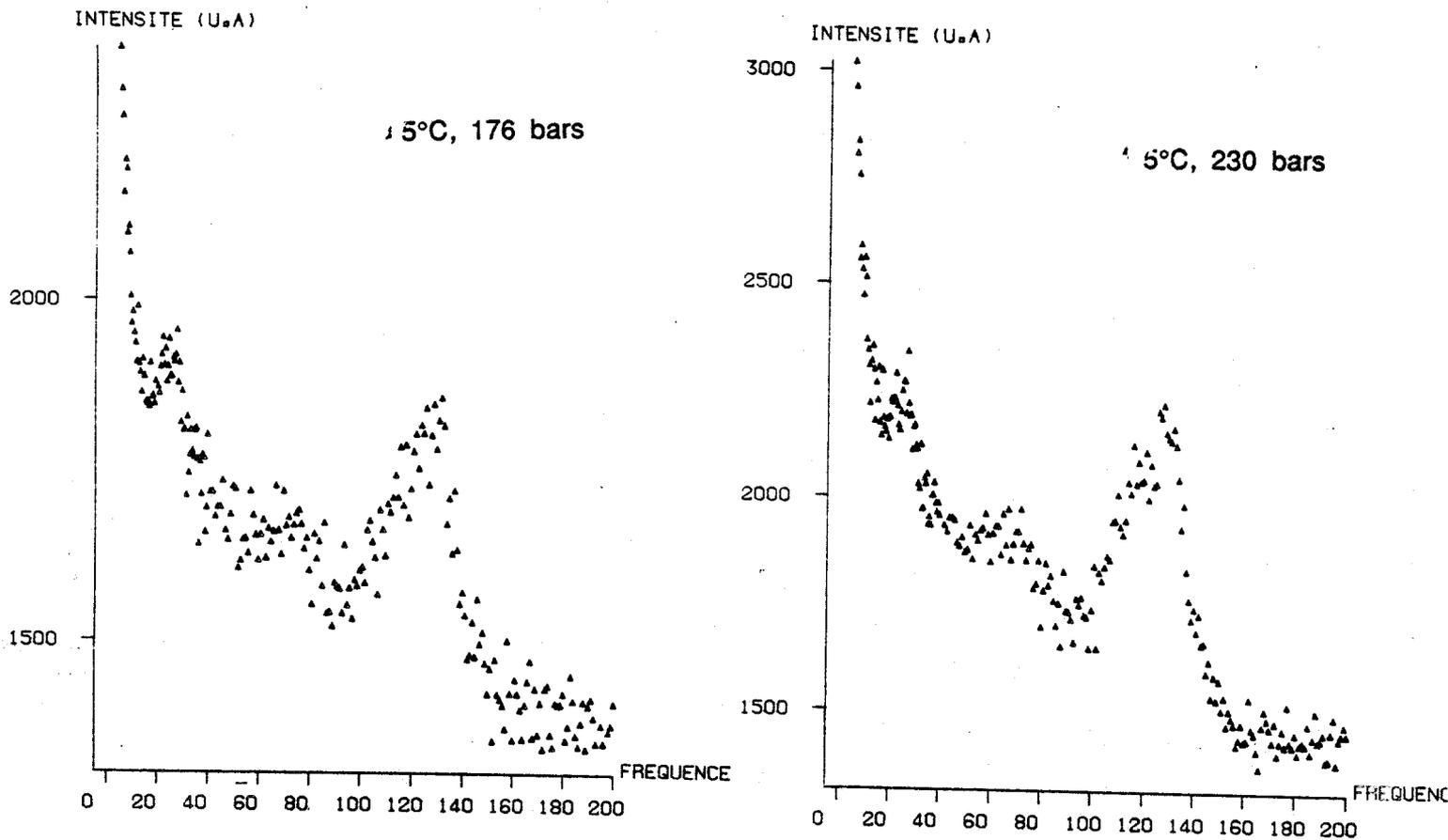


Figure 43a
Evolution des spectres enregistrés en polarisation VH à 5°C
en fonction de la pression



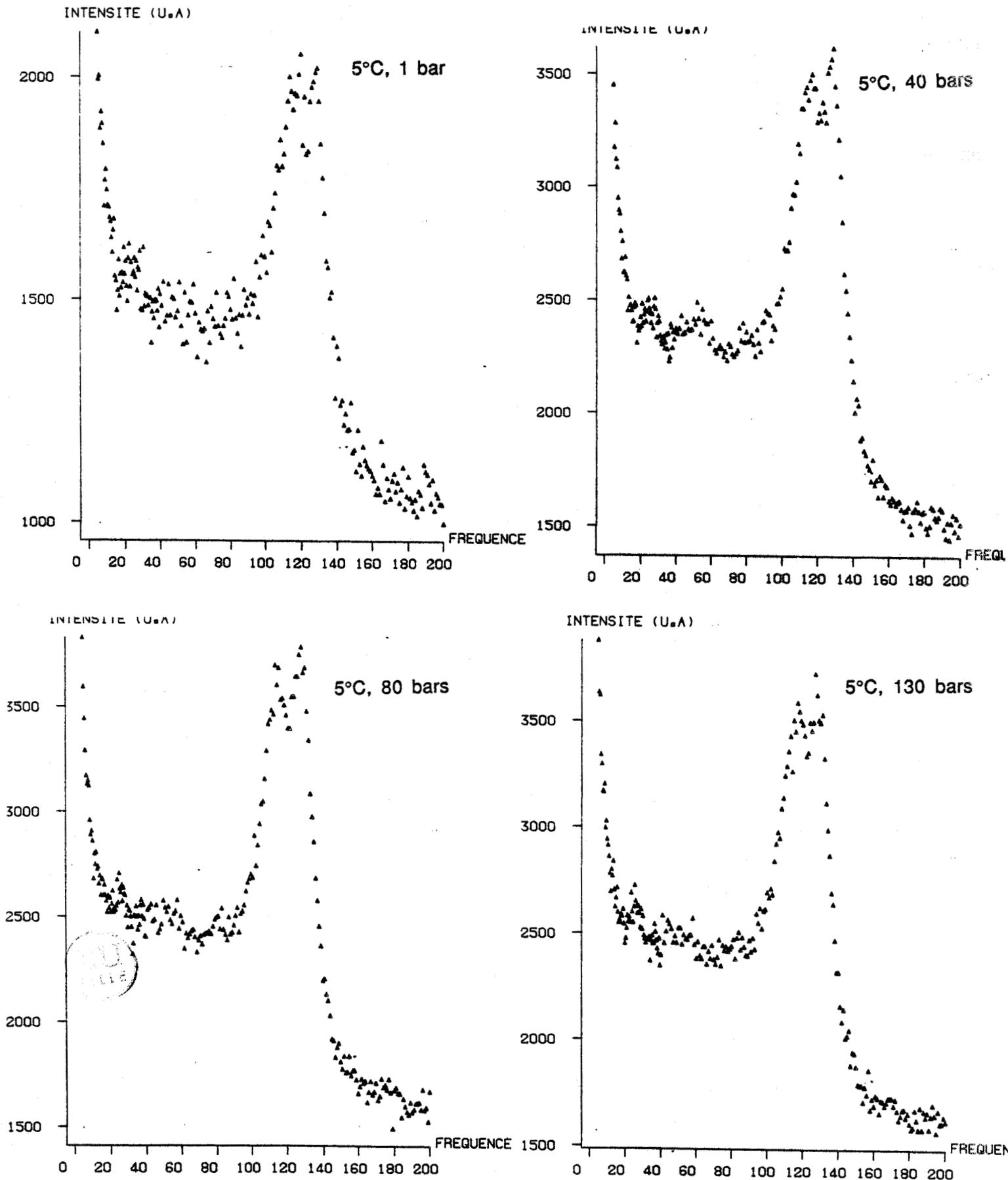


Figure 43b
Evolution des spectres enregistrés en polarisation HV à 5°C
en fonction de la pression

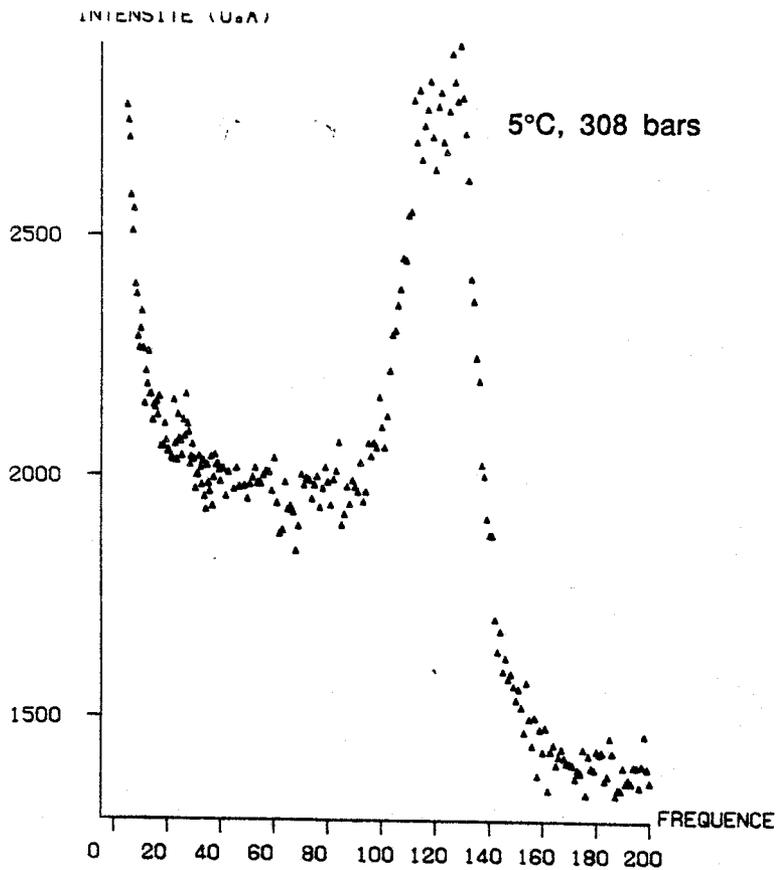
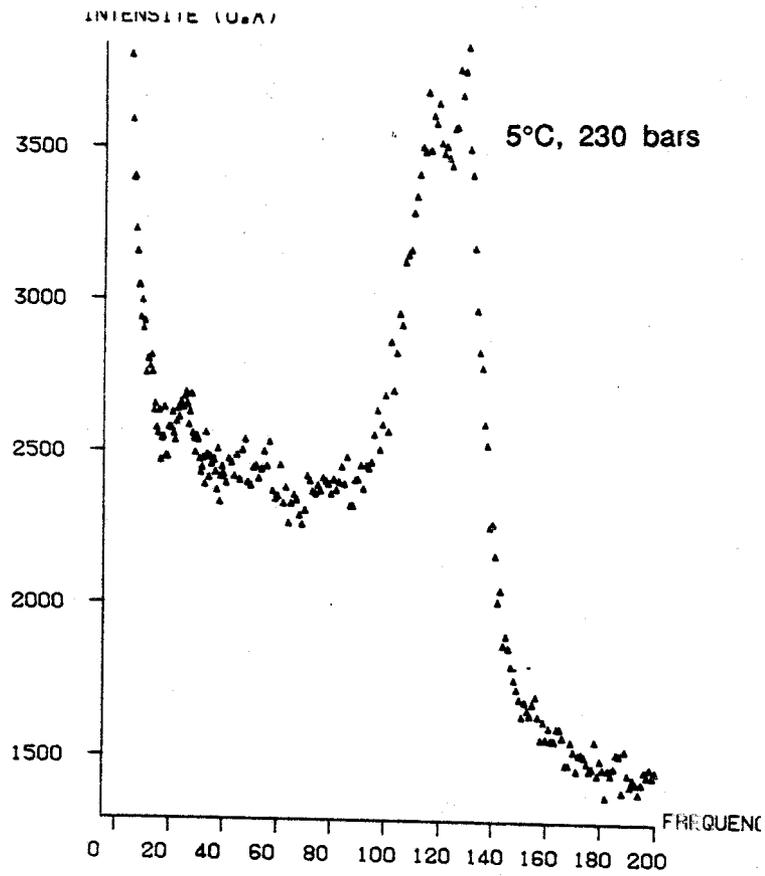
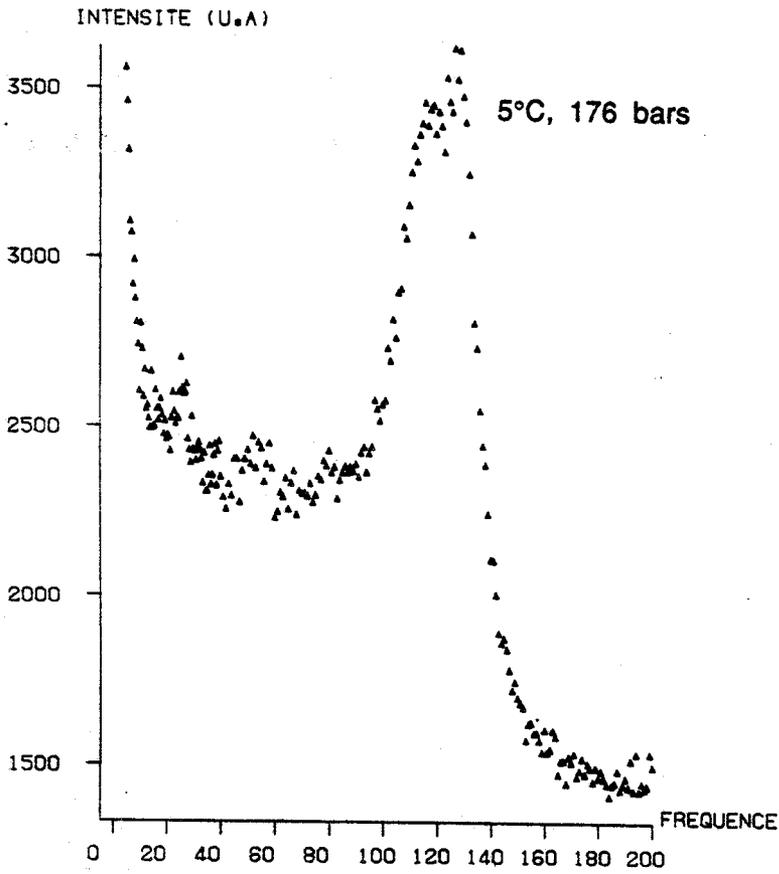


Figure 43b
Evolution des spectres enregistrés en polarisation HV à 5°C
en fonction de la pression

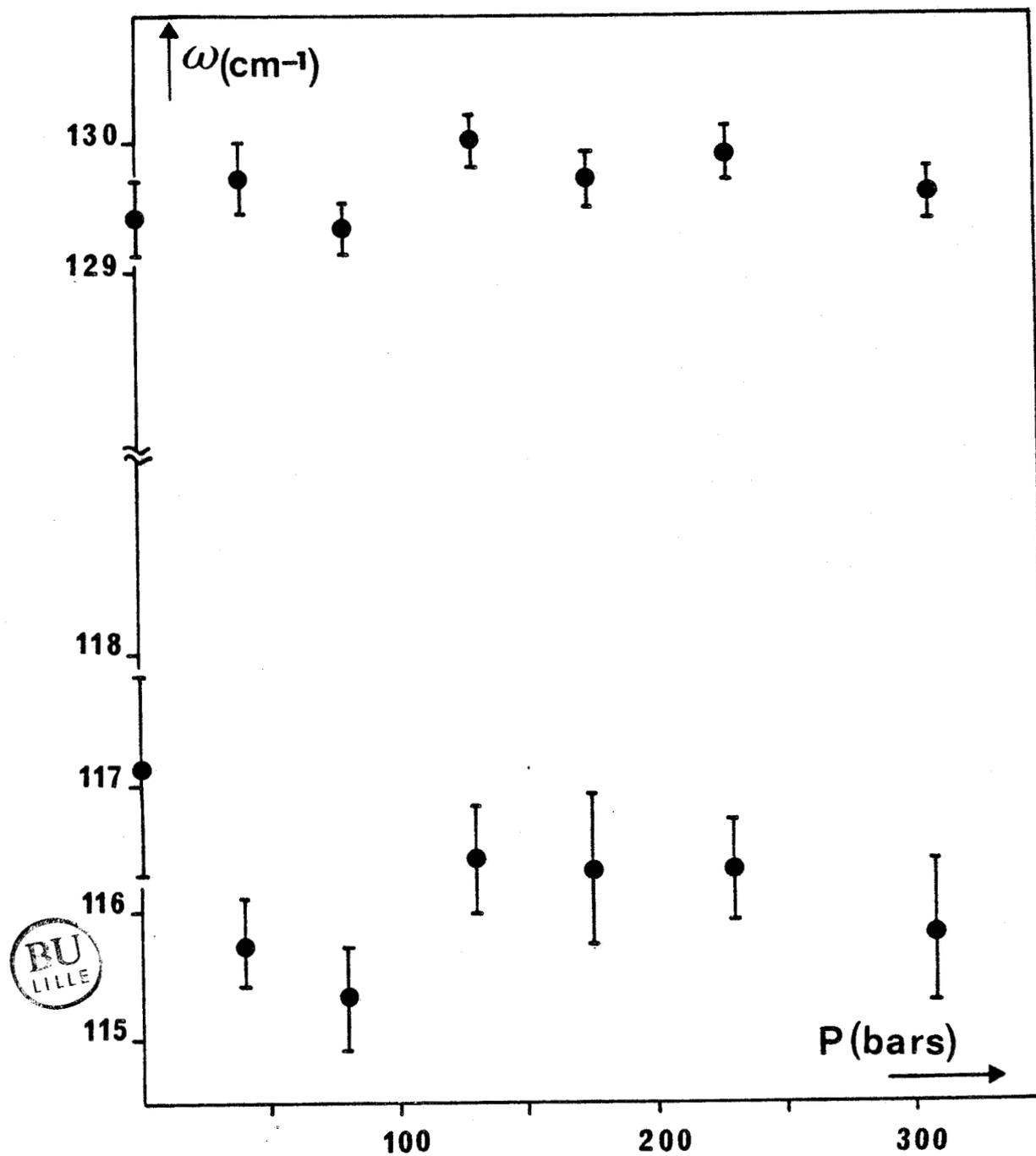


Figure 44
 $T = 5^{\circ}\text{C}$. Polarisation HV
Fréquence de modes internes à 116 et 129 cm^{-1}

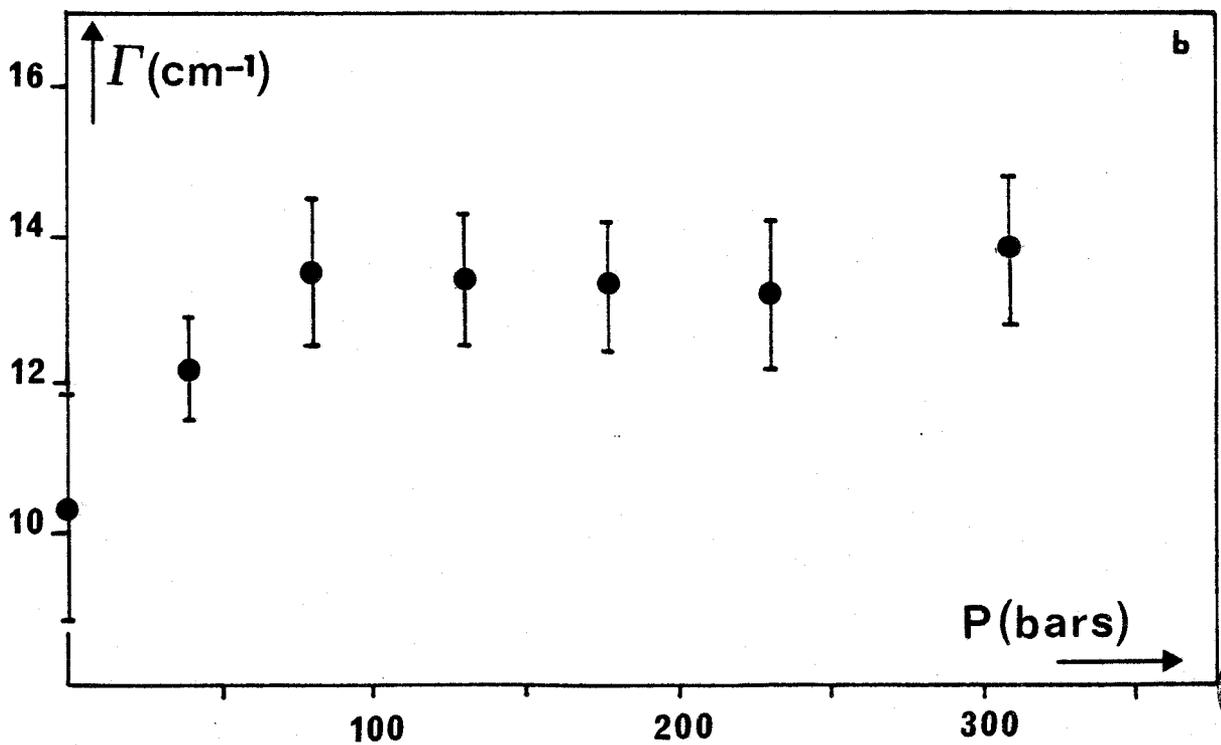
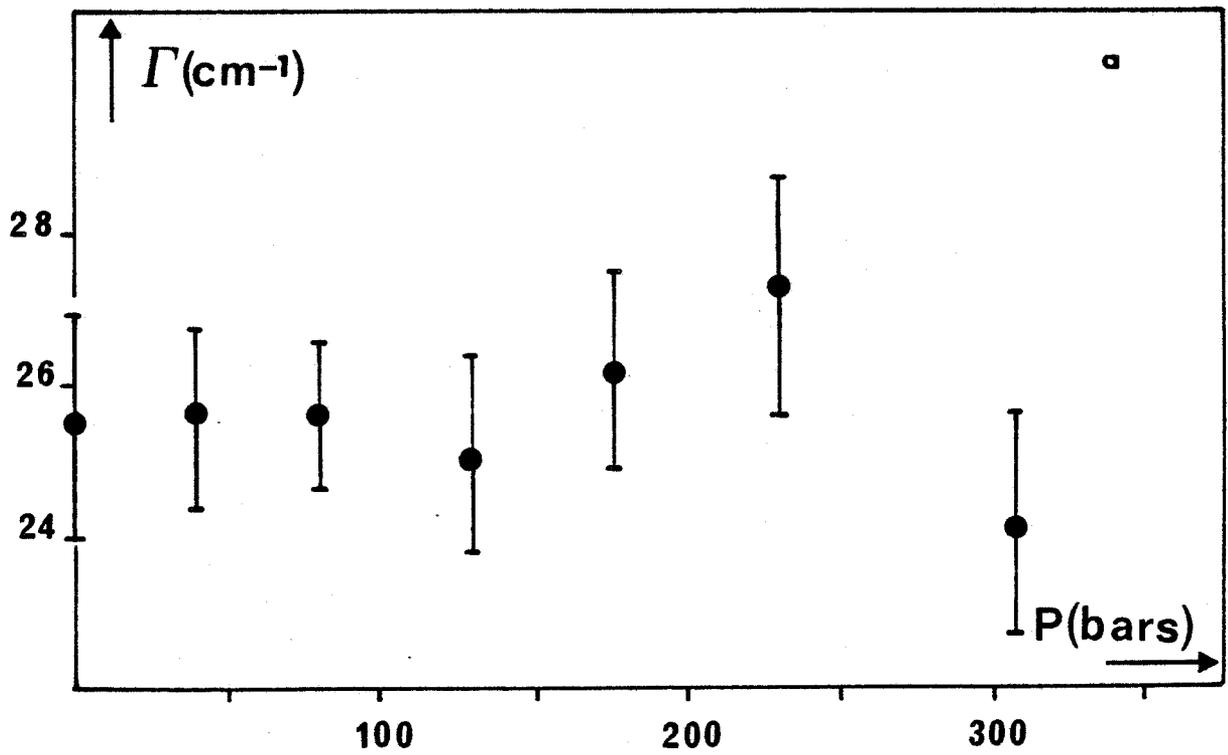


Figure 45
Evolution de largeur des modes de bending
à 116 cm^{-1} et 130 cm^{-1}



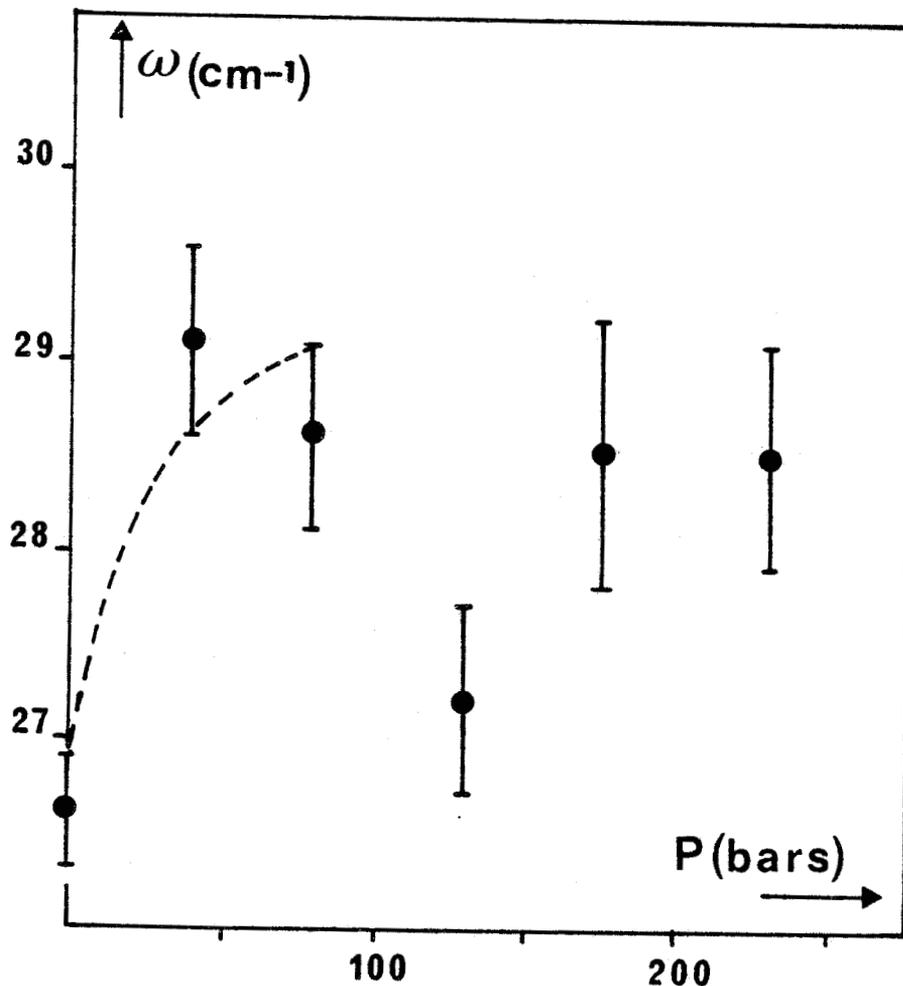


Figure 46
T = 5°C. Polarisation HV
Fréquence du mode à 27 cm⁻¹

nous en sommes donc remis aux résultats d'évolution qu'a pu nous fournir l'ajustement des spectres.

Toujours pour une raison de qualité des spectres enregistrés, seulement quelques évolutions nous ont paru utilisables pour déterminer la zone de transition.

Ces évolutions sont reportées sur les figures 44 - 46. Elles consistent en : la variation de fréquence du mode de bending à 116 cm^{-1} dont la variation en fonction de la pression est modifiée entre 80 et 130 bars.

La largeur du mode voisin à 130 cm^{-1} , après une courte phase de croissance entre 1 et 80 bars, présente un plateau au-delà.

Enfin, la fréquence du mode à 27 cm^{-1} pour la polarisation VH qui croît entre 1 et 80 bars présente une chute de valeur pour 130 bars suivie de nouveau par une croissance en fonction de P.

Ces quelques indications nous amènent à considérer l'intervalle de fréquence [80-130] bars comme englobant le point de transition à $T = 5^\circ\text{C}$ entre les phases III et IV. Ce résultat est en accord avec les valeurs proposées par le diagramme de phase établi par mesure de ϵ .

A partir du point connu à pression atmosphérique $T = 3.8 \pm .5^\circ\text{C}$ et du point de transition que nous considérons comme étant localisé à $P = 105 \pm 25$ bars, nous construisons une droite moyenne dont la pente est :

$$\left[\frac{dT}{dP} \right]_{\text{III-IV}} = 11.5 \pm 7.6 \text{ }^\circ\text{C} / \text{Kbars}$$

Cette valeur avec sa marge d'erreur encadre celles des pentes que fournissent les mesures de la constante diélectrique ($16 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C} / \text{Kbars}$) et à partir des mesures de C_p [10] ($16.5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{Kbars}$).

L'importance de la marge d'erreur qui affecte la valeur trouvée s'explique par l'incertitude régnant sur la valeur de la température de transition à pression atmosphérique et qui traduit une moyenne entre les différentes températures de transition trouvées entre ces deux phases par différentes techniques de mesure.

Les lignes de transitions qui matérialisent le diagramme de phase que nous avons déduit des mesures effectuées selon les quatre isothermes sont reportées sur la figure 47.

La ligne de transition que nous faisons figurer en traits tiretés entre les phases III et VII est déduite à partir de l'intersection entre les lignes séparant les phases III et IV d'une part et VII et IV d'autre part, et du point moyen détecté à 14°C entre les phases III et VII. Cette ligne a été représentée uniquement pour matérialiser la séparation entre ces deux phases. Il n'est pas possible d'établir une valeur correcte pour cette ligne de transition du fait de l'imprécision sur les valeurs des pentes des lignes séparant les phases III-IV et VII-IV.

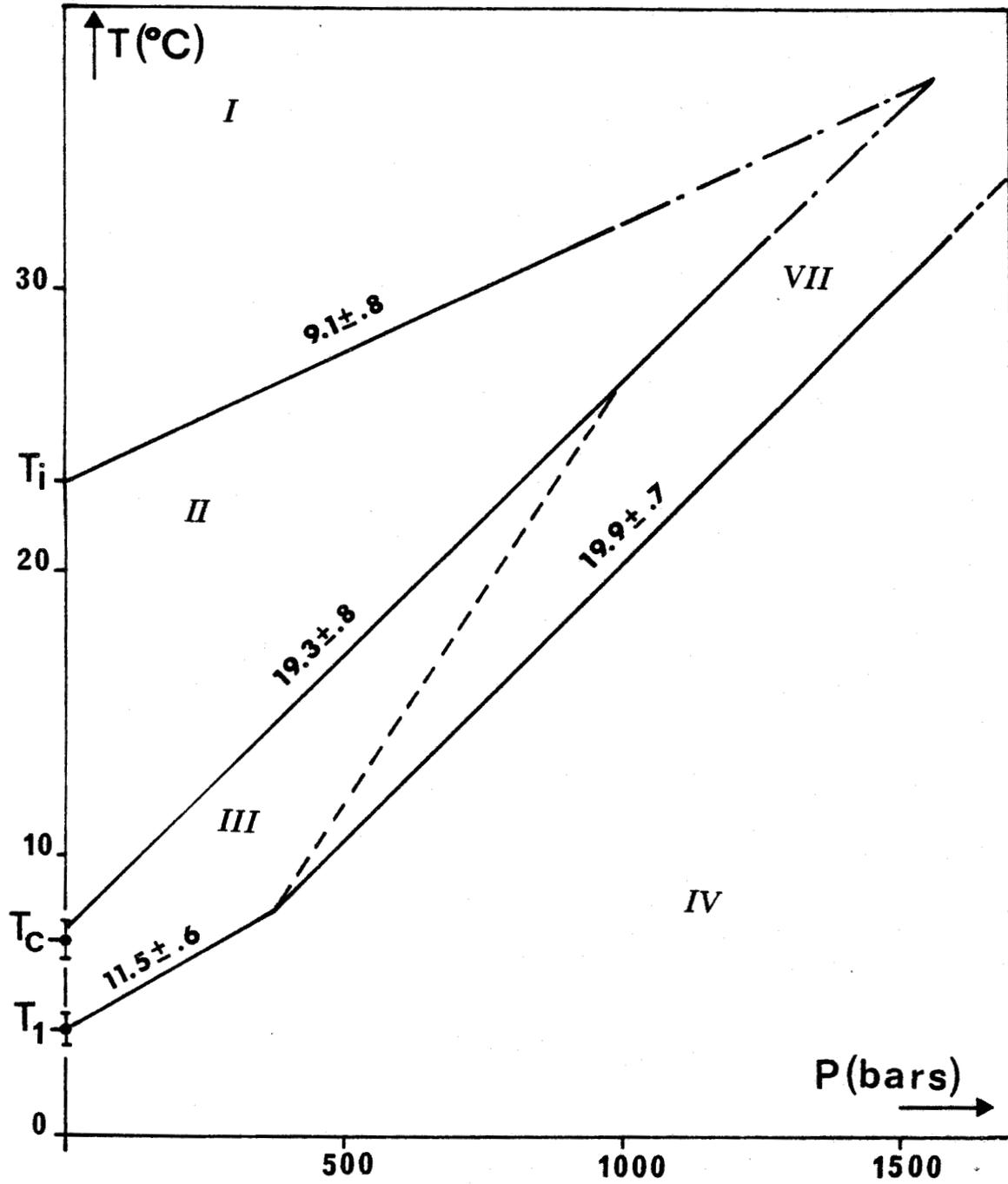


Figure 47
Diagramme de phase obtenu par diffusion Raman

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Blinc, M. Burgar, J. Slak, V. Rutar, F. Milia
Phys. stat. sol. (a) 56, K 65 (1979).
- [2] T. Janssen
J. Phys. C 12, 5381 (1979).
- [3] Th. Rasing, P. Wyder, A. Janner, T. Janssen
Solid state com. 41, 715 (1982).
- [4] H. Meckes, Th. Rasing, P. Wyder, A. Janner, T. Janssen
Phys. Rev. 3, 34, 4240 (1986).
- [5] J. Henocque
Thèse de 3ème cycle, Université de Lille (1984).
- [6] K. Parlinsky, F. Dénoyer
J. Phys. C 18, 2993 (1985).
- [7] H. Shimizu, N. Kobuko, N. Yasuda, S. Fujimoto
J. Phys. Soc. Japan 49, 223 (1980).
- [8] V. Srinivasan, C. Subramanian, P.S. Narayanan
Indian Journal of Pure Physics 21, 271 (1983).
- [9] M. Suhara, A. Azuma, M. Hamasaka, M. Chinsura
Ferroelectrics 26, 295 (1986).
- [10] A. Lopez-Echarri, M.J. Tello, C. Socias, J. Hereros
J. Phys. C 18, 2631 (1985).
- [11] J. Kobayashi, H. Kumomi, K. Sento
J. Appl. Cryst. 19, 377 (1986).

- [12] J. Berger, P. Benoit, C.W. Garland, P.W. Wallace
J. Physique 47, 483 (1986).
- [13] M. Ribet, S. Gits-Léon, F. Lefauchaux, M.C. Robert
J. Physique 47, 1791 (1986).

CONCLUSION

L'étude que nous avons envisagé de réaliser sur le TMATC $ZnCl_4$ en fonction de la pression et de la température a pu être menée à bien grâce à la réalisation et au bon fonctionnement d'un système permettant de faire varier la température d'une cellule Raman haute pression NOVA.

Des tests ont montré que, dans de bonnes conditions (air peu humide) cet appareil-lage autorisait l'enregistrement de spectres Raman à pressions variables pour des températures avoisinant $-40^{\circ}C$. Dans le domaine de pressions et de températures que nous avons exploré, ce système s'est révélé efficace et offre des perspectives d'utilisation étendues à l'étude par diffusion Raman d'autres composés en fonction de la pression et de la température.

Le spectromètre muni de son système informatisé de numérisation des enregistrements a permis, compte-tenu des conditions expérimentales (présence de dioptrés supplémentaires, apport d'azote, taille limite des échantillons) d'obtenir des spectres de bonne qualité.

Le traitement des spectres utilisant un programme d'ajustement par moindres carrés a donné accès aux différents paramètres caractéristiques de la majorité des bandes apparaissant dans le domaine spectral étudié et nous a permis de suivre leurs évolutions en fonction de la pression à différentes températures.

Ce travail s'est avéré délicat. D'une part, le temps de scan très long (jusque 7 heures d'enregistrements pour avoir un spectre de très bonne qualité), allié à ceci des pannes successives intervenant sur les différents appareils ont grèvé notre temps d'expérimentation empêchant d'apporter des précisions à certains résultats tels que la possibilité qu'il existe de nouvelles phases.

D'autre part, la structure même des spectres (bandes imbriquées les unes dans les autres, modes mal extraits, de faibles intensités) a nécessité une mise au point soigneuse de la méthode à employer pour conduire les affinements. Le temps de calcul qui en a résulté s'est révélé très long.

Pour examiner le diagramme de phase P,T du TMATC-Zn, nous avons utilisé les évolutions des spectres HV et VH correspondant respectivement aux modes externes de symétrie B_{2g} et B_{3g} de la phase haute température de symétrie orthorombique. Ce choix a été fait après comparaison avec les évolutions que fournissaient les autres spectres.

Il aurait certainement été très instructif de pouvoir tirer des évolutions à partir des spectres B_{1g} , symétrie correspondant à la représentation irréductible induisant les transitions de la phase haute température vers les phases ferroélectriques (III) commensurable et ferroélastique commensurable (IV) dont les vecteur d'onde de la modulation sont respectivement $2/5 a^*$ et $1/3 a^*$ mais nous n'avons pu lors d'études préliminaires, mettre en évidence des changements significatifs à cause de la faible intensité des bandes correspondant aux modes externes.

Les spectres enregistrés en polarisation HV présentent également des bandes de faible intensité qui ont néanmoins donné lieu à des évolutions plus ou moins marquées en fonction de la pression suivant l'isotherme étudiée.

Le repérage des transitions du diagramme de phase P,T pour les différentes isothermes étudiées (32°C, 29°C, 14°C, 5°C) a été opéré en étudiant de pair les modifications de profil des spectres soumis à l'influence de la pression hydrostatique croissante et les évolutions des paramètres obtenus par ajustement. Nous avons pris comme hypothèse de travail que l'influence d'une transition se répercutait par des accidents dans les évolutions des modes les plus sensibles au changement de phase considéré. Ceci est apparemment un critère correct puisque la majorité des transitions que nous avons pu détecter par diffusion Raman sont en accord avec ce qu'ont détecté les autres techniques de mesure.

Les résultats obtenus n'ont pas permis de donner des évolutions précises et de décrire de façon univoque les phénomènes engagés dans les mécanismes de transition, ceci dû en partie aux marges d'erreurs affectant les paramètres obtenus ainsi qu'à l'influence soupçonnée de modes sous-jacents à la structure apparente du spectre, influant fortement sur les variations des paramètres accessibles par le fit.

De ce fait, nous n'avons pu que localiser chaque transition moyennant une incertitude sur la pression de transition.

De plus, l'étude des spectres VH et HV dans le domaine P,T nous a suggéré la présence de phases supplémentaires qui ne seraient pas répertoriées ; une dans le domaine de la phase paraélectrique, la transition repérée se trouvant pour $T = 32^\circ\text{C}$ entre 160 et 250 bars et à 29°C autour de 125 bars, l'autre à 14°C dans un domaine de pression où certaines anomalies

ont été constatées par d'autres techniques de mesure. Pour cette dernière, l'hypothèse d'apparition de domaine antiphase a été avancée en conjonction avec des résultats obtenus par rayonnement synchrotron .

Malgré la faible amplitude des variations obtenues, la technique de diffusion Raman en pression et en température s'avère fournir un bon outil pour établir un diagramme de phase, voire mettre en évidence de nouvelles transitions à fortiori si le corps étudié présente des raies très bien définies.

Outre la détermination approximative d'un diagramme de phase que cette étude a conduit à réaliser, les évolutions de certaines bandes ont fait ressortir plusieurs points qui apparaissent comme un apport relativement aux résultats obtenus en diffusion Raman par Hénocque sur le composé deutérié.

Le composé deutéré avait été étudié successivement en température puis en pression par diffusion Raman et avait révélé principalement le caractère ordre-désordre des transitions. L'étude faite à pression ambiante sur ce composé correspond approximativement à ce que nous avons étudié à 14°C, les phases traversées étant alors les mêmes moyennant le fait que le diagramme de phase du composé hydrogéné est décalé de 540 bars par rapport à celui du composé deutéré.

Nous avons pu constater pour la transition entre les phases III et VII deux éléments qui n'avaient pas pu être mis en évidence sur le composé deutéré.

- L'activité importante de la zone spectrale HV située autour de 90 cm^{-1} qui paraît spécifique à l'apparition de la phase VII. Cette observation est confirmée largement par les résultats des études à 29°C et 32°C qui décrivent le même phénomène pour la même transition. Le manque d'informations ne permet pas de préciser la cause de l'apparition de ce mode.

- Le comportement de la largeur de la Lorentzienne centrale en polarisation HV qui semble similaire à ce qui est noté à 29°C et 32°C où la variation de ce paramètre en fonction de P évoque une forme en V dont la première partie peut être modélisée par une loi en $(P - P_c)^\beta$.

Notons que les deux phénomènes que nous venons d'apporter peuvent être éventuellement interprétés comme résultant d'un mécanisme ordre-désordre :

La bande localisée autour de 90 cm^{-1} pourrait correspondre à un mode de vibration externe des groupements tétraméthyles pour la plupart des valeurs de pression, ce mode ou l'ensemble de ces modes fournit une composante très large. Cet élargissement étant la répercussion du désordre des tétraméthyles sur les modes de vibration de symétrie B_{2g} (par rapport à la phase haute température) de ces groupements.

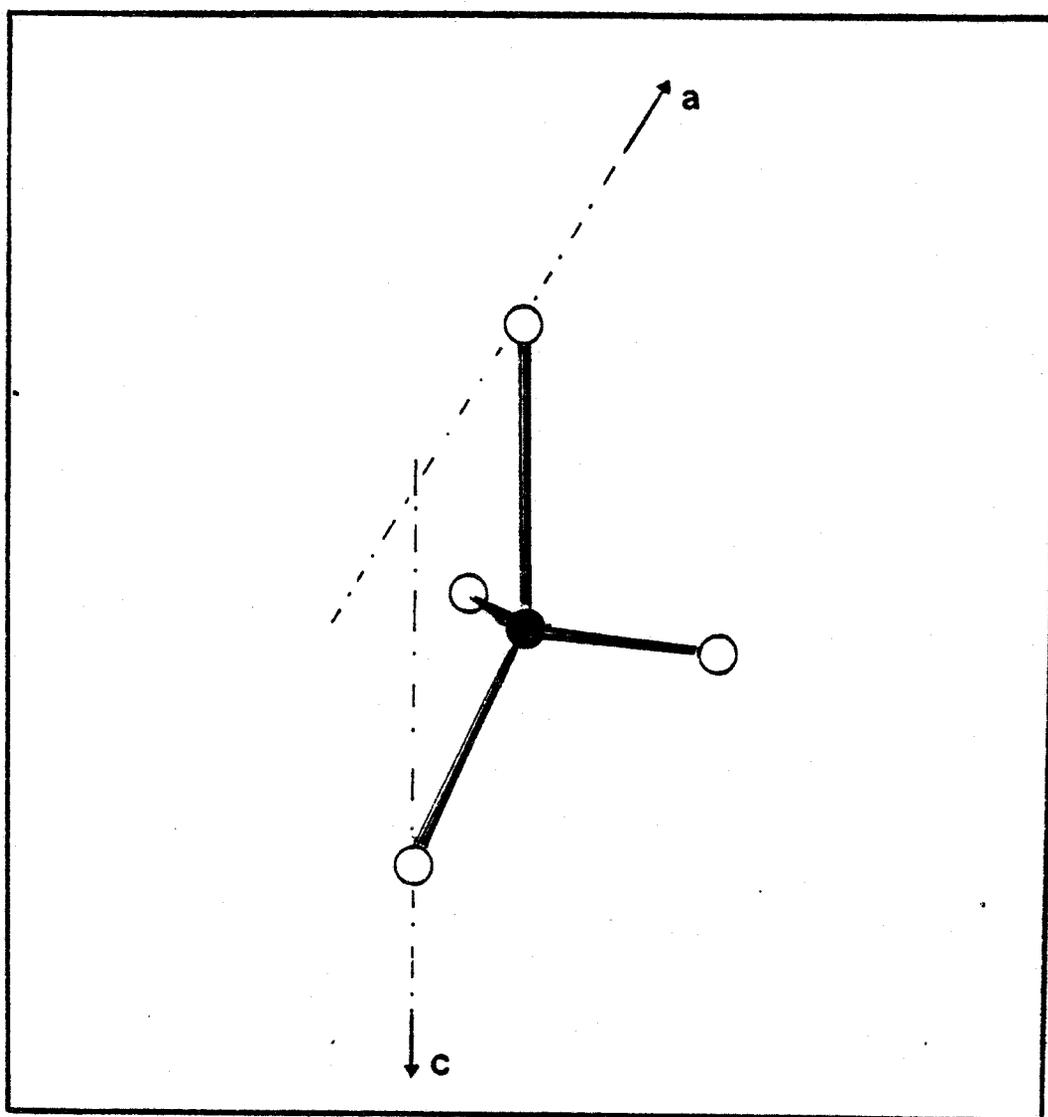
La diminution du désordre et donc l'augmentation du temps de relaxation τ_R entre deux orientations pour les tétraèdres de TMA se traduirait simultanément par une diminution de la largeur de la composante quasiélastique ainsi que par une meilleure extraction des modes affectés par ce désordre puisque grossièrement la largeur d'un mode est fonction de $1/\tau$.

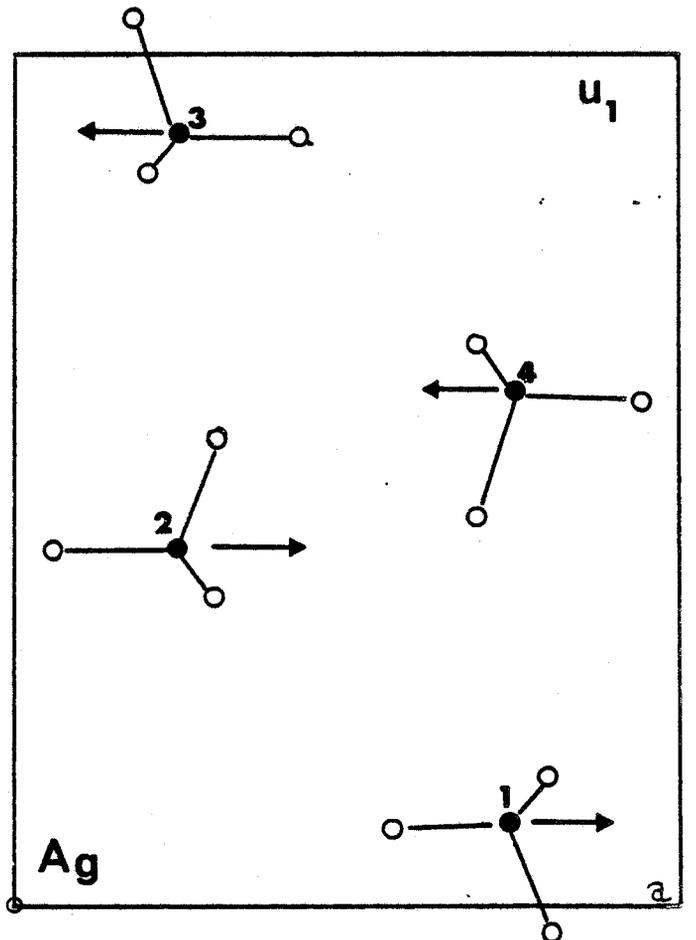
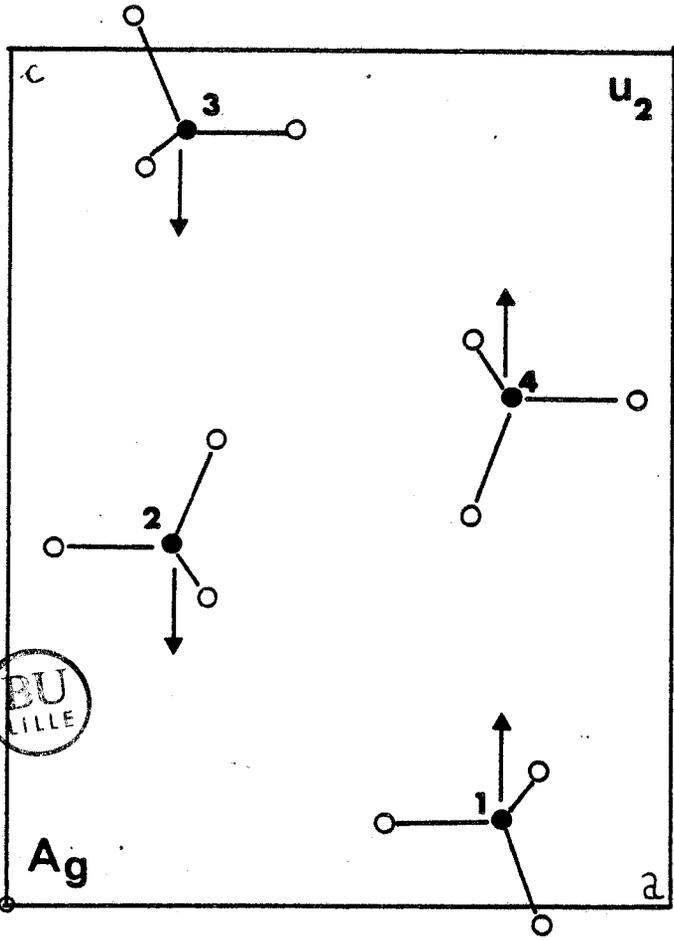
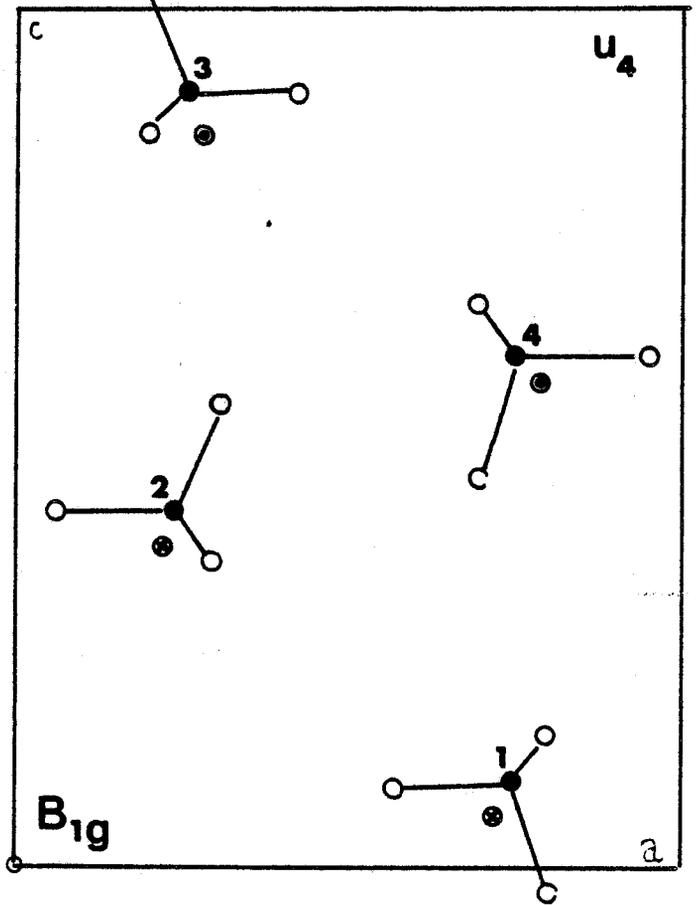
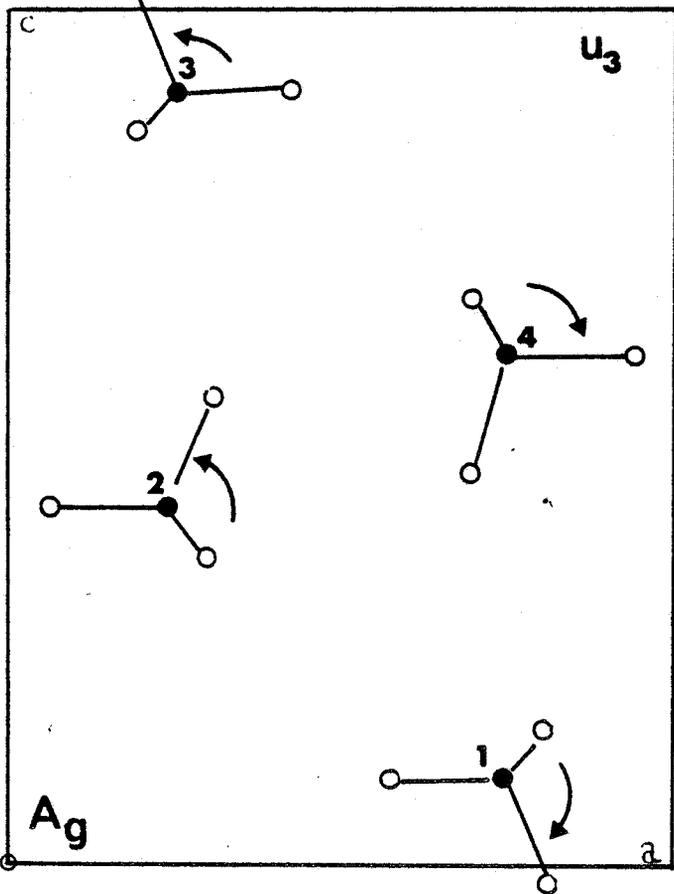
- Nous n'avons considéré dans le cadre de cette étude que le comportement des modes externes qui, logiquement nous semblait promettre des résultats très significatifs des transitions puisque en tant que modes de réseaux, étant en étroite relation avec les propriétés de ce dernier. Mises à part, les transitions conduisant à la phase VII, les résultats qui ont été obtenus sont peu parlants. L'étude de certaines raies internes sensibles à la modulation pourraient apporter des renseignements supplémentaires. Les raies les plus sensibles seraient mises en évidence après enregistrement de la totalité du spectre dans les quatre polarisations à des pressions différentes. Ce travail représenterait toutefois un gros investissement en temps. Nous ne nous sommes pas attachés à la réalisation d'un tel type d'étude car des enregistrements analogiques classiques, effectués précédemment, n'avaient pas montré de modifications substantielles de ce type de raies sur le composé deutéré.

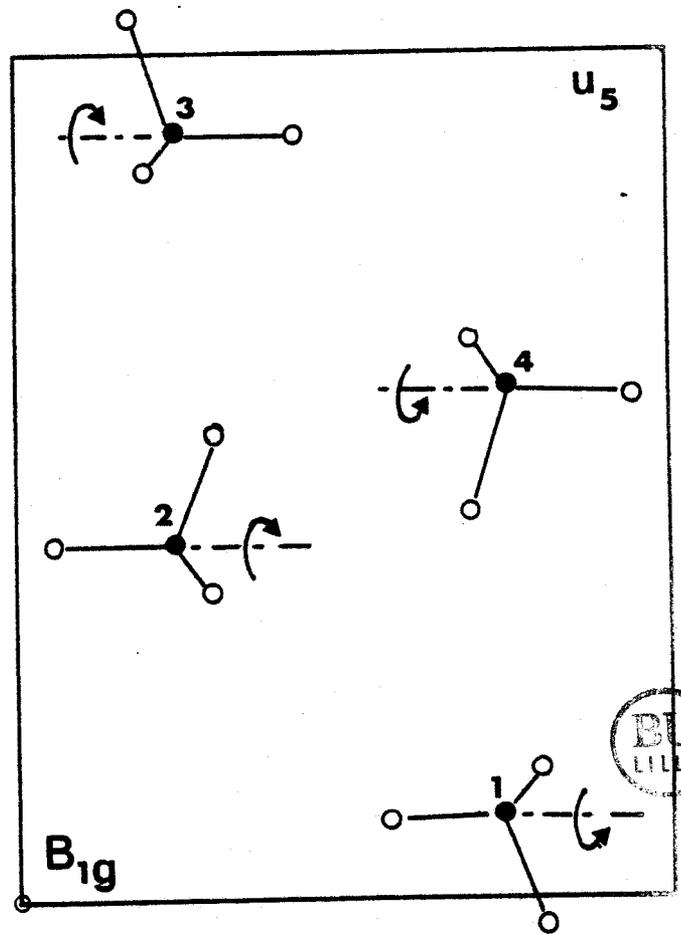
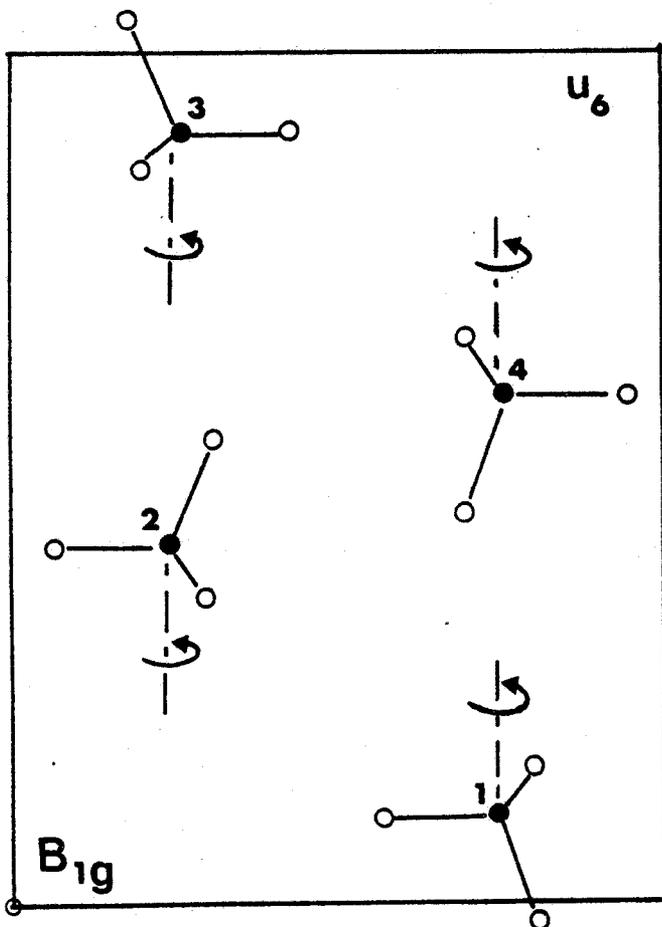
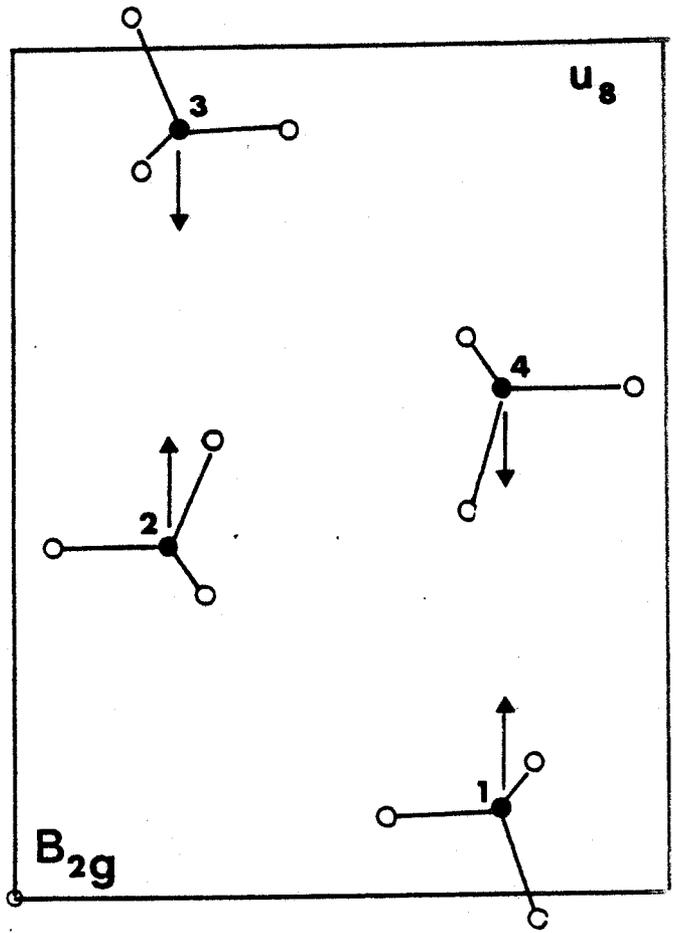
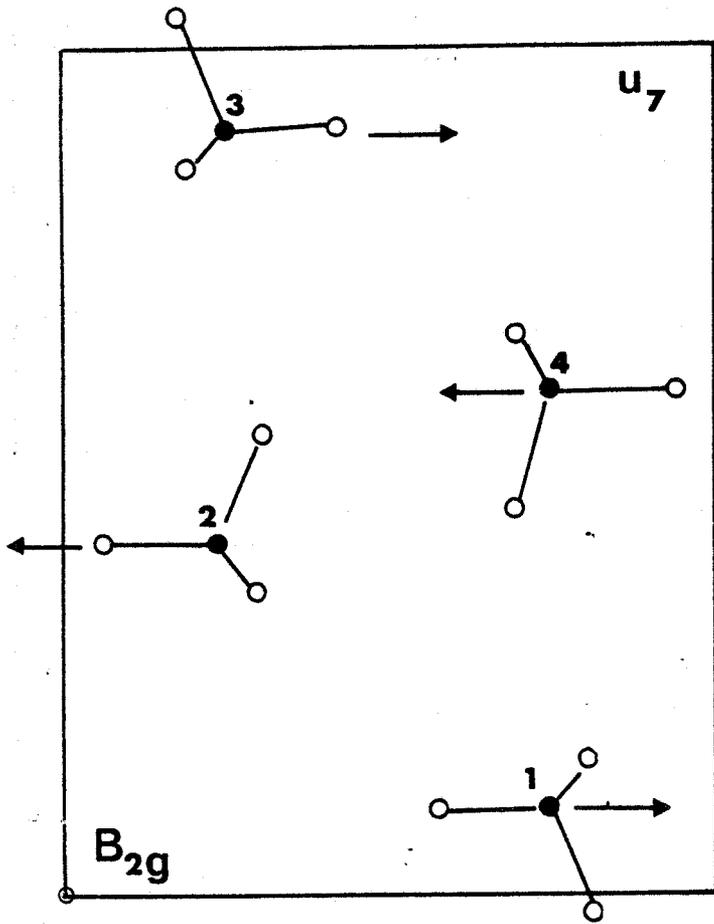
ANNEXE A

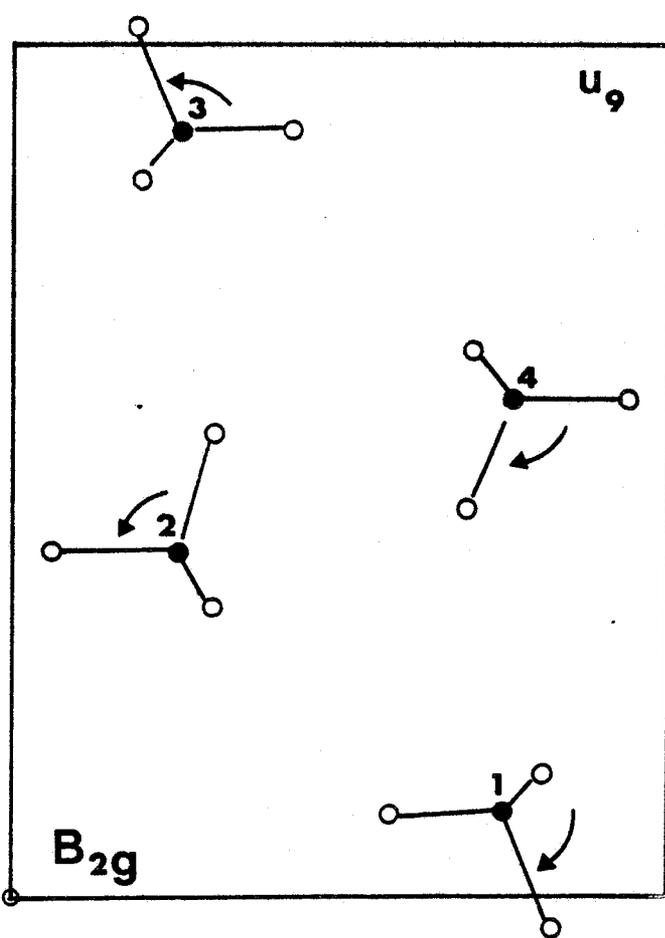
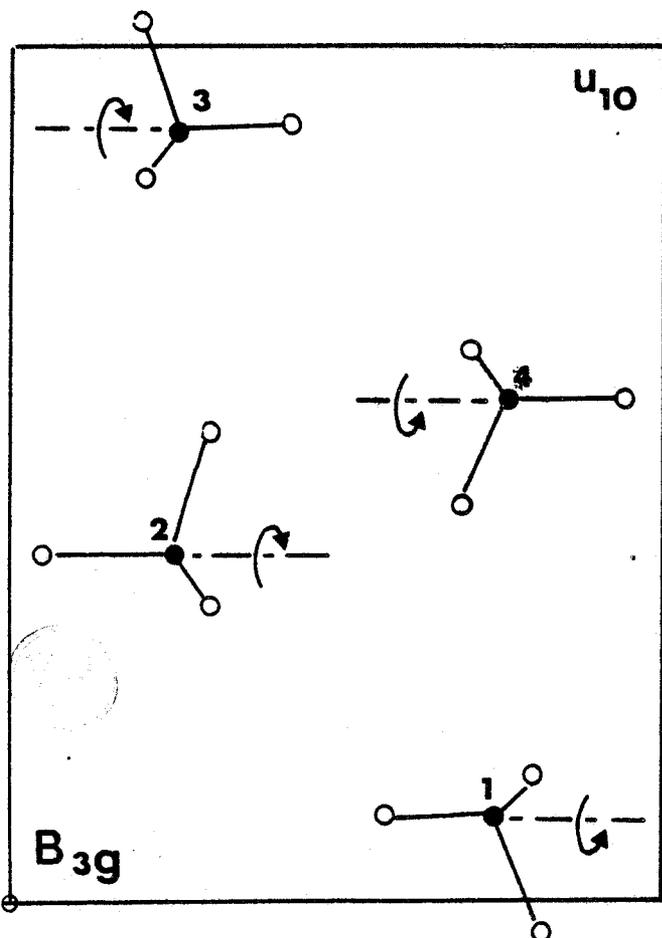
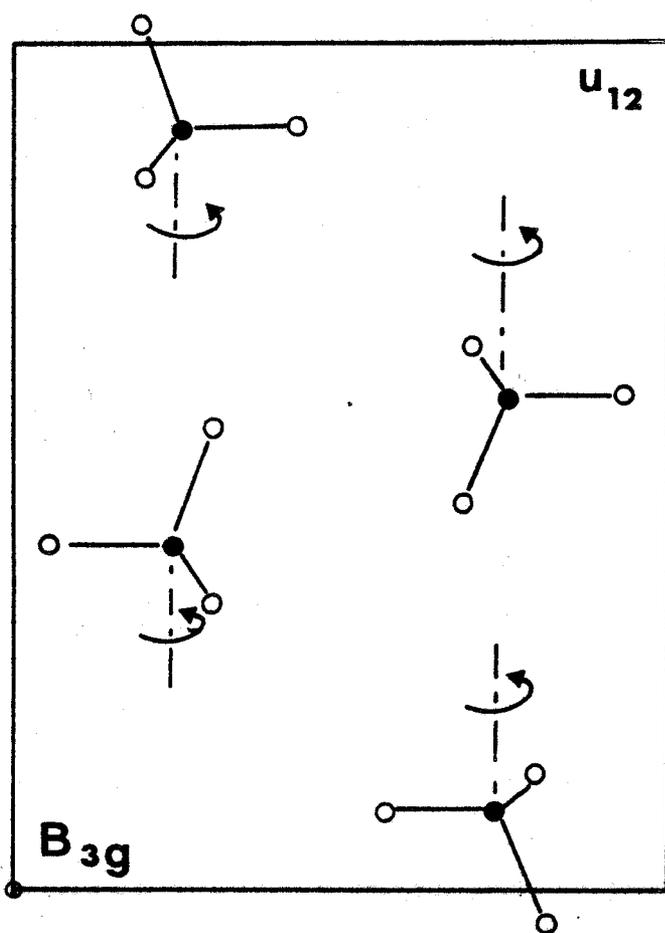
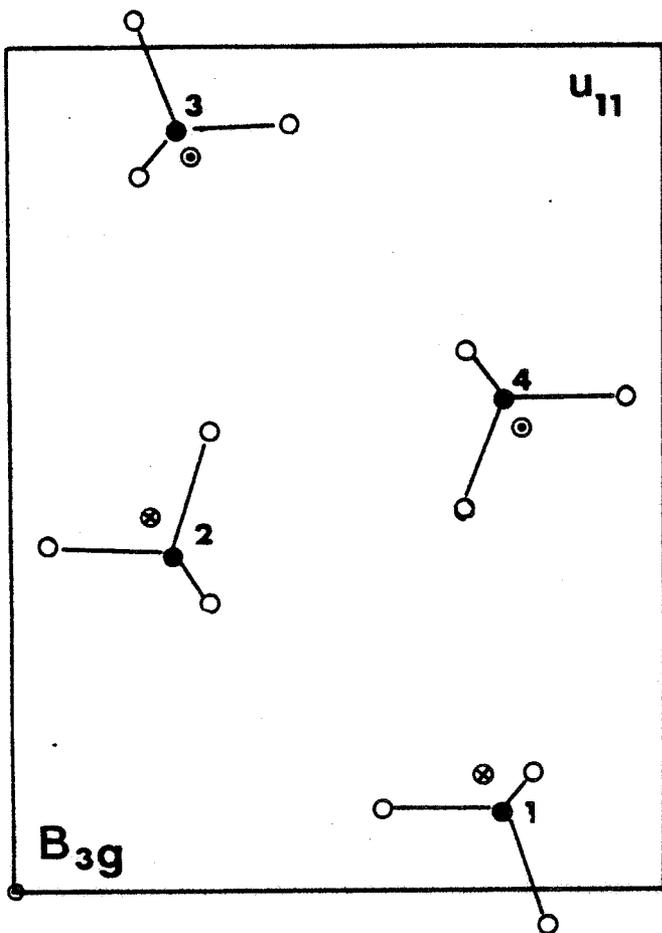
MOUVEMENTS DES TETRAEDRES
DE $ZnCl_4$ DANS LA PHASE
HAUTE TEMPERATURE

Les tétraèdres de $ZnCl_4$ sont en position spéciale $y = 1/4$ pour le centre de gravité



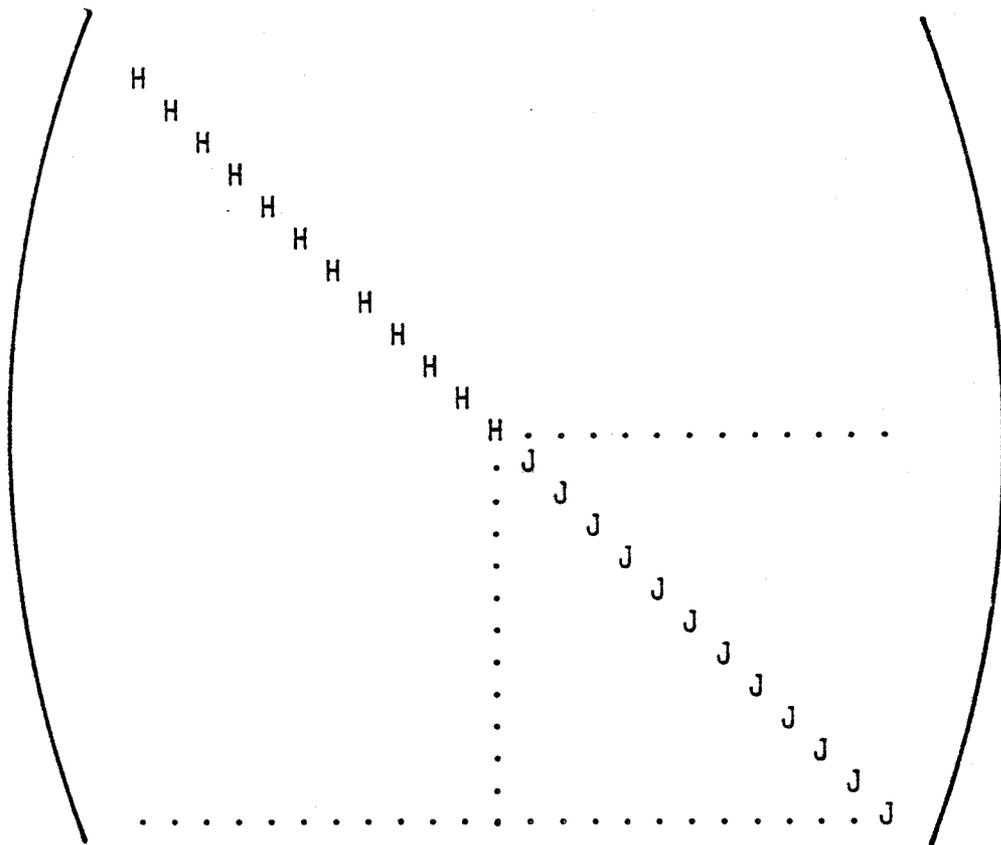






ANNEXE B

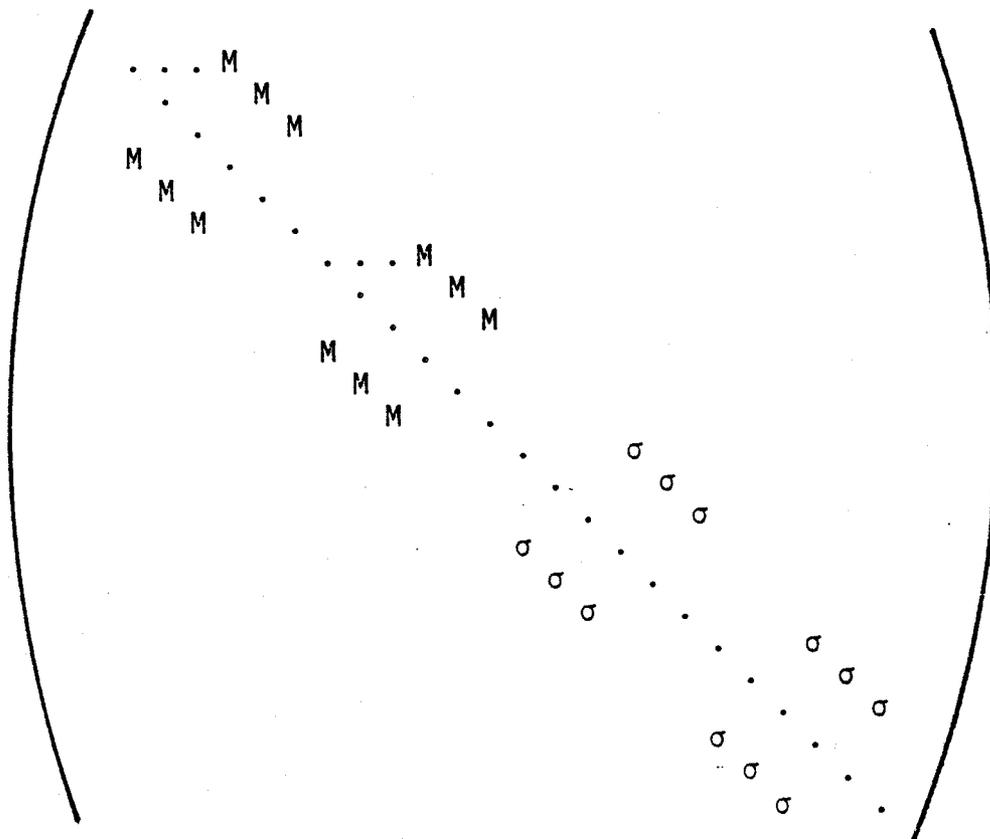




$$= T(\Gamma; \sigma_y)$$

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

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



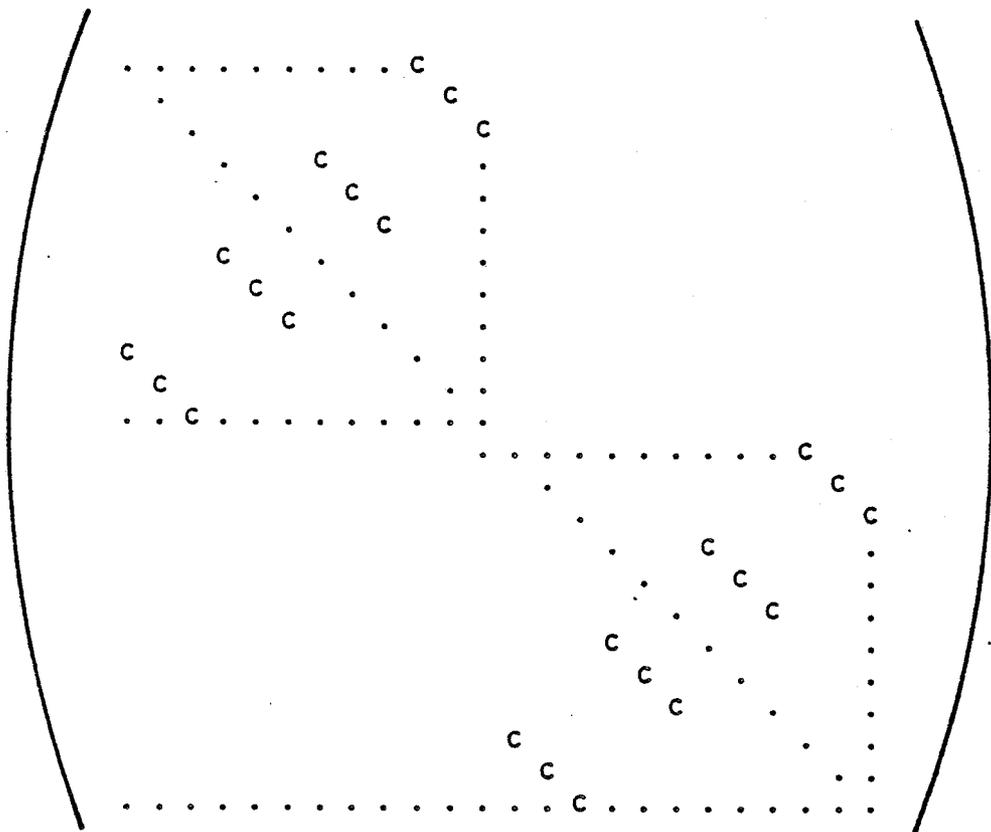
$$= T(\Gamma; \sigma_z)$$

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

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

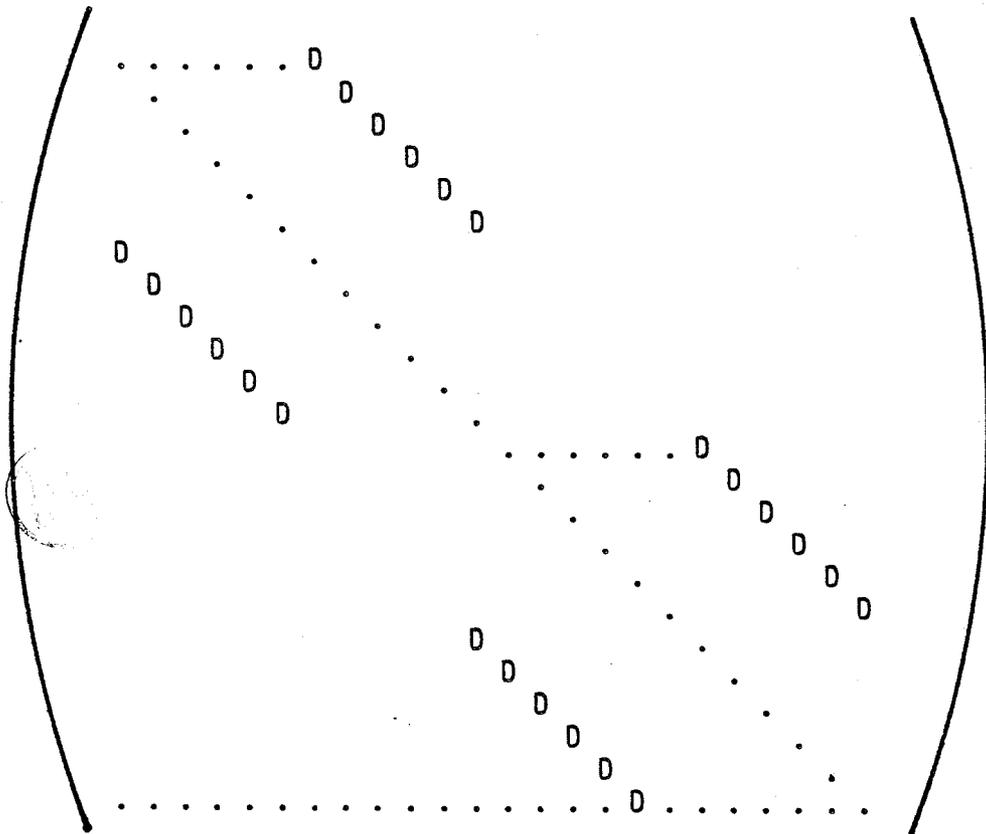


TABLEAU 1.B



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

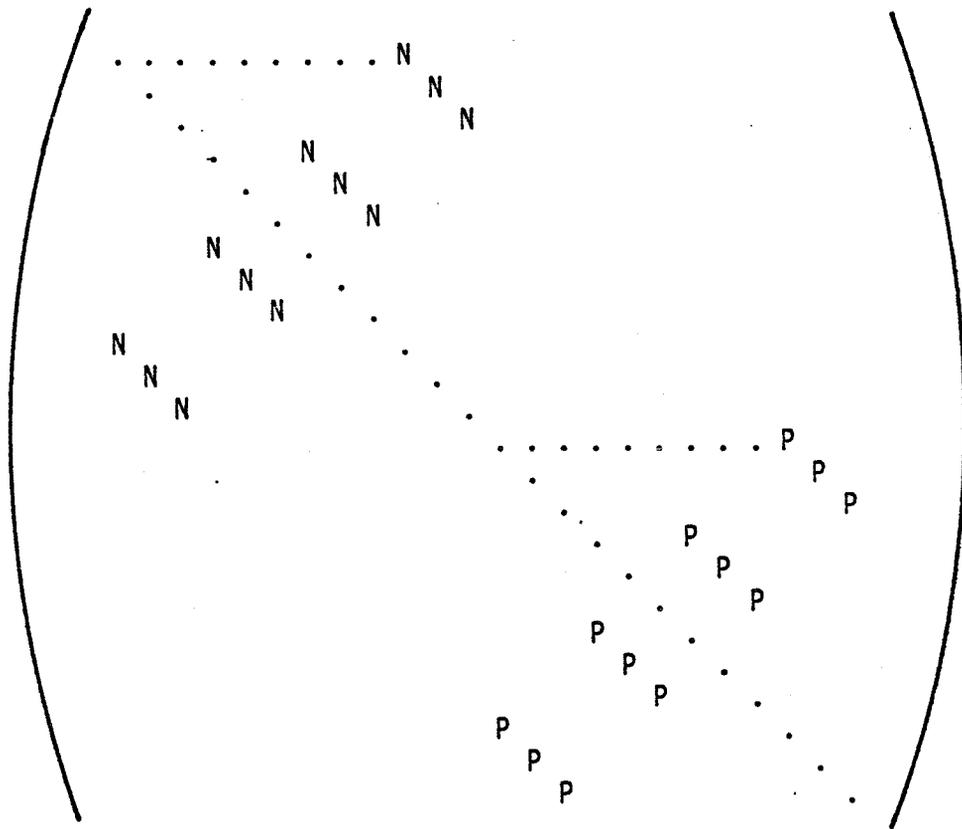
$$c = U_y = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



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

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

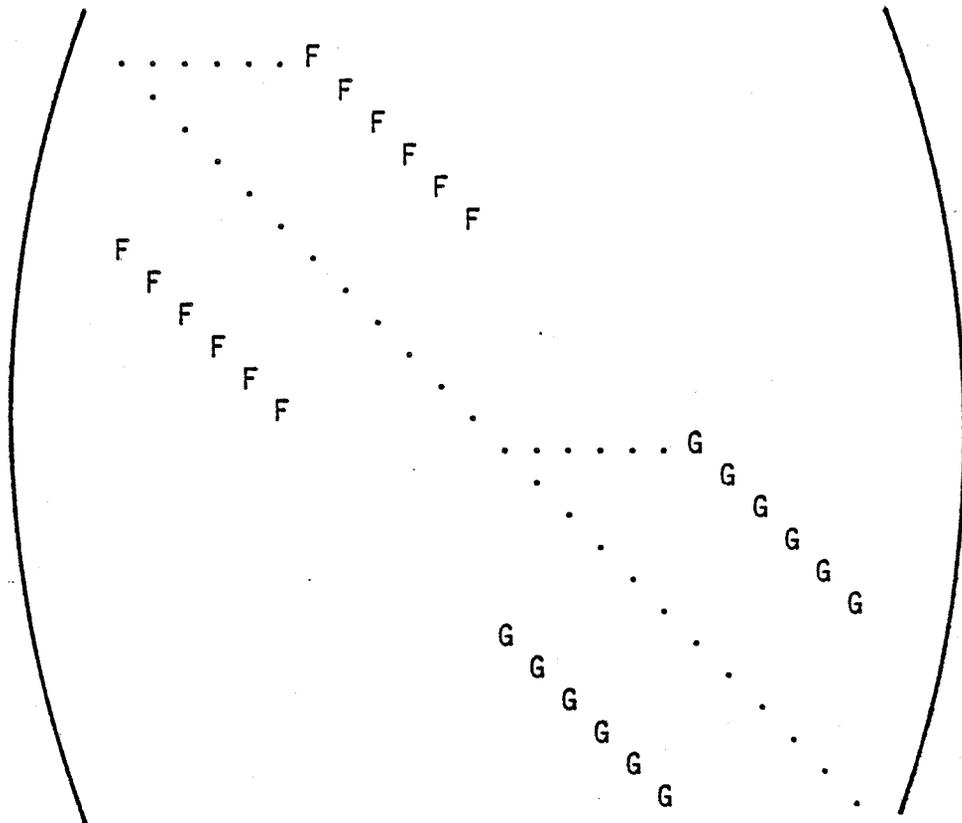
TABLEAU 1.A



= T(Γ ; I)

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

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



= T(Γ ; σ_x)

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

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



TABLEAU 1.C

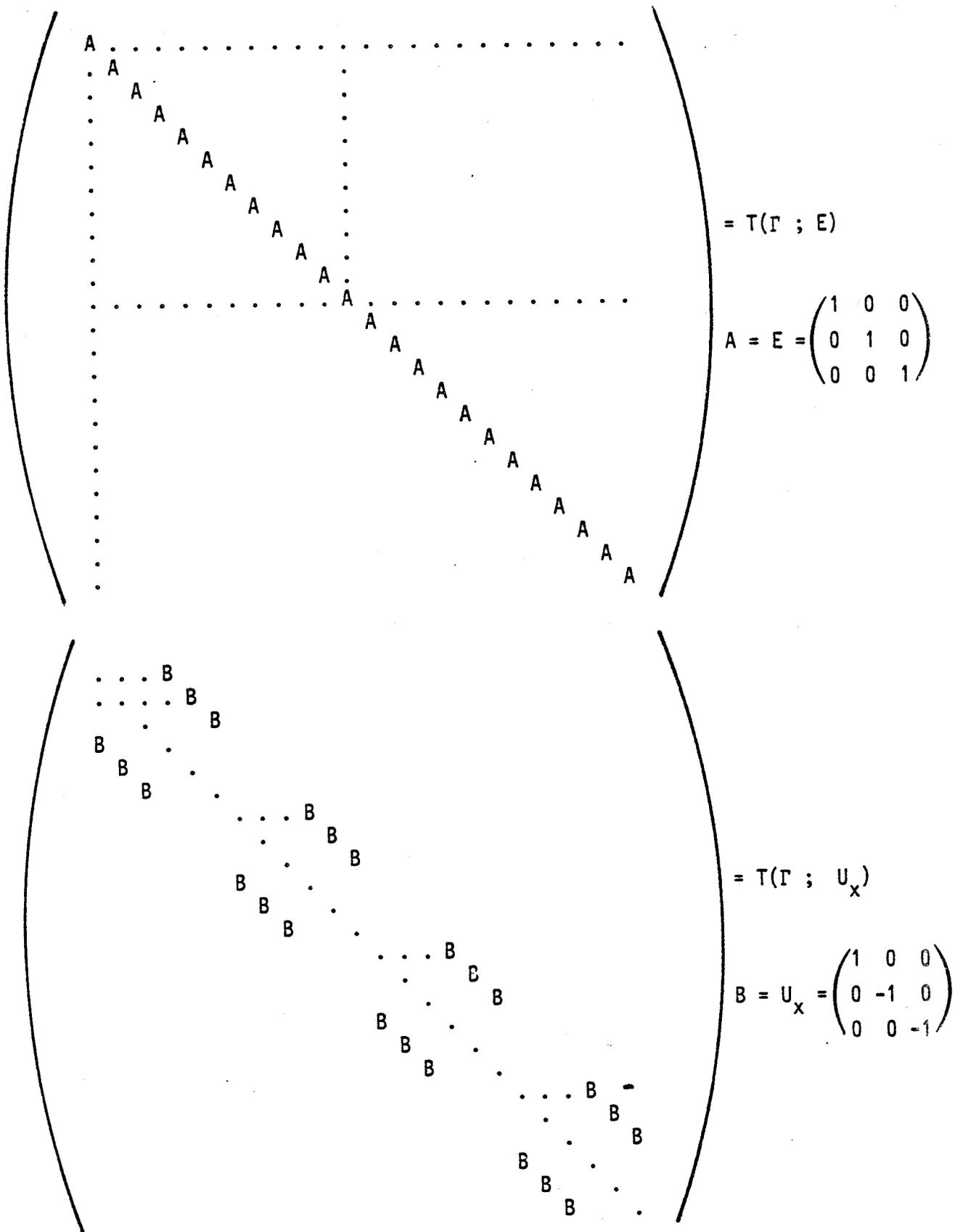


TABLEAU 1.D

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

$A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $-A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$
 $A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot$
 $-A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot -A_5 \cdot \cdot A_5 \cdot \cdot$

= P(B_{3g})

$A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$
 $\cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$
 $A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $\cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $\cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot$
 $A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$
 $\cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot A_1 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_2 \cdot \cdot A_1 \cdot \cdot$

Afin d'apprécier l'apport de la spectroscopie Raman dans l'étude des diagrammes de phases de composées présentant des phases incommensurables, nous avons étudié le diagramme de phase (P,T) du TMAPC-Zn.

Après l'implantation sur ce spectromètre du nouveau système d'acquisition numérique de données spectrales, nous avons mis en œuvre un système de mise en température (-40°C, +40°C) utilisant une circulation de fluide caloporteur autour d'une cellule Raman haute pression (1 à 4000 bars).

En prenant comme hypothèse que les transitions se manifestent par des accidents dans les évolutions des fréquences, largeurs et intensités des bandes correspondant aux modes de réseaux, nous avons suivi les évolutions de ces paramètres en fonction de la pression pour les isothermes 32°C, 20°C, 14°C, 5°C grâce à un programme d'ajustement par moindres carrés.

Par cette méthode, il a été possible de construire un diagramme de phase présentant un bon accord avec celui qui avait été établi par la mesure de la constante diélectrique.

Dans les phases haute température et incommensurables, des anomalies nous ont conduit à avancer l'hypothèse de nouvelles transitions.

La complexité des spectres, due à un nombre important de modes non résolus, n'a pas permis une description complète des mécanismes engagés dans les différentes transitions. Cependant, la décroissance critique de la largeur de la bande de diffusion quasiélastique et l'apparition d'une bande localisée autour de 90 cm^{-1} , au voisinage de la transition vers la phase incommensurable de vecteur $q = 2/5 a^* (1 - \delta)$ pourraient être interprétés comme résultant d'un mécanisme ordre-désordre.

Mots clés :

phases modulées - incommensurable - diffusion Raman - diagramme de phase - pression et température - tétraméthylammonium tétrachlorozincate.

