

50376
1991
294



66372

50376
1991

N° D'ORDRE : 825 294

THESE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

*pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
en SCIENCES DES MATERIAUX*

par

Patrick DEROLLEZ

ETUDE DYNAMIQUE DE SYSTEMES MESOMORPHES TREMPES : La méthoxy- benzylidène-butyl-aniline (MBBA) et le cyanoadamantane.

Soutenue le 18 Décembre 1991 devant la Commission d'examen

Président	J. LEFEBVRE, Professeur à l'U.S.T.L.
Rapporteurs	M. BEE, Professeur à l'Université J. Fourier, Grenoble. M. MORE, Professeur à l'U.S.T.L.
Examineurs	M. DESCAMPS, Professeur à l'U.S.T.L. A.J. DIANOUX, Physicien à l'Institut Laue Langevin, Grenoble. R. FOURET, Professeur à l'U.S.T.L.

*A Martine,
A Maxime*

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées dans le Laboratoire de Dynamique et des Structures des Matériaux Moléculaires (URA 801) que dirige M. le Professeur H. FONTAINE. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accepté dans son laboratoire.

M. le Professeur J. LEFEBVRE a bien voulu examiner ce travail et présider le jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur M. BEE qui, par sa compétence et sa participation efficace à ce travail, en a facilité la réalisation.

Je remercie M. le Professeur M. MORE de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'être rapporteur.

M. le Professeur M. DESCAMPS a participé efficacement à l'étude du cyanoadamantane. Ses conseils m'ont toujours été très utiles. Je le remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur A.J. DIANOUX, Physicien à l'Institut Laue-Langevin, de m'avoir parrainé à l'Institut Laue Langevin. Je le remercie d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie M. le Professeur FOURET d'avoir dirigé ce travail de thèse. L'intérêt constant qu'il a porté à son développement et ses conseils très pertinents m'ont été d'une aide précieuse.

Je tiens aussi à remercier MM. C. GORS (Maître de Conférences à l'Université de Lille I), L. ABELLO (Directeur de Recherches au Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du solide, URA D1213, Grenoble) et H. JOBIC (Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne) pour leur collaboration.

Je suis très reconnaissant à MM. P. CONVERT, J. COOK, B. FRICK, H. LAUTER, W. PETRY et J. WILLIAMS, physiciens à l'Institut Laue-Langevin et G. CODDENS, physicien au Laboratoire Léon Brillouin, pour les expériences menées.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes de l'Institut Laue-Langevin, du Laboratoire de Dynamique et des Structures des Matériaux Moléculaires et de L'U.F.R. de Physique qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

page

INTRODUCTION.....	1
I - CADRE GENERAL.....	2
II - PRESENTATION DE L'ETUDE.....	3
REFERENCES.....	6

CHAPITRE I

DIAGRAMME DE PHASES DE MBBA.....	8
I - INTRODUCTION.....	9
II - CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES PHASES.....	10
1) Production.....	10
2) Caractérisation.....	12
III - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LE DIAGRAMME DE PHASES.....	15
1) Introduction.....	15
2) Conditions expérimentales.....	15
3) Etude préliminaire à la pression atmosphérique.....	16
4) Expérience sous pression.....	18
5) Diagrammes de diffraction au réchauffement.....	18
6) Diagrammes obtenus en abaissant la température.....	21
7) Diagramme de phases (P,T).....	24
8) Discussion.....	25
IV - DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES.....	28
1) Principe.....	28
2) Conditions expérimentales.....	30
3) Résultats.....	31
REFERENCES.....	38

CHAPITRE II

DENSITES D'ETATS DE VIBRATIONS.....	40
INTRODUCTION.....	41
REFERENCES.....	45

1ère PARTIE: MBBA.....	46
MBBA PARTIELLEMENT DEUTERE.....	64
DENSITES D'ETATS A HAUTE FREQUENCE.....	66
REFERENCES.....	69
ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN.....	70
2ème PARTIE: LE CYANOADAMANTANE.....	86
PRESENTATION DU CYANOADAMANTANE.....	87
DENSITES D'ETATS.....	89
REFERENCES.....	97
CHAPITRE III	
PROPRIETES SPECIFIQUES DES VERRES LIEES A LA	
THEORIE DU COUPLAGE DE MODES	98
QUELQUES ASPECTS DE LA THEORIE DU COUPLAGE DE MODES	99
1) Introduction	99
2) Modèle.....	100
3) La transition vitreuse.....	104
4) Lois d'échelle.....	105
REFERENCES.....	109
1ère PARTIE: MBBA.....	110
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES	111
II - VARIATION DE L'INTENSITE ELASTIQUE AVEC LA	
TEMPERATURE.....	111
REFERENCES	121
2ème PARTIE: LE CYANOADAMANTANE	122
I - INTRODUCTION	123
II - CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	125
III - EVOLUTION DE L'INTENSITE ELASTIQUE EN	
FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	126
IV - EFFETS D'UN RECUIT EN-DESSOUS DE Tg.....	129
REFERENCES.....	136
CONCLUSION	137

I - CADRE GENERAL.

Parmi les systèmes présentant un désordre dynamique, certains peuvent facilement être sur-refroidis de sorte que la mise en ordre dans un réseau cristallin est empêchée. Par trempe suffisamment rapide et profonde, ils présentent un état vitreux dans lequel les mouvements moléculaires et l'ordre local semblent gelés. Au voisinage de la transition vitreuse, ces systèmes gelés montrent cependant des phénomènes de relaxation lents spontanés.

L'étude des propriétés dynamiques des verres est d'un grand intérêt dans la mesure où l'origine des excitations observées et les mécanismes de la transition vitreuse posent des questions fondamentales. Le développement de théories récentes ouvrent des perspectives nouvelles et de nombreuses études sont menées actuellement sur différents verres (nature du désordre et types de liaisons chimiques):

- les verres de Van der Waals comme le tri- α -naphtyl-benzène (TNB), le di-méthoxyphényl-cyclohexane (DMPC) et l'ortho-terphényl (o-TP) [1-4]
- les verres ioniques tels que $\text{KCN}_x\text{-KBr}_{1-x}$ [5] ou $\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$ [6-9]
- les polymères comme le polybutadiène (PB) [10-12]
- la silice vitreuse [13-16].

Ces verres présentent des caractéristiques communes. Les grandeurs thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'entropie varient de façon continue alors que les grandeurs dérivées de l'énergie libre comme les coefficients de dilatation α_T , de compressibilité K_T ou la chaleur spécifique C_p sont discontinues à la température de transition vitreuse T_g . Pour les transitions du second ordre, la continuité de l'entropie et du volume à la transition conduisent par exemple à un rapport de Prigogine-Defay $R = \Delta K_T \Delta C_p / TV (\Delta \alpha_T)^2$ de valeur 1. Dans les verres, ce rapport R est plus grand que 1. Par conséquent, la transition vitreuse ne peut pas être considérée comme une transition d'équilibre. Elle est généralement comprise comme un phénomène de nature essentiellement dynamique et on est amené à considérer l'état vitreux comme un état instable qui évolue au cours du temps.

La viscosité ne présente pas de singularité à T_g mais son évolution avec la température montre pratiquement deux types de comportement qui suggèrent de distinguer les verres "forts" des verres "fragiles" [17]. La viscosité des verres forts (cas de quelques oxydes tels que la silice, par exemple) obéit à une loi d'Arrhénius. Dans les verres fragiles, son changement de régime laisse entrevoir la possibilité d'un point critique

à une température T_c supérieure à la température de transition vitreuse thermodynamique T_g [18].

L'une des problèmes essentiels est de savoir si le même mécanisme pilote la transition vitreuse, indépendamment du type d'interactions. La théorie du couplage de modes [18-20] semble apporter des éléments de réponse dans ce sens.

La théorie du couplage de modes prévoit l'existence d'une instabilité dynamique à une température critique T_c située au-dessus de T_g . Aux températures supérieures à T_c , les fonctions de corrélation des fluctuations de densité présentent deux régimes dynamiques: un processus de relaxation local lié à l'effet de cage dans le liquide (relaxation β) et un processus de relaxation structurale (relaxation α).

En abaissant la température, la relaxation α se ralentit de façon critique jusqu'à sa disparition en-dessous de T_c . La théorie décrit la transition vitreuse comme le passage d'une dynamique ergodique pour laquelle la limite au temps infini de la fonction de corrélation tend vers zéro (mouvements non corrélés) à une dynamique non-ergodique à T_c (la limite au temps infini de la fonction de corrélation prend alors une valeur finie traduisant l'existence de mouvements corrélés).

En dessous de T_c , le ramollissement du verre lorsqu'on augmente la température se traduit par une forte diminution du facteur de Debye-Waller (qui peut être assimilé comme la limite au temps infini de la relaxation β). On observe alors une augmentation "anormale" du déplacement quadratique moyen des molécules dont la théorie prédit une variation en $\sqrt{T_c - T}$.

La grandeur fondamentale de la théorie du couplage de modes est la fonction de corrélation des fluctuations de densité directement liée à la fonction de diffusion intermédiaire $I(Q,t)$. Par conséquent, la diffusion des neutrons s'avère être une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des anomalies dynamiques observées dans les verres.

II - PRESENTATION DE L'ETUDE.

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés dynamiques des systèmes gelés obtenus par trempe de systèmes mésomorphes: cristaux plastiques ou cristaux liquides, qui sont des systèmes désordonnés particuliers.

Nous nous sommes intéressés essentiellement au cas de la méthoxybenzylidène-butyl-aniline (MBBA). Cette substance présente une phase cristal liquide nématique à la température ambiante.

Des études calorimétriques [21], de diffraction des rayons X [22] et des neutrons [23] ont montré que le refroidissement rapide de la phase cristal liquide nématique conduit à une phase nématique gelée dont les propriétés peuvent être assimilées à celles des verres. MBBA présente un polymorphisme très important. Selon le traitement thermique, le réchauffement de la phase trempée provoque l'apparition successive de plusieurs phases, certaines de ces phases étant métastables.

Nous avons également étudié les propriétés dynamiques du cyanoadamantane trempé (CN-ADM). A la température ambiante, le cyanoadamantane présente une phase à désordre orientationnel. La trempé de la phase plastique conduit à la formation d'un verre d'orientation. Il constitue un système modèle du fait de la simplicité de sa structure cristalline dans la phase désordonnée. Il présente une anomalie de chaleur spécifique à T_g analogue à celle des verres conventionnels [24]. La trempé influence peu le réseau qui est conservé [25] mais gèle les réorientations dipolaires [26]. Au voisinage de T_g , des études de diffraction des rayons X [25, 27] ont révélé une manifestation structurale de non équilibre qui traduit une mise en ordre orientationnelle des dipôles moléculaires.

Le premier chapitre de ce mémoire précise le diagramme de phases de MBBA et les caractéristiques structurales des différentes phases. Dans un premier temps, nous rappelons les principaux résultats de Pépy et al [22]. Nous rapportons ensuite une étude de MBBA sous pression. En effet, le désordre dynamique peut dépendre fortement du volume libre moyen accessible à la molécule. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que la pression exerce une influence directe sur le domaine de stabilité des phases et provoque des modifications au niveau de l'existence même des phases métastables. L'expérience a été effectuée par diffraction des neutrons. L'influence de la pression sur la séquence de phases est mise en évidence dans un diagramme pression-température. Quelques aspects de la mise en ordre structurale sont discutés. Les mouvements diffusifs dans les phases haute température sont ensuite analysés afin de distinguer notamment le désordre respectif de la partie centrale de la molécule et des chaînes latérales.

Pour préciser l'influence de l'ordre local sur les spectres de diffusion inélastique, nous avons mesuré les densités d'états de vibrations dans chacune des phases de MBBA et du cyanoadamantane par diffusion incohérente des neutrons. Dans les phases gelées, une

diffusion inélastique en excès, par rapport à celle des phases cristallines correspondantes, est systématiquement observée. Les densités d'états dans les phases cristallines suivent pratiquement une loi de Debye en ω^2 . Par contre, un écart à la loi de Debye est mise en évidence dans les phases gelées. Leur analyse fera l'objet du deuxième chapitre. Dans le cas de MBBA, les modifications de la dynamique observées aux transitions de phases ont été précisées par diffusion Raman.

Le dernier chapitre concerne les variations de l'intensité élastique avec la température. En particulier, nous avons analysé l'évolution du facteur de Debye-Waller dans le cadre de la théorie du couplage de modes.

Dans le cas du cyanoadamantane, nous avons également regardé l'influence de l'évolution spontanée d'un ordre local sur la dynamique moléculaire au cours de recuits au voisinage de la transition vitreuse.

REFERENCES

- 1 - W. PETRY, M. KIEBEL et H. SILLESCU
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 58.
- 2 - W. PETRY, E. BARTSCH, M. KIEBEL, H. SILLESCU et B. FARAGO
Soumis à Zeitschrift für Physik B.
- 3 - E. BARTSCH, M. KIEBEL, F. FUJARA, H. SILLESCU et W. PETRY
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 135-138.
- 4 - E. BARTSCH, F. FUJARA, M. KIEBEL, H. SILLESCU et W. PETRY
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93 (1989) 1252-1259.
- 5 - K.H. MICHEL
Z. Phys. B68 (1987) 259.
- 6 - W. KNAAK, F. MEZEI et B. FARAGO
Europhys. Lett., 7 (1988) 529-536.
- 7 - U. KRIEGER et J. BOSSE
Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1601-1604.
- 8 - W. KNAAK
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 64-68.
- 9 - F. MEZEI
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 164-169.
- 10 - B. FRICK, D. RICHTER, W. PETRY et U. BUCHENAU
Z. Phys. B- Condens. Matter 70 (1988) 73-79.
- 11 - D. RICHTER, B. FRICK et B. FARAGO
Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2465-2468.
- 12 - B. FRICK et D. RICHTER
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 38-51.
- 13 - A.J. DIANOUX, U. BUCHENAU, M. PRAGER et N. NÜCKER
Physica B138 (1986) 264-268.

- 14 - U. BUCHENAU, N. NÜCKER et A.J. DIANOUX
Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2316-2319.
- 15 - U. BUCHENAU, H.M. ZHOU, N. NÜCKER, K.S. GILROY et W.A. PHILIPPS
Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1318-1321.
- 16 - U. BUCHENAU, M. PRAGER, N. NÜCKER, A.J. DIANOUX, N. AHMAD et
W.A. PHILIPPS
Phys. Rev. B34 (1986) 5665-5673.
- 17 - C.A. ANGELL
J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 863-871.
- 18 - W. GÖTZE
Aspects of Structural Glass Transitions
Les Houches Summer School- 1989.
- 19 - L. SJÖGREN ET W. GÖTZE
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 18-37.
- 20 - W. GÖTZE ET L. SJÖGREN
J. Phys.C: Solid State Phys. 21 (1988) 3407-3421.
- 21 - V.K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA, E.F. SHEKA et J. SZABON
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127 (1985) 187-194.
- 22 - G. PEPY, R. FOURET, M. MORE et L. ROSTA
Physica Scripta 39 (1989) 485-488.
- 23 - L. ROSTA, N. KROO, V.K. DOLGANOV, P. PACHER, V.G. SIMKIN, G.Y. TÖRÖK et
G. PEPY
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144 (1987) 297-307.
- 24 - M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J.P. CAVROT et M. MULLER
J. Phys. C, Solid State Phys. 17 (1984) 4213.
- 25 - M. DESCAMPS et C. CAUCHETEUX
J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 5073.
- 26 - J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE et L. JORAT
Mol. Phys. 52 (1984) 161.
- 27 - J.F. WILLART
Thèse d'université, Lille I (1991).

CHAPITRE I

DIAGRAMME DE PHASES

DE MBBA

I- INTRODUCTION.

La (4-méthoxy)-benzylidène-(4'-n-butyl)-aniline [MBBA] est une base de Schiff de couleur jaune pâle dont une représentation schématique de la molécule est donnée sur la figure I-1.

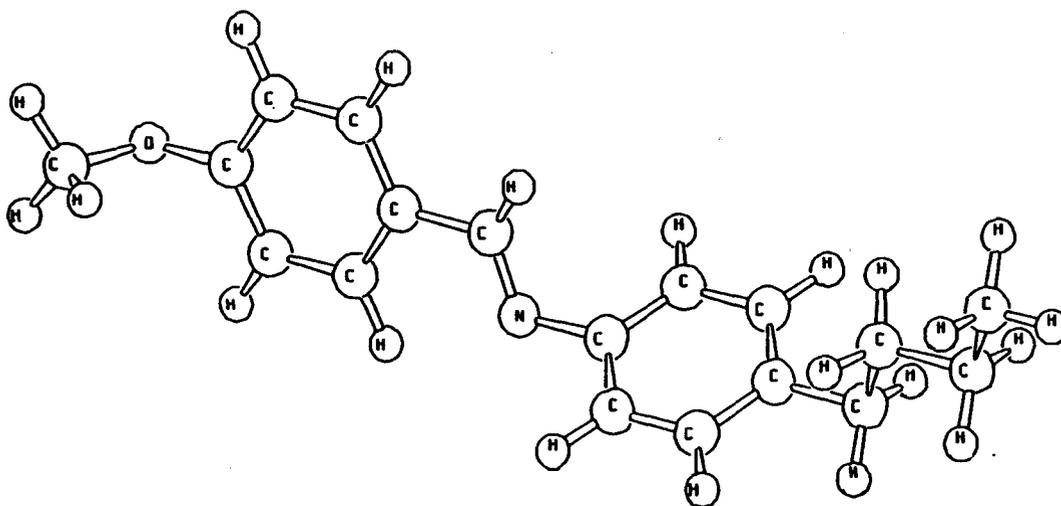


Fig. I-1: Représentation schématique de la molécule de MBBA:
 $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CNH-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$.

A la température ambiante, MBBA présente une phase cristal liquide nématique (NLC). Sa température de fusion nématique est $T_f = 292$ K et sa température de fusion isotrope (point de clarification) se situe à $T_i = 309$ K.

MBBA, à la fois par refroidissement lent et par trempe, présente un polymorphisme très important. La trempe de la phase NLC provoque l'apparition d'une phase nématique gelée dont les propriétés sont assimilables à celles des verres. Selon le traitement thermique, des mesures de DSC [1] et de diffraction des neutrons [2], ont montré l'existence d'une succession de phases; certaines de ces phases étant métastables. Récemment, par diffraction des rayons X, Pépy et al. ont caractérisé chacune des phases [3].

La complexité du diagramme de phases nécessite la présentation détaillée du traitement thermique qui permet de produire ces phases et les études relatives à leur caractérisation.

II- CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES PHASES.

1) Production des phases.

Le diagramme de phases [2,3] représenté sur la figure I-2 fait apparaître l'existence de 9 phases (phases NLC et liquide isotrope comprises).

Le refroidissement rapide (> 40 K/min) de la phase NLC conduit à la formation d'une phase nématique gelée appelée C_0 . La température de transition vitreuse est $T_g = 205$ K. Le réchauffement lent de l'état vitreux fait apparaître successivement plusieurs transitions de phases irréversibles. La séquence de phases révèle l'existence de 2 phases C_1 et C_2 de nature smectique suivies de 2 phases cristallines C_3 et C_4 . Le tableau I-1 récapitule les domaines de température pour lesquels ces phases peuvent être produites. Lorsqu'une de ces phases est obtenue, la température peut être abaissée sans qu'il y ait d'autre transition: cela caractérise bien le caractère irréversible de la transformation de ces phases métastables:

Le refroidissement lent de la phase NLC fait apparaître la formation successive de deux phases cristallines C_6 puis C_5 .

Dolganov et al [2, 4] ont étudié la stabilité de la phase C_6 . Ces auteurs ont observé une transformation isotherme lente $C_6 \rightarrow C_4$ (de l'ordre de 100 heures à 290 K). La phase C_6 peut alors être considérée comme la forme métastable de la phase C_5 à basse température et de la phase C_4 à haute température.

Le diagramme de phases indique également l'existence possible d'une phase plastique métastable notée S au voisinage de la fusion. Rosta et al. [2] précisent cependant qu'elle doit être confirmée par des mesures complémentaires. Pour notre part, cette phase n'a jamais été observée lors de nos expériences (ce qui ne présume en rien de son existence puisque le traitement thermique et le caractère métastable sont des facteurs importants à prendre en compte).

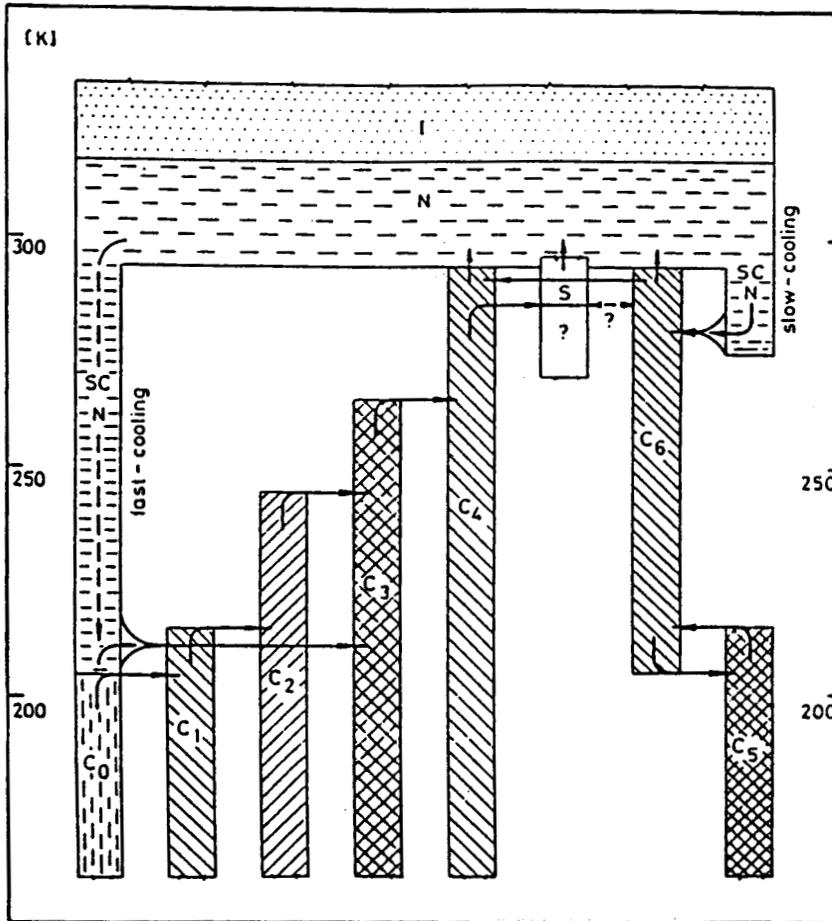


Fig. I-2: Diagramme de phases symbolique de MBBA [3].

Phases	$T_{\min}(\text{K})$	$T_{\max}(\text{K})$
C ₀		205
C ₁	205	215
C ₂	215	245
C ₃	245	265
C ₄	265	294
C ₅		205
C ₆	205	294

Tableau I-1: Domaines de formation des différentes phases [2].

2) Caractérisation des phases.

Par diffraction des RX, Pépy et al. [3] ont étudié de façon systématique la structure des différentes phases de MBBA. La figure I-3 représente quelques diagrammes de diffraction mesurés dans le plan équatorial à l'aide d'un détecteur courbe (faisceau de longueur d'onde incidente $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ et résolution expérimentale: $0,24^\circ$ environ [FWHM]).

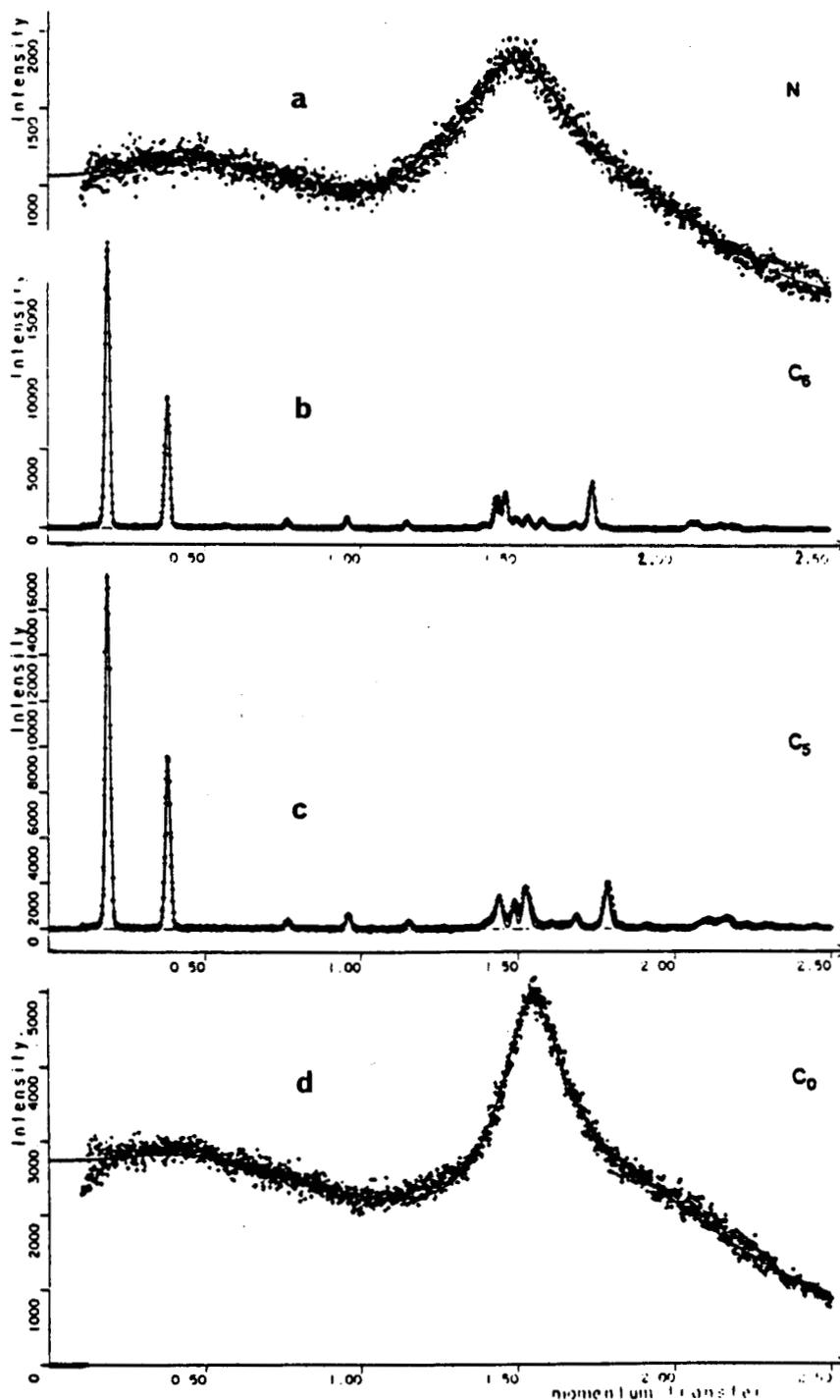


Fig. I-3: Diagrammes de diffraction des différentes phases de MBBA obtenus par diffraction des RX [3].

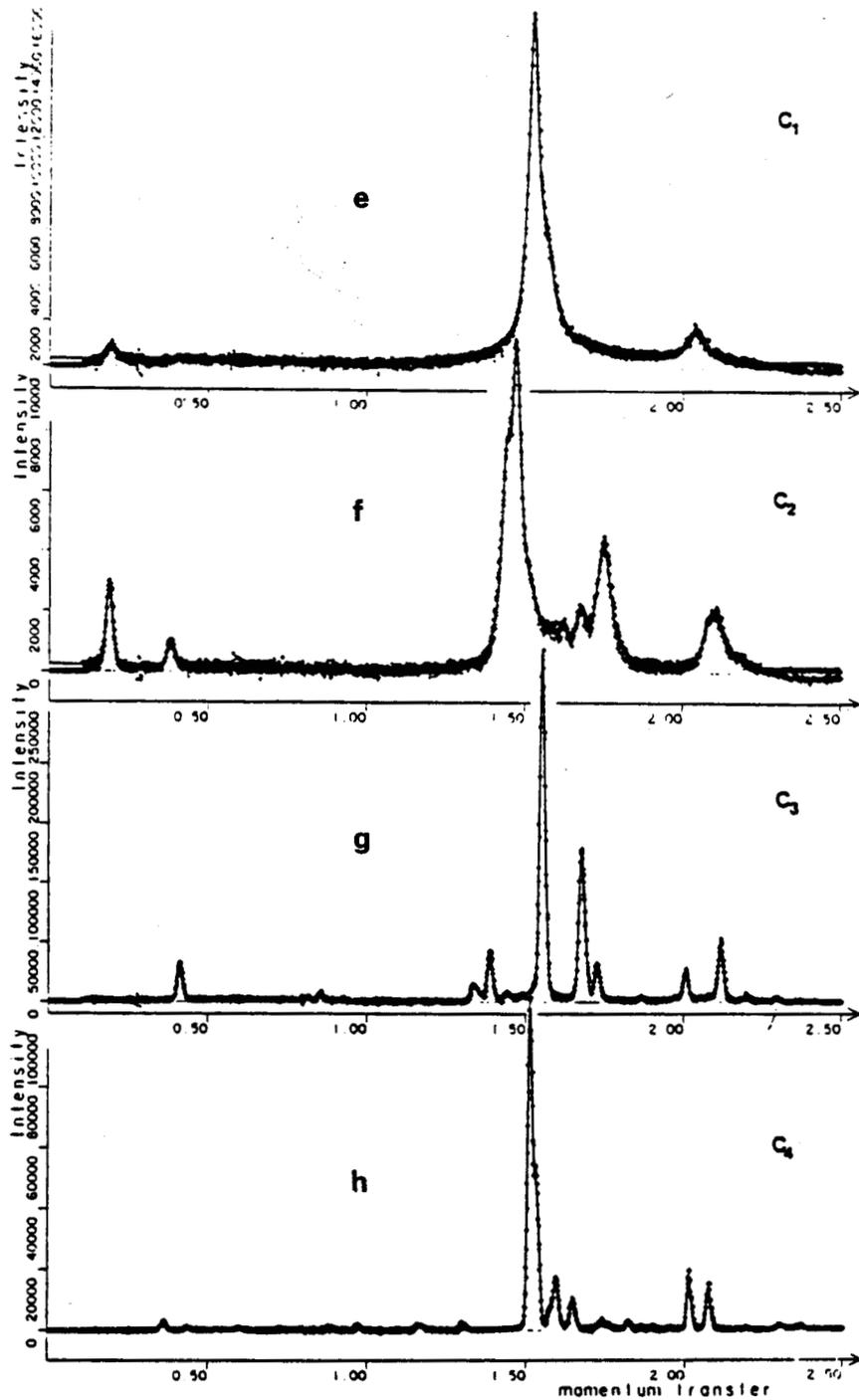


Fig. I-3: Diagrammes de diffraction des différentes phases de MBBA obtenus par diffraction des RX [3].

Les diagrammes de diffraction montrent que la séquence de phases $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$ correspond à différentes étapes d'une mise en ordre de la structure.

Une analyse détaillée des profils des raies, par des lorentziennes ou des gaussiennes a permis de préciser les caractéristiques de chacune des phases [3].

La figure I-3a montre le diagramme de la phase NLC à la température ambiante. On observe essentiellement un pic diffus lorentzien situé à $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ dont la structure est analogue à celle des liquides. Sa largeur de $0,26 \text{ \AA}^{-1}$ conduit à une longueur de corrélation de 38 \AA .

La phase C_0 présente des caractéristiques structurales très proches de la phase NLC. En particulier, le pic de la phase trempée C_0 à $T = 150 \text{ K}$ (fig. I-3d) est similaire à celui de la phase NLC. Sa position varie peu; sa largeur devient plus étroite ($\Delta Q = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$) et donne une longueur de corrélation de 76 \AA . On a maintenant affaire à un état nématique gelé.

La phase C_1 (fig. I-3e) présente des caractéristiques très différentes. Un pic de Bragg apparaît à petit Q ($Q = 0,1916 \text{ \AA}^{-1}$) et plusieurs pics sont observés au voisinage de $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire de l'anneau liquide. Le profil du pic à petit Q est gaussien. Ces résultats traduisent une organisation smectique de la phase C_1 . La distance entre les plans étant de $32,8 \text{ \AA}$. La longueur de la molécule (17 \AA environ) et l'épaisseur des plans conduisent à une structure bi-couche. La largeur des pics lorentziens situés à la position de l'anneau liquide fournissent une longueur de corrélation à l'intérieur des plans smectiques de l'ordre de 400 \AA .

Un recuit au-dessus de 215 K provoque l'apparition d'une phase appelée C_2 dont le diagramme de diffraction (fig. I-3f) est caractérisé par deux pics gaussiens aux petits angles qui correspondent à des plans smectiques d'épaisseur $33,4 \text{ \AA}$. Leur structure est également bi-couche. Les pics de l'anneau liquide sont plus structurés mais conservent une allure lorentzienne. La longueur de corrélation dans les plans est de 1000 \AA environ.

Au-dessus de 245 K , on observe la formation d'une phase C_3 dont tous les profils de raies sont gaussiens. Il y a apparition d'un ordre à longue portée dans les trois directions: la phase C_3 est cristalline.

Le réchauffement de MBBA au-dessus de 265 K conduit à la phase C_4 de nature cristalline dont la structure est très différente de celle de la phase précédente C_3 .

Le refroidissement lent de l'échantillon à partir de la phase NLC provoque la formation successive de 2 phases cristallines C_6 puis C_5 .

Rosta et al [5] supposent que, pour ces deux phases, les réseaux sont monocliniques avec la possibilité d'une forte variation des positions atomiques due au "twisting" des noyaux benzéniques ou (et) à la réorientation des chaînes latérales.

III - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LE DIAGRAMME DE PHASES.

1) Introduction.

De nos études dynamiques qui seront exposées par la suite, il ressort que la succession de phases obtenue par réchauffement de la phase trempée C_0 résulte d'un phénomène de compétition entre la mise en ordre des centres de masse d'une part et un désordre dynamique de plus en plus important d'autre part. Ce désordre dynamique est directement lié au volume libre moyen accessible aux atomes de la molécule. Par conséquent, la pression va exercer une influence directe sur la mise en ordre structurale lorsqu'on réchauffe l'échantillon, initialement dans la phase gelée C_0 . On peut s'attendre à de profondes modifications de la séquence de phases, l'apparition de certaines phases métastables pouvant éventuellement être empêchées. Des expériences de diffraction des neutrons ont donc été réalisées sous pression sur le diffractomètre D20 de l'ILL.

2) Conditions expérimentales

Le diffractomètre D20 est un diffractomètre à deux axes équipé d'un multi-détecteur. Le flux élevé de neutrons incidents et les différentes longueurs d'onde possibles en font un instrument bien adapté à ce type d'étude. Pour nos expériences, nous avons utilisé le plan (002) d'un monochromateur au graphite (HOPG) qui sélectionne une longueur d'onde incidente de 2,41 Å. L'intensité du faisceau diffusé par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur de largeur $12,6^\circ$ en 2θ et contenant 126 cellules $^3\text{He}/\text{C}_3\text{H}_8$.

Nous avons exploré le domaine angulaire $29^\circ < 2\theta < 41,6^\circ$ pour lequel des modifications de plusieurs raies de Bragg sont observées. Dans ces expériences, les diagrammes de diffraction ont été obtenus en faisant varier lentement la température. Il était donc préférable de fixer le détecteur à une position déterminée pour éviter la perte d'information due au temps de positionnement du détecteur. De plus, les changements apparaissent clairement dans ce domaine angulaire et cela

permet de repérer précisément les températures de transformation des phases. Dans ces conditions, les pics de Bragg aux petits angles qui caractérisent les phases smectiques n'ont pas été enregistrés. La résolution expérimentale est de l'ordre de $0,4^\circ$.

3) Etude préliminaire à la pression atmosphérique

Par souci de clarté, nous reportons dans un premier temps les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus à la pression atmosphérique (fig. I-4). Après trempe dans l'azote liquide, l'échantillon a été lentement réchauffé pour obtenir chacune des phases. La température de chacune des phases une fois produite a ensuite été abaissée à 100 K après s'être assuré que le diagramme de diffraction de la phase apparue n'évoluait plus. Nous donnons également les diagrammes de diffraction de C_5 et C_6 obtenues en refroidissant lentement la phase cristal liquide nématique. Sur la figure I-4, les pics smectiques de C_1 et C_2 n'apparaissent pas car ils se trouvent aux petits angles. Néanmoins, les diagrammes de diffraction obtenus dans le domaine angulaire $29^\circ < 2\theta < 41,6^\circ$ permettent d'identifier sans ambiguïté chacune des phases. On retrouve la séquence de phases observée par Pépy et al.

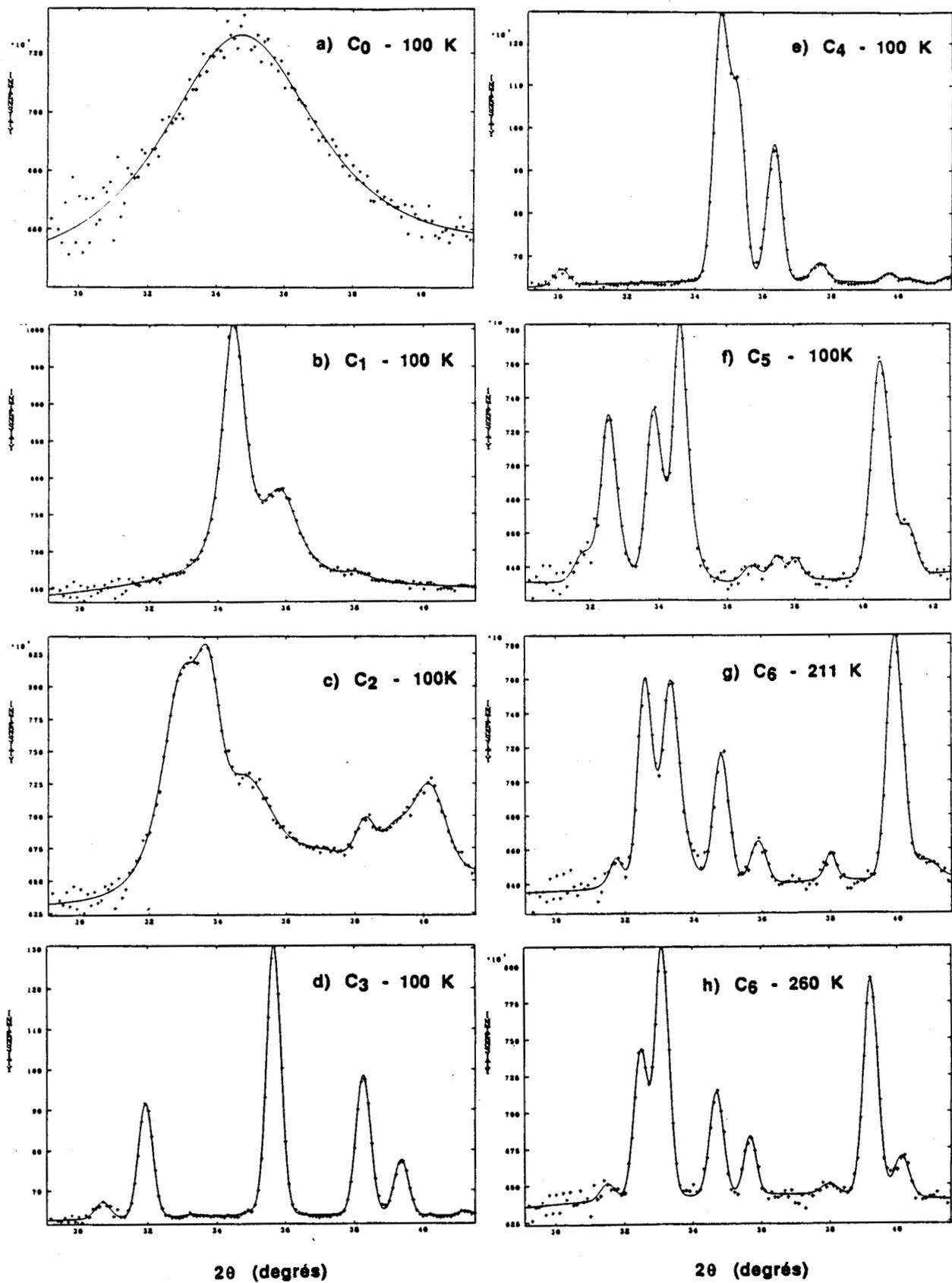


Fig. I-4: Diagrammes de diffraction des neutrons de MBBA à la pression atmosphérique pour $29,1^\circ < 2\theta < 41,5^\circ$. Le diagramme de la phase C_5 est représenté entre $30,1^\circ < 2\theta < 42,5^\circ$.

4) Expérience sous pression

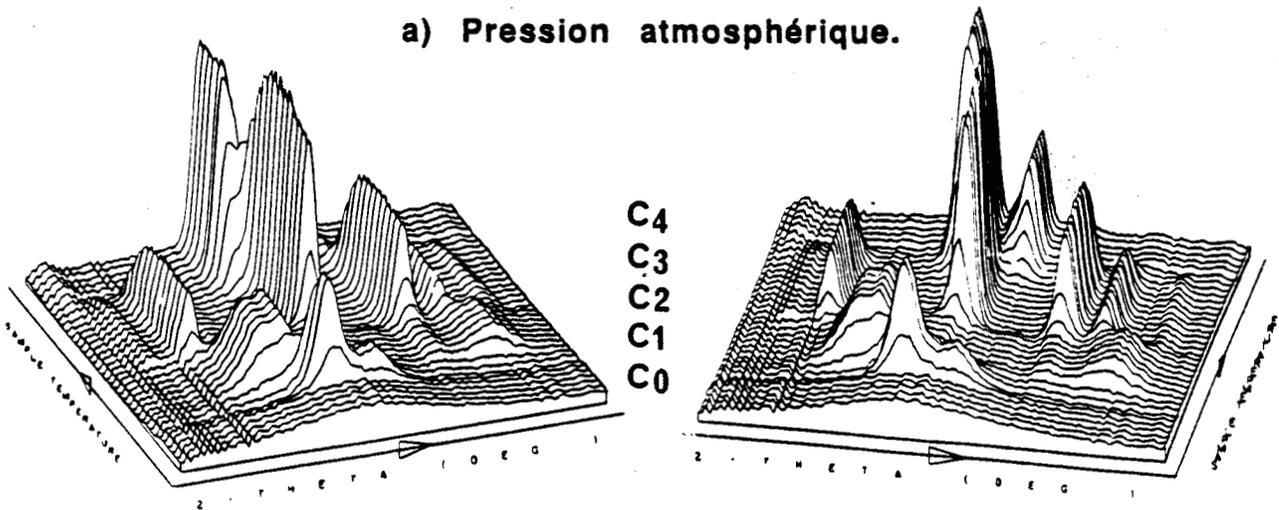
L'échantillon (1 cm^3 environ), contenu dans une cellule en alliage cuivre-béryllium, et initialement dans sa phase nématique, est trempé dans l'azote liquide. La trempe est effectuée à la pression atmosphérique. Des tests préliminaires de la cellule ont montré que la vitesse de trempe de l'échantillon est de l'ordre de 50 K/min. Différentes pressions hydrostatiques jusqu'à 1 kbar sont ensuite appliquées sur l'échantillon. A pression fixe, l'échantillon est réchauffé à une vitesse de $9,5 (\pm 0,5)$ degrés/heure entre 80 K et 285 K environ. Nous nous sommes limités à cette température maximale pour empêcher la transition dans la phase cristal liquide nématique. D'une part, cela permet d'éviter une perte d'échantillon due à une fuite éventuelle de la cellule. D'autre part, on peut de cette façon explorer la séquence de phases lors d'un refroidissement de la dernière phase obtenue. Le temps de comptage d'un diagramme de diffraction est fixé à 5 min.

5) Diagrammes de diffraction au réchauffement

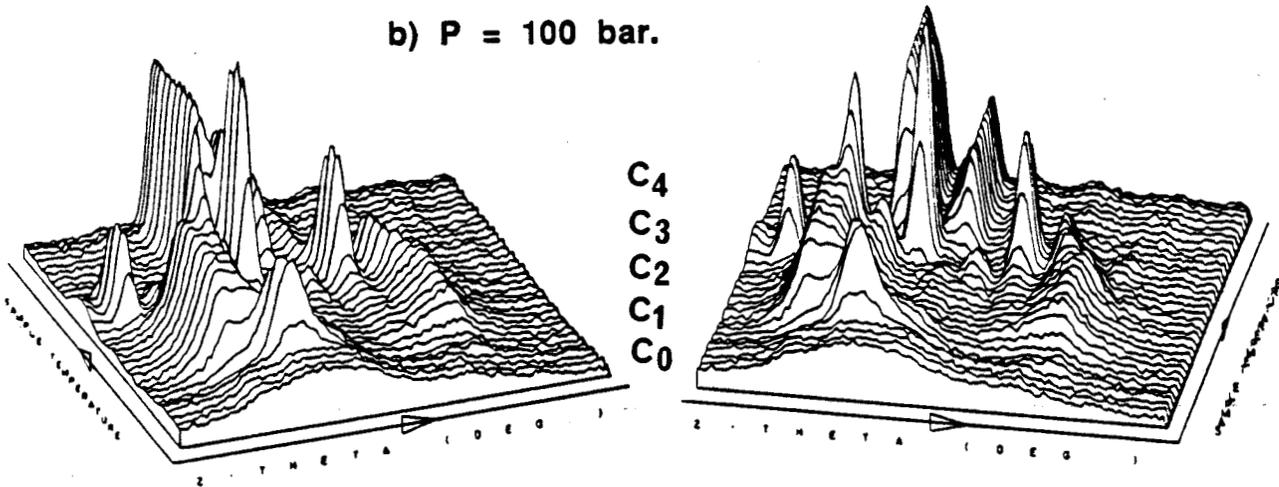
La figure I-5 montre les évolutions des diagrammes de diffraction pour $29^\circ < 2\theta < 41,6^\circ$ et $195 \text{ K} < T < 285 \text{ K}$. Les spectres ont été sommés (par groupe de 4) de sorte que chaque diagramme de diffraction représente 20 minutes de comptage et l'ensemble d'un plot 3-D correspond à une dizaine d'heures de mesures environ. (Les évolutions sont présentées sous 2 perspectives différentes pour améliorer la visibilité).

La figure I-5a est relative à l'expérience faite à la pression atmosphérique (conditions d'expériences présentées dans le paragraphe 3) où l'environnement et le traitement thermique de l'échantillon sont différents de celui décrit dans le paragraphe précédent concernant l'expérience sous pression.

a) Pression atmosphérique.



b) P = 100 bar.



c) P = 300 bar.

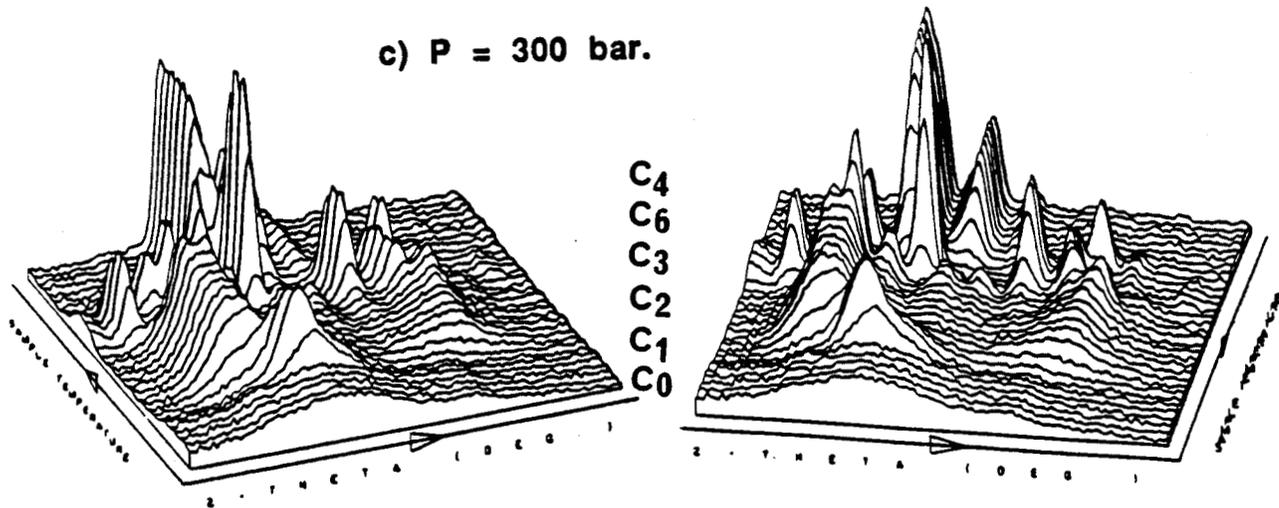


Fig. I-5: Evolutions des diagrammes de diffraction des neutrons de MBBA au cours d'une remontée en température entre 195 K et 285 K pour différentes pressions.

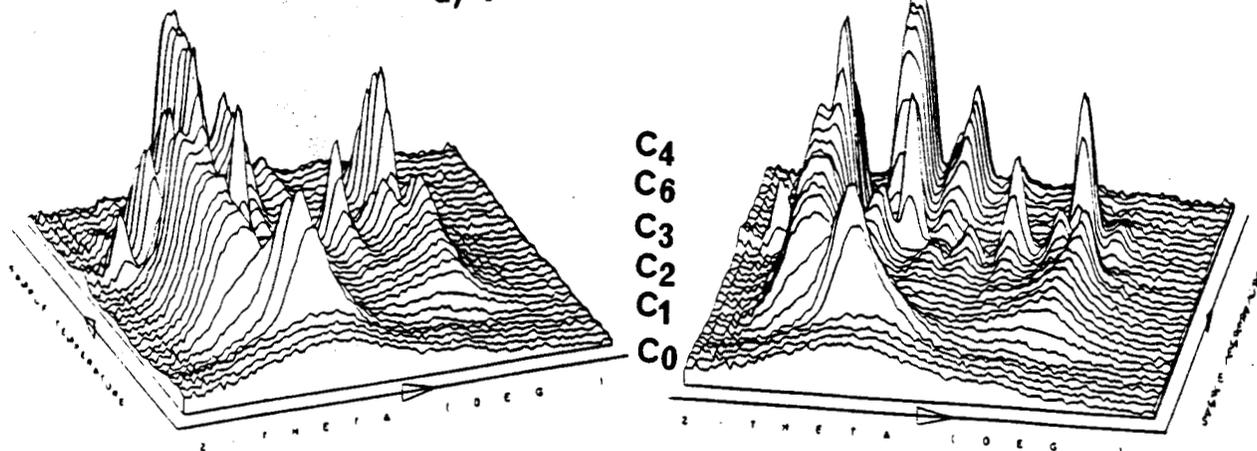
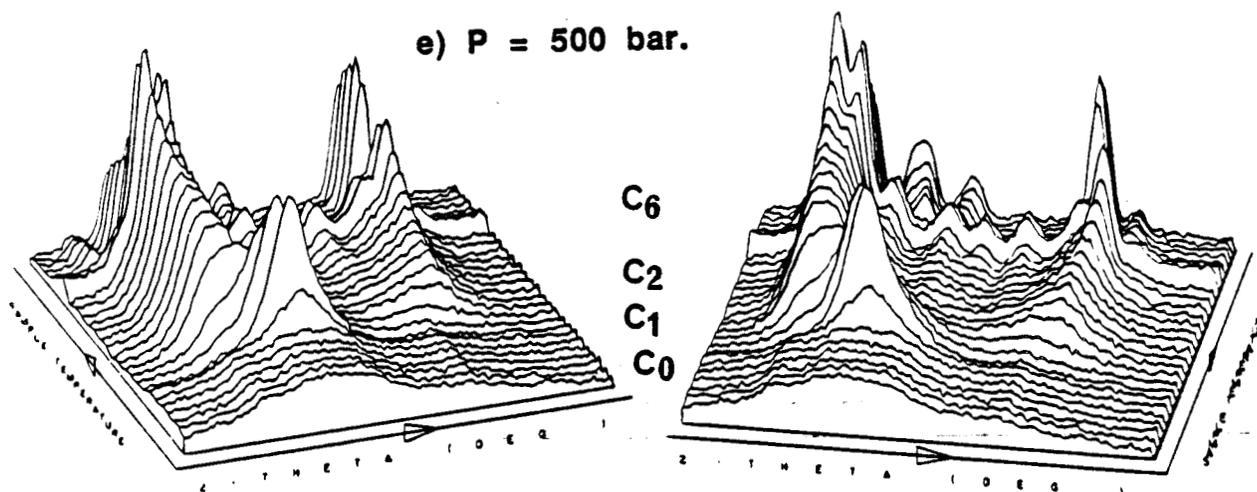
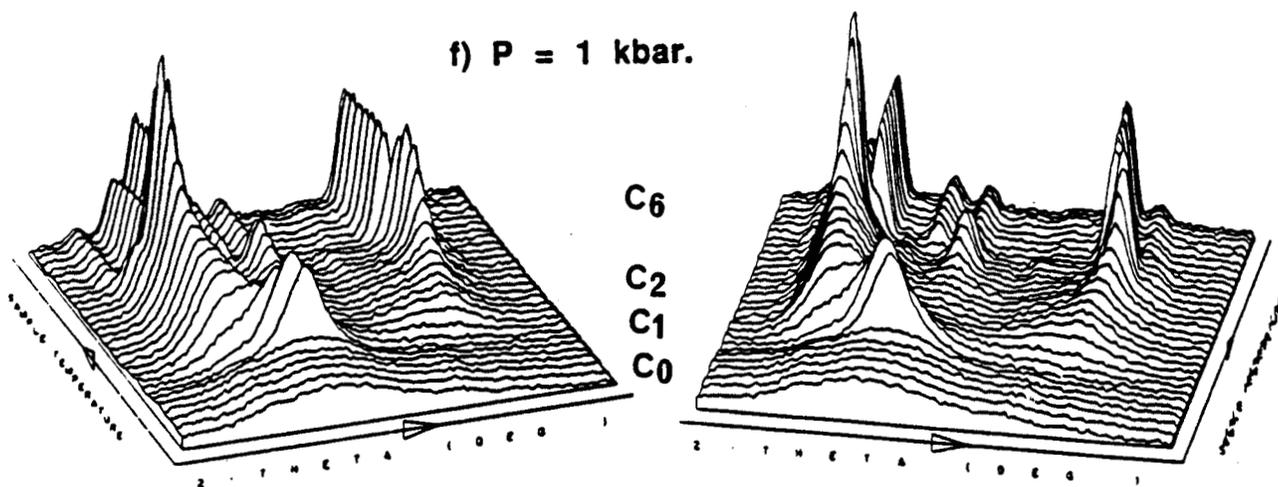
d) $P = 400$ bar.e) $P = 500$ bar.f) $P = 1$ kbar.

Fig. I-5 (suite): Evolutions des diagrammes de diffraction des neutrons de MBBA au cours d'une remontée en température entre 195 K et 285 K pour différentes pressions.

L'évolution des diagrammes de diffraction pour une pression appliquée de 100 bar est représentée sur la figure I-5b. Qualitativement, la séquence de phases n'est pas modifiée par rapport à celle observée à la pression atmosphérique (fig. I-5a). Cependant, on peut faire deux remarques:

- on observe un déplacement systématique des raies qui est surtout dû au fait que les spectres n'ont pas été corrigés du décalage du zéro (cette correction est sans importance pour la présente étude).

- le domaine d'existence en température de la phase cristalline C_3 est considérablement réduit. A ce stade, il est difficile de faire une comparaison précise de ces 2 premiers diagrammes puisque les conditions expérimentales ne sont pas identiques. En effet, les figures I-5a et I-5b correspondent respectivement aux conditions d'expériences dans les paragraphes 3 et 4. Dans le premier cas, la température a été abaissée après avoir produit *chacune* des phases alors que, dans le second cas, l'échantillon a été réchauffé lentement jusqu'à 285 K. Néanmoins, les diagrammes suivants vont permettre de préciser cet aspect.

A 300 bar (fig. I-5c), on observe la formation successive des phases C_1 , C_2 et C_3 . A $T = 262$ K apparaît maintenant la phase cristalline C_6 qui se transforme dans C_4 à $T = 268$ K.

La figure I-5d montre l'évolution des diagrammes à la pression de 400 bar. La séquence $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2$ est toujours observée. Le domaine d'existence de C_3 est fortement diminué au profit de celui de la phase C_6 . A $T = 272$ K, C_6 se transforme dans C_4 .

A 500 bar (fig. I-5e), le domaine d'existence de la phase C_2 devient plus important et les pics de Bragg s'affinent. On observe un mélange de phases au voisinage de 260 K qui conduit à la formation de C_6 à $T = 264$ K. Les diagrammes de diffraction concernant le mélange font apparaître certaines raies de C_3 et des conditions d'expérience différentes (en particulier, une vitesse de réchauffement plus lente) aurait peut-être permis de voir plus distinctement la formation de la phase C_3 .

Une pression appliquée de 1kbar (fig. I-5f) fait apparaître la séquence de phases $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2$. Le réchauffement conduit directement à la formation de la phase C_6 à $T = 266$ K.

6) Diagrammes obtenus en abaissant la température.

Nous avons représenté sur la figure I-6a les diagrammes de diffraction à la pression atmosphérique, obtenus en refroidissant

lentement la phase cristal liquide nématique. On distingue les phases C_6 et C_5 .

Lors de l'expérience sous pression, après chaque réchauffement jusqu'à une température en-dessous de la phase cristal liquide nématique, nous avons regardé la séquence de phases lors d'un abaissement lent de la température. Les figures I-6 b, c, d, e montrent les évolutions observées. Pour des pressions appliquées de 300 bar et 400 bar (fig. I-6 b et c), on n'observe pas de transition lors de la descente en température; la phase C_4 est conservée. Pour les pressions supérieures 500 bar et 1 kbar (fig. I-6 d et e), les intensités et les positions des raies de Bragg de la phase C_6 évoluent progressivement et il n'est pas possible de distinguer clairement la transition $C_6 \rightarrow C_5$ telle qu'elle apparaît à la pression atmosphérique.

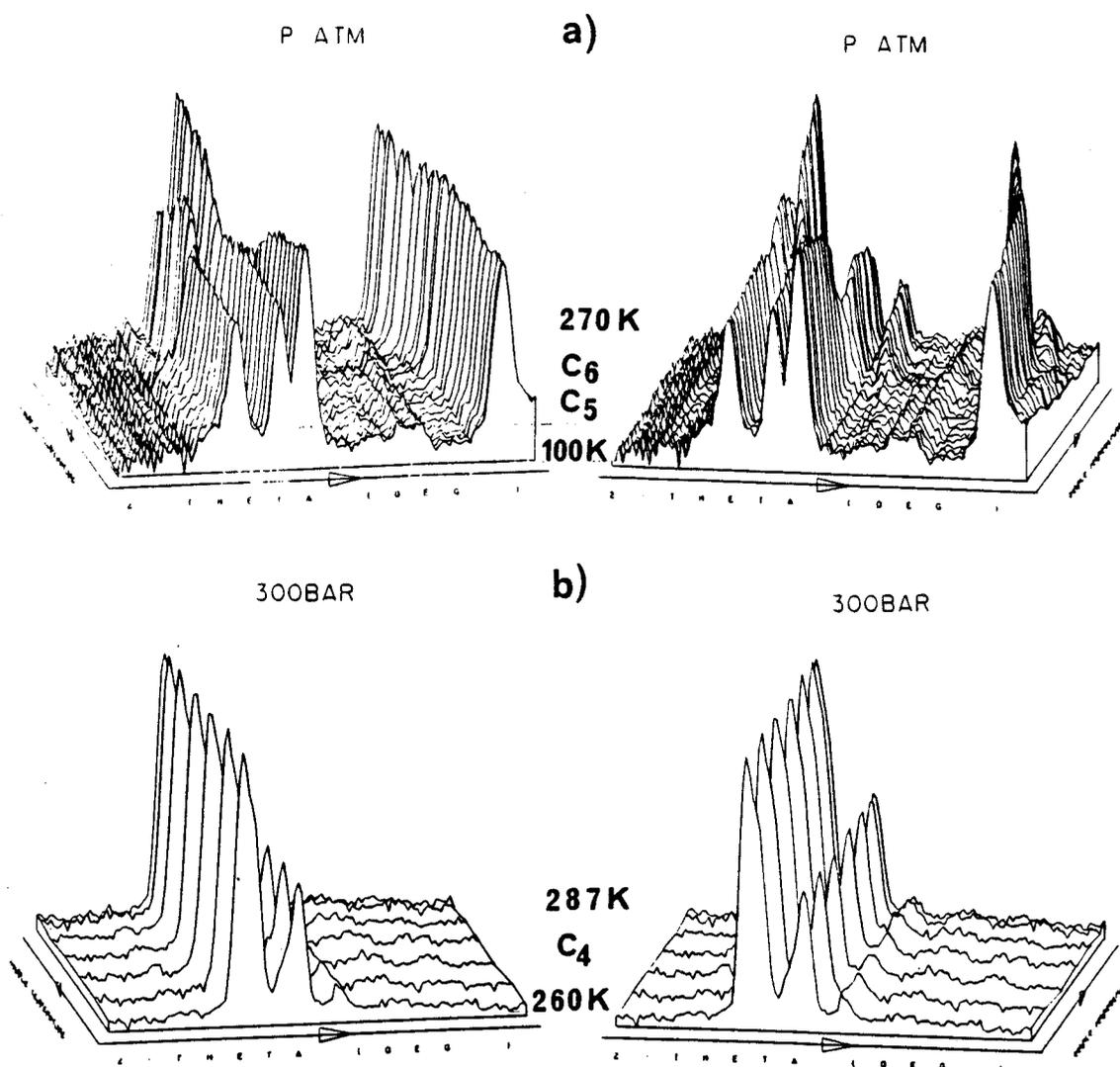


Fig. I-6: Evolutions des diagrammes de diffraction au cours d'un abaissement de température pour différentes pressions.

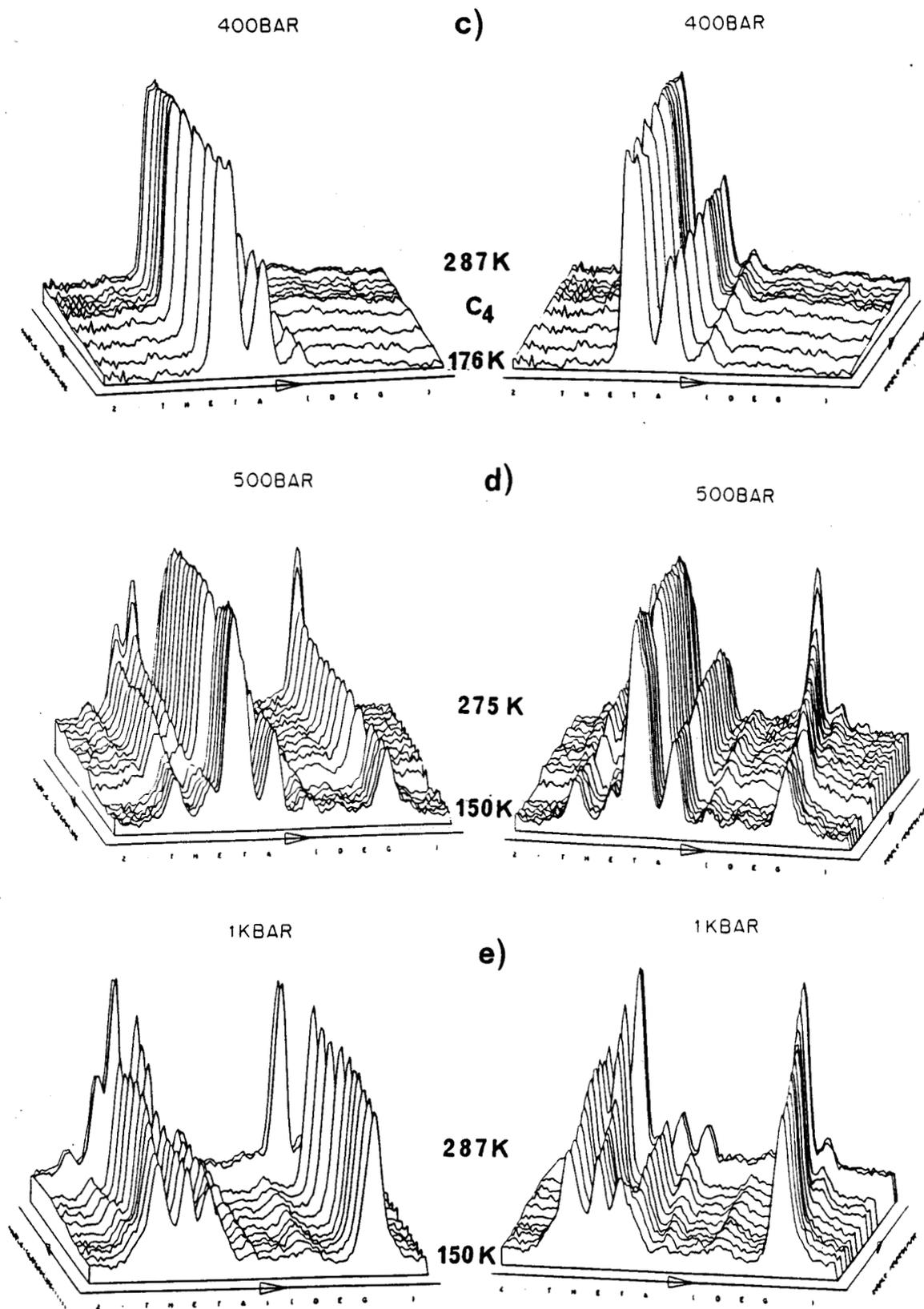


Fig. I-6 (suite): Evolutions des diagrammes de diffraction au cours d'un abaissement de température pour différentes pressions.

7) Diagramme de phases (P,T)

Avant de discuter ces résultats, nous avons représenté un diagramme de phases symbolique pression-température (fig. I-7) à partir des diagrammes de diffraction obtenus en remontant en température à une pression fixée. Les transitions de phases concernées sont irréversibles. Par conséquent, ce diagramme peut uniquement être lu horizontalement de la gauche vers la droite.

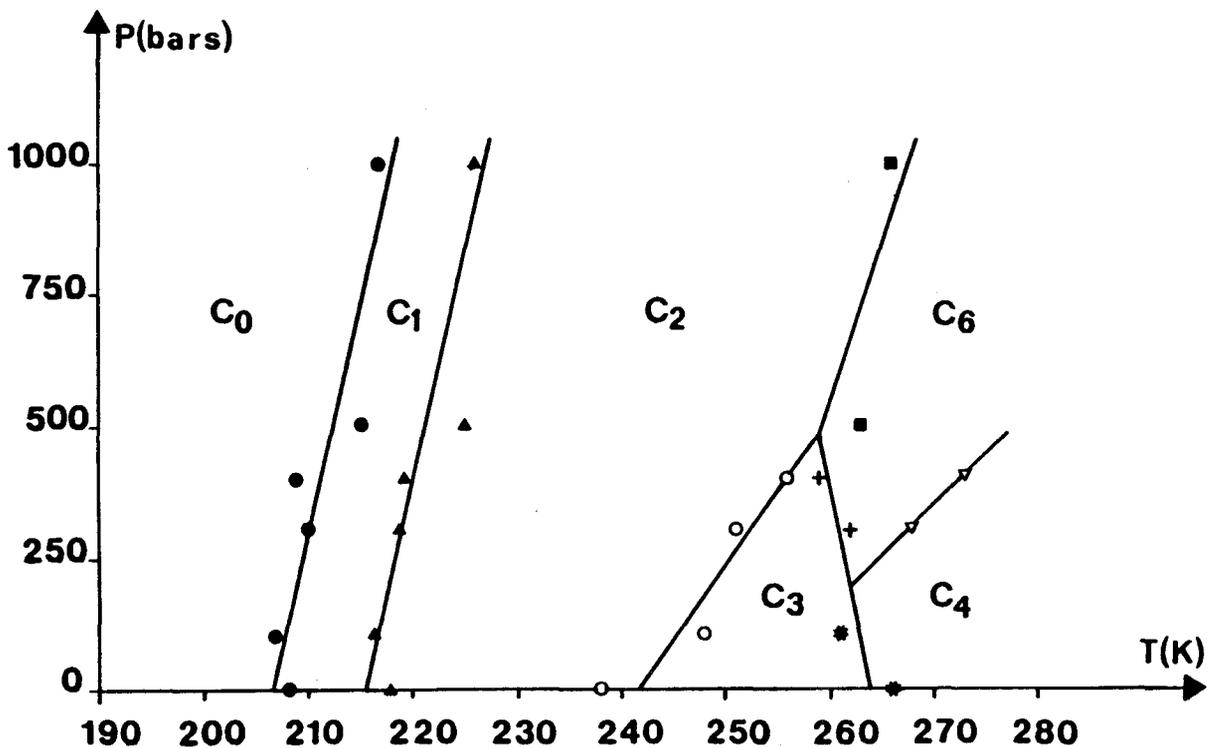


Fig. I-7: Diagramme de phases symbolique (P,T) de MBBA.

En résumé, les séquences de phases observées sont les suivantes:

- $P < 200$ bar: C_1 , C_2 , C_3 et C_4
- $200 < P < 500$ bar: C_1 , C_2 , C_3 , C_6 puis C_4
- $P > 500$ bar: C_1 , C_2 et C_6

On peut récapituler les principaux résultats:

- la pression n'a pas d'influence sur l'existence même des phases smectiques C_1 et C_2 bien que nous n'ayons pas, dans notre expérience, observé les raies smectiques.
- les changements interviennent à haute température au niveau des phases cristallines C_3 , C_4 et C_6 .
- l'existence de 2 points triples au voisinage de (480 bar, 259 K) et (200 bar, 262 K).

Le mélange de phases au voisinage de (480 bar, 259 K) est lié à l'existence d'un point triple. En chauffant l'échantillon plus lentement, la séquence de phases serait peut-être apparue plus clairement. Ces premières mesures ne permettent pas d'analyser plus précisément cette région du diagramme. Pour cela, il serait utile d'effectuer des mesures complémentaires. Par exemple, on peut envisager des balayages en pression à une température fixée.

8) Discussion

Il est clair que la succession de phases traduit une mise en ordre structurale: état nématique gelé \rightarrow phases smectiques \rightarrow phases cristallines. Généralement, la pression est un paramètre qui favorise la mise en ordre. C'est effectivement ce que montrent les raies de diffraction: leur largeur diminue quand on augmente la pression. Il serait intéressant d'étudier la variation des largeurs en fonction de la pression au cours d'une analyse ultérieure.

Les changements mis en évidence dans la séquence de phases posent quelques interrogations. En particulier, pourquoi la cristallisation de C_3 et de la phase stable C_4 est-elle empêchée au profit de la phase métastable C_6 ?

Il a été montré qu'un recuit isotherme à 290 K transforme complètement la phase C_6 dans C_4 au bout de trois jours environ [2, 4]. Cette observation apparaît en accord avec nos études dynamiques, à la pression atmosphérique, par diffusion incohérente des neutrons: la phase C_6 est dynamiquement plus désordonnée que la phase C_4 à la même température (fig. I-8) ce qui peut expliquer la transformation $C_6 \rightarrow C_4$.

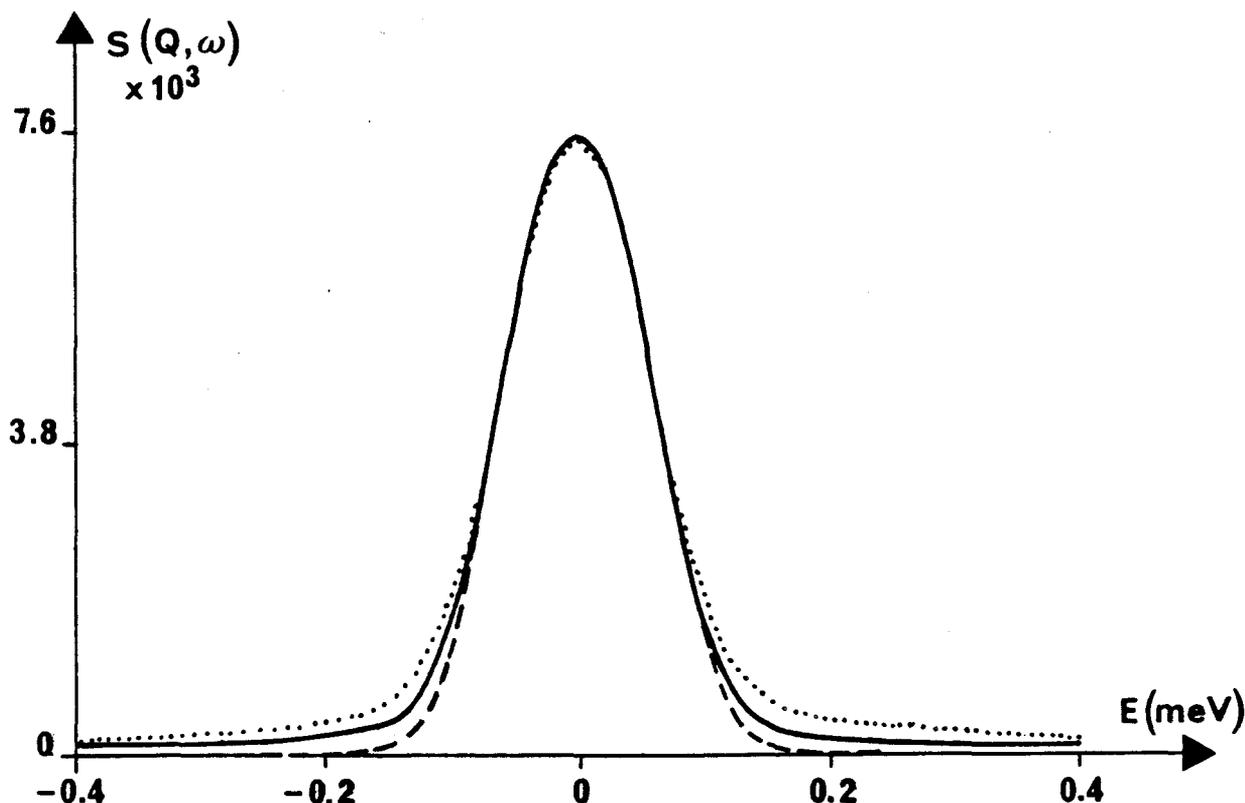


Fig I-8: Diffusion quasiélastique incohérente des neutrons dans les phases C_4 (trait continu) et C_6 (pointillés) à la même température $T = 280$ K. La fonction de résolution est représentée par des tirets. (IN6- $Q_{\text{él.}} = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$).

L'analyse des diagrammes de diffraction des phases C_2 et C_6 révèle des similitudes. Les deux premiers pics de Bragg aux bas angles ($Q = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 0,38 \text{ \AA}^{-1}$) qui apparaissent à la fois dans C_2 et C_6 (fig. I-3) correspondent au paramètre de la maille $c \approx 32 \text{ \AA}$. Par conséquent, ce paramètre reste pratiquement inchangé à la transition $C_2 \rightarrow C_6$.

Sur la figure I-4, pour $1,3 < Q < 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, les raies de Bragg de C_6 sont pratiquement observées aux mêmes positions que celles de C_2 . Les raies de C_6 s'affinent de sorte que l'on a maintenant un ordre à longue portée dans le plan perpendiculaire à l'axe c . Ceci suggère que la transformation $C_2 \rightarrow C_6$ mise en évidence aux pressions élevées peut correspondre à une mise en ordre structurale à l'intérieur des couches smectiques. Ceci n'exclut pas la possibilité d'une mise en ordre par un mouvement de glissement des molécules les unes par rapport aux autres.

En comparant les diagrammes de diffraction de C_2 et C_3 à la pression atmosphérique, on note de profonds changements à la transition. Sous l'influence de la pression, le volume libre moyen

accessible aux molécules n'est plus suffisant pour permettre des mouvements de grande amplitude (tels que des réorientations par exemple). Ainsi, sous une pression suffisamment élevée, les contraintes en volume conduisent directement à la phase C_6 . A cause de l'augmentation de la pression, les domaines de stabilité changent et la phase C_6 devient plus stable.

IV- DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES

1) Principe

La diffusion incohérente des neutrons permet d'analyser la dynamique (nature et fréquence) des mouvements individuels. Comme la molécule de MBBA présente un nombre important d'atomes d'hydrogène, on peut négliger toute diffusion cohérente. La section efficace de diffusion se limite alors à la diffusion incohérente [11]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \equiv \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{inc} = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (I-1)$$

où σ_{inc} est la section efficace incohérente de l'hydrogène. La fonction de diffusion $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction intermédiaire $I_{inc}(\mathbf{Q}, t)$.

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{inc}(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (I-2)$$

$$\text{avec } I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_j^N \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} \rangle \quad (I-3)$$

Les chevrons $\langle \rangle$ représentent la moyenne thermique. Pour une poudre, $I_{inc}(\mathbf{Q}, t)$ doit aussi être moyennée sur toutes les directions de \mathbf{Q} .

La fonction intermédiaire incohérente donnée par l'expression (I-3) ne dépend que des corrélations entre les positions d'un même diffuseur à différents instants. Par conséquent, elle nous renseigne sur la dynamique des mouvements individuels des diffuseurs (vibrations, translations et rotations). Les spectres correspondant aux faibles transferts d'énergie ($\hbar\omega \leq 1$ meV) donnent accès aux caractéristiques des mouvements diffusifs. Les spectres inélastiques conduisent à la détermination des densités d'états de vibration.

Le calcul exact de $I_{inc}(\mathbf{Q}, t)$ prenant en compte tous les mouvements est pratiquement impossible. On décompose alors la fonction intermédiaire en un produit de facteurs correspondant aux différents types de mouvements. Cette décomposition est justifiée par le fait que le spectre de diffusion incohérente se compose de deux parties associées à deux principaux types de mouvements: les vibrations d'une part et les mouvements diffusifs (translations, rotations) d'autre part. Ces

différentes composantes du mouvement font intervenir 2 échelles de temps: les vibrations sont beaucoup plus rapides que les mouvements diffusifs. Par conséquent, on considère que les vibrations influencent peu les mouvements diffusifs. On néglige le couplage translation-rotation qui existe souvent dans ces composés. On écrit alors:

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = S_{\text{inc}}^T(Q, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^R(Q, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^V(Q, \omega) \quad (\text{I-4})$$

où le symbole \otimes désigne le produit de convolution.

Aux faibles transferts d'énergie, la loi de diffusion relative aux vibrations se réduit à:

$$S_{\text{inc}}^V = e^{-2W} \quad \text{avec } W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle \quad (\text{I-5})$$

La fonction de diffusion quasiélastique peut donc s'écrire:

$$S_{\text{inc}}^{\text{qé}}(Q, \omega) = e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \left[S_{\text{inc}}^T(Q, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^R(Q, \omega) \right] \quad (\text{I-6})$$

Les mouvements étant supposés non corrélés, on peut montrer que l'expression de la fonction intermédiaire (I-3), pour les mouvements rotationnels, se met sous la forme:

$$I_{\text{inc}}^R(Q, t) = I_{\text{inc}}^R(Q, \infty) + I_{\text{inc}}^{\text{R,qé}}(Q, t) \quad (\text{I-7})$$

En prenant la transformée de Fourier de (I-7), on obtient:

$$S_{\text{inc}}^R(Q, \omega) = I_{\text{inc}}^R(Q, \infty) \delta(\omega) + S_{\text{inc}}^{\text{R,qé}}(Q, \omega) \quad (\text{I-8})$$

Ainsi, s'il n'y a pas de composante translationnelle, le spectre de diffusion dans la région quasiélastique présente une composante purement élastique qui se superpose à une composante de largeur finie qui fournit les temps caractéristiques des mouvements diffusifs.

On définit le Facteur de Structure Elastique Incohérent (EISF) par:

$$I_{\text{inc}}^R(Q, \infty) = \frac{A^{\text{él}}(Q)}{A^{\text{él}}(Q) + A^{\text{qé}}(Q)} \quad (\text{I-9})$$

où $A^{el}(Q)$ et $A^{qe}(Q)$ représentent les intensités intégrées des parties élastique et quasiélastique du spectre.

Finalement, la loi de diffusion s'écrit généralement quand les fonctions de corrélation décroissent exponentiellement en fonction du temps:

$$S_{inc}(Q, \omega) = e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \left[a_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^N a_i(Q) L_i(\omega) \right] \quad (I-10)$$

Le terme $a_0(Q) \delta(\omega)$ représente la diffusion élastique $I_{inc}^R(Q, \infty) \delta(\omega)$ de l'expression (I-8) et le terme suivant, constitué d'une somme de lorentziennes normalisées à l'unité, la diffusion quasiélastique.

$$L_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (I-11)$$

τ_i^{-1} est la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne $L_i(\omega)$ dont le poids $a_i(Q)$ dépend du modèle de sauts considéré. Par contre, l'EISF expérimental défini par l'expression (I-9) est indépendant du modèle.

L'EISF expérimental et les élargissements peuvent être estimés en ajustant la somme d'une lorentzienne et d'une fonction delta convoluée par la fonction d'appareil fournie par le spectre du vanadium, au spectre expérimental. Pour rendre compte de la géométrie des mouvements et des fréquences de sauts, il est nécessaire d'introduire un modèle.

2) Conditions expérimentales

La diffusion quasiélastique a été mesurée sur le spectromètre à temps de vol IN6 (ILL). Deux longueurs d'onde incidente $\lambda = 5,12 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5,91 \text{ \AA}$ ont été utilisées. Les résolutions instrumentales sont respectivement de l'ordre de $75 \mu\text{eV}$ et $50 \mu\text{eV}$ dans la région élastique. La gamme des transferts de moment accessibles, qui est fonction de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde du faisceau de neutrons incidents s'étend jusqu'à $2,1 \text{ \AA}^{-1}$ dans le premier cas et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ dans le second.

Les corrections habituelles sont effectuées sur les données expérimentales:

- soustraction du "bruit de fond" dû à la diffusion du cryostat et de la cellule contenant l'échantillon.

- correction de l'efficacité des détecteurs qui varie avec la longueur d'onde des neutrons diffusés.
- correction de l'absorption de l'échantillon
- élimination des spectres pour lesquels l'angle de diffusion correspond à un pic de diffusion cohérente et sommation des spectres afin d'améliorer la statistique du signal.

Les spectres ainsi corrigés sont ensuite analysés dans la gamme des faibles transferts d'énergie ($\hbar\omega \leq 1$ meV) pour différentes valeurs de Q . La séparation des diffusions élastique et quasiélastique donne directement le Facteur de Structure Elastique Incohérent (EISF).

3) Résultats

La diffusion a été mesurée dans la phase liquide isotrope, la phase cristal liquide nématique (NLC) et la phase cristalline C_6 obtenue par refroidissement lent de la phase NLC.

Afin de distinguer le désordre respectif des noyaux benzéniques et des chaînes latérales de la molécule, nous avons utilisé les avantages qu'offre la deutération sélective. Nous avons effectué les expériences sur un échantillon de MBBA complètement hydrogéné (que nous noterons MBBA-h) et un échantillon partiellement deutéré de formule (4-méthoxy- d3- benzylidène- d1- 4' (n- butyl- d9)- aniline (que nous noterons MBBA-d). Ainsi, dans le cas de MBBA-d, ne sont "visibles" que les mouvements des noyaux benzéniques (fig. I-9).

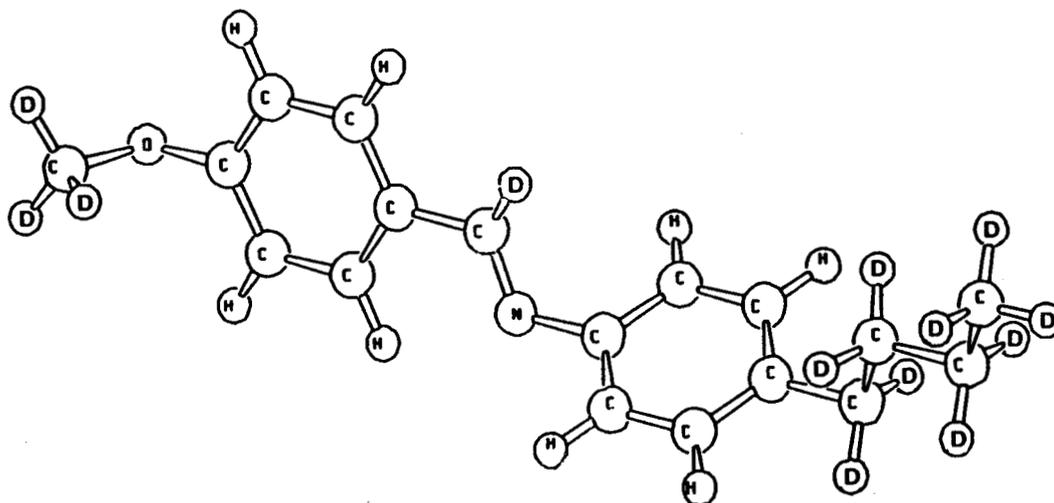


Fig. I-9: Représentation schématique de la molécule.
 $CD_3-O-C_6H_4-CND-C_6H_4-C_4D_9$.

Les EISF expérimentaux sont reportés sur la figure I-10 dans le cas de MBBA-h et sur la figure I-11 dans le cas de MBBA-d.

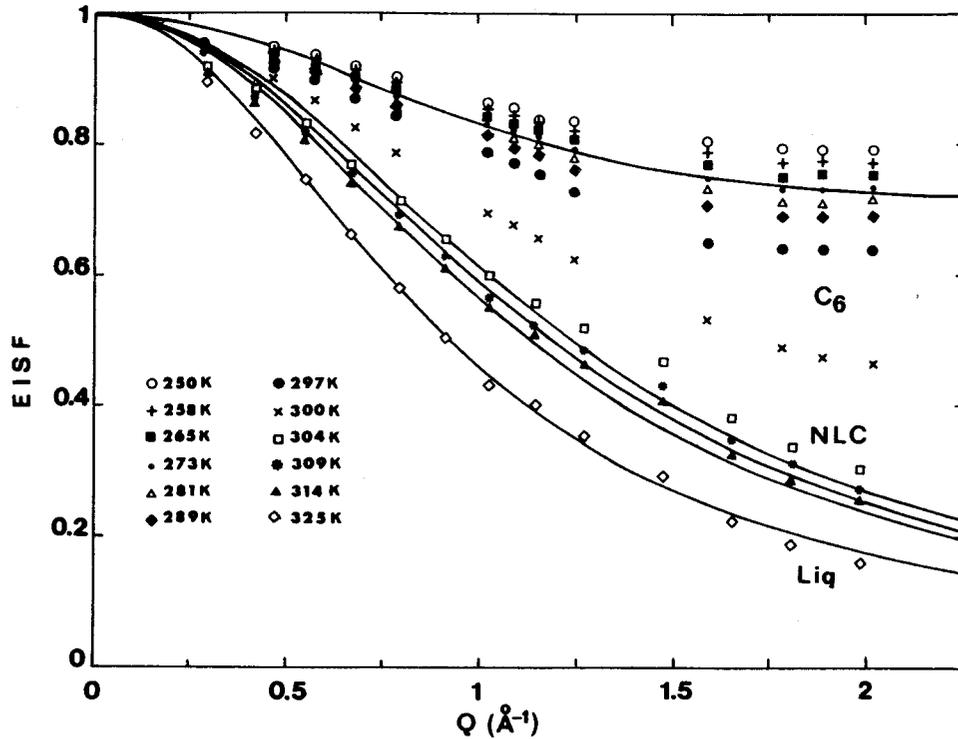


Fig. I-10: EISF dans les phases C₆, liquide isotrope et cristal liquide nématique de MBBA-h. Les points représentent les EISF expérimentaux et les courbes les EISF correspondant aux modèles décrits dans le texte.

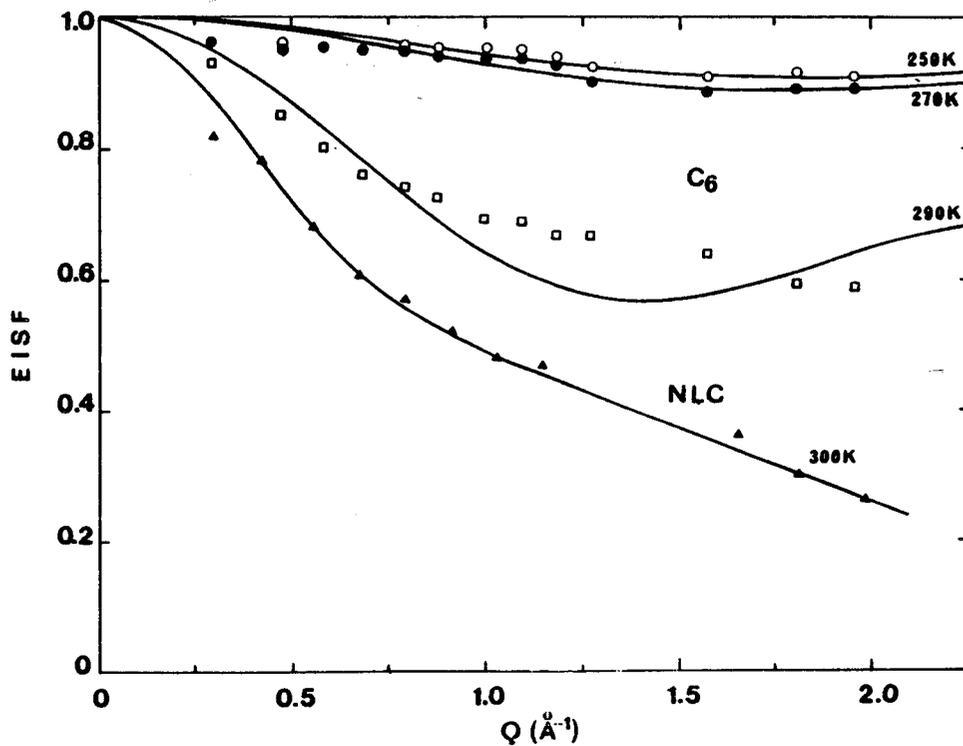


Fig. I-11: EISF dans les phases C₆, liquide isotrope et cristal liquide nématique de MBBA-d. Les points représentent les EISF expérimentaux et les courbes les EISF correspondant aux modèles décrits dans le texte.

a- Mouvements diffusifs dans les phases liquide isotrope et cristal liquide nématique.

Pour les phases liquide et NLC, nous avons représenté sur la figure I-10 les courbes d'EISF correspondant à une fluctuation des molécules autour de l'axe moléculaire long.

On doit indiquer que, pour ces deux phases, les spectres correspondant à l'anneau liquide n'ont pas été enlevés. Par conséquent, les EISF expérimentaux au voisinage de $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ sont surestimés car ils sont entachés de la diffusion cohérente.

Le modèle de fluctuation représente un mouvement de rotation des protons sur un cercle combiné à une fluctuation de l'axe long moléculaire autour du directeur. Le mouvement est décrit de la façon suivante: le centre diffuseur (proton P) peut se déplacer sur un cercle de rayon r de centre O' . L'axe $O'm$ de ce cercle peut tourner autour de l'origine O , centre de masse de la molécule; la distance OO' restant constante (Fig. I-12).

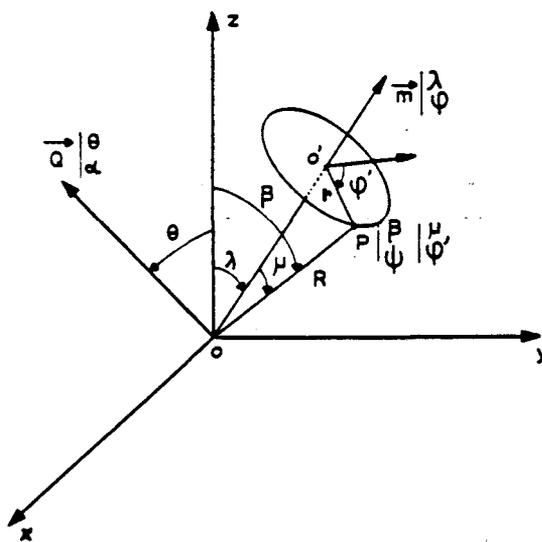


Fig. I-12: Représentation en coordonnées polaires d'un centre diffuseur P effectuant un mouvement de rotation sur un cercle de rayon r , l'axe du cercle effectuant un mouvement de fluctuation [12].

L'expression de l'EISF a été obtenue par Volino et al [12,13]. La fluctuation de l'axe moléculaire autour de sa position d'équilibre est supposée décrite par une fonction de la forme:

$$f(\lambda) = \frac{\delta}{2\text{sh}\delta} \exp[\delta \cos\lambda] \quad (\text{I-12})$$

λ est l'angle entre la position instantanée et la position moyenne de l'axe long moléculaire et δ un paramètre qui caractérise la largeur de la distribution angulaire.

Le facteur de structure élastique incohérent (EISF) d'un proton s'écrit [12,13]:

$$a_0(Q) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) j_{\ell}^2(Q.R) S_{\ell}^2(\delta) P_{\ell}^2(\cos\mu) \quad (\text{I-13})$$

où R représente la distance du proton au centre de masse de la molécule. j_{ℓ} et P_{ℓ} sont respectivement les fonctions de Bessel et les polynômes de Legendre d'ordre ℓ . S_{ℓ} est défini comme étant un paramètre d'ordre calculé par récurrence.

Dans le cas de MBBA, il faut tenir compte des différents types de protons et l'expression (I-13) devient:

$$a_0(Q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) j_{\ell}^2(Q.R_i) S_{\ell}^2(\delta) P_{\ell}^2(\cos\mu_i) \quad (\text{I-14})$$

$$R_i = r_i / \sin\mu_i$$

r_i représente le rayon de giration du proton i , N le nombre de protons de la molécule et μ_i l'angle (O'O,OP) [fig. I-12].

Les caractéristiques géométriques de la molécule de MBBA ne sont pas connues. Nous avons alors adopté, pour le cœur de la molécule, la géométrie simplifiée utilisée par Vergoten [14] pour calculer les fréquences de vibrations dans la benzylidène-aniline (BA) de formule $C_6H_5-CNH-C_6H_5$, et issue des analyses de rayons X de Burgi [15]. L'angle dièdre entre le plan du groupe azométhine central et le noyau aniline est de $55,2^\circ$, celui formé par le plan azométhine et le noyau benzylidène vaut $10,3^\circ$. Les angles de liaison relatifs aux noyaux benzéniques et au groupe azométhine de la molécule ont été pris égaux à 120° et toutes les longueurs de liaison CC des noyaux benzéniques égales à $1,397 \text{ \AA}$. Pour les liaisons du groupe azométhine, nous avons retenu les valeurs suivantes: $1,46 \text{ \AA}$ pour la liaison C-N, $1,237 \text{ \AA}$ pour C=N et $1,496 \text{ \AA}$ pour C-C. Pour la chaîne butyl, nous avons considéré la conformation trans avec les angles du tétraèdre parfait. L'angle COC du groupe méthoxyl a été pris égal à $118,5^\circ$. Nous avons retenu une longueur de $1,084 \text{ \AA}$ pour toutes les liaisons C-H. La conformation correspondante de la molécule est représentée schématiquement sur la figure I-1. En supposant que la

molécule est rigide, on obtient aisément les distances R_i des différents protons par rapport au centre de masse de la molécule.

Les courbes d'EISF représentées sur la figure I-10 correspondent à une fluctuation caractérisée par un cône d'ouverture totale α :

$\alpha = 20,8^\circ$	à $T = 304$ K	dans la phase NLC
$\alpha = 21,9^\circ$	$T = 309$ K	"
$\alpha = 23,2^\circ$	$T = 314$ K	"
$\alpha = 28,5^\circ$	$T = 325$ K	dans la phase liquide.

Ces grandeurs sont voisines de celles observées pour des substances analogues.

b- Dynamique des mouvements dans la phase cristalline C_6 .

Dans le cas de la phase C_6 de MBBA-h, nous avons représenté sur la figure I-10 la courbe d'EISF correspondant à un saut sur 3 positions réparties sur un cercle des protons:

- du groupe méthoxyl (rotation autour de l'axe de symétrie C-O d'ordre 3)
- des cinq protons terminaux de la chaîne butyl (rotation autour de la liaison C-C centrale du radical butyl).

Les autres protons de la molécule sont considérés immobiles.

Les courbes de la figure I-11 relatives à MBBA-d peuvent être interprétées comme l'EISF d'un modèle de sauts sur 2 positions non équivalentes [11]:

$$a_0(Q) = \frac{1}{(1+\rho)^2} [1+\rho^2+2\rho j_0(Q.D)] \quad (I-15)$$

$$\text{avec } \rho = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (I-16)$$

Le rapport ρ est lié à la profondeur des puits de potentiel en chacun des sites. τ_1^{-1} et τ_2^{-1} représentent les probabilités de sauts du site 1 au site 2

et du site 2 au site 1 respectivement. j_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0 et D la distance de saut.

Compte-tenu de la condition $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} = 1$, on obtient facilement les probabilités de sauts en utilisant (I-16):

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{1+\rho} \quad \text{et} \quad \tau_2^{-1} = \frac{\rho}{1+\rho} \quad (\text{I-17})$$

Les valeurs des paramètres sont récapitulées dans le tableau I-2 pour les trois températures étudiées.

T (K)	D (Å)	ρ	τ_1^{-1}	τ_2^{-1}
250	2,5	0,04	0,96	0,04
270	2,6	0,05	0,95	0,05
290	3,2	0,30	0,77	0,23

Tableau I-2: Probabilités de sauts dans la phase cristalline C_6 .

Pour les températures 250 K et 270 K, le rapport des probabilités de sauts reste très faible. La hauteur de la barrière de potentiel apparaît très différente pour chaque site. A T=290 K, le rapport des probabilités de sauts augmente fortement. Ceci est probablement dû au fait que l'on s'approche de la transition $C_6 \rightarrow$ Cristal Liquide Nématique. Les écarts observés à cette température entre les EISF expérimentaux et ceux du modèle montrent que les mouvements sont de nature plus complexe. Nous avons considéré la molécule comme un corps rigide effectuant des sauts entre deux puits de potentiel. En fait, il est très probable qu'elle subit également des mouvements résultant de l'équilibre entre différentes conformations. Les distances de saut dépendent alors des paramètres géométriques de la déformation considérée.

On peut également mentionner que le modèle de sauts sur deux positions non équivalentes produit un EISF tout à fait analogue à celui obtenu en considérant les deux sites comme étant équivalents mais en gardant fixe une certaine proportion de molécules [16]. La relation entre la proportion de molécules fixes et ρ peut être obtenue de la manière suivante. L'EISF correspondant à un saut d'un proton sur deux sites équivalents s'écrit [11]:

$$a_o(Q) = \frac{1}{2} [1 + j_o(Q.D)] \quad (\text{I-18})$$

Si on note α la proportion de protons fixes, l'EISF devient:

$$a_0(Q) = \alpha + \frac{1}{2} (1-\alpha) [1+j_0(Q.D)] \quad (\text{I-19})$$

En recombinaut les termes de (I-19), on obtient par identification avec (I-15):

$$\alpha = \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \quad (\text{I-20})$$

Dans notre cas, cette relation conduit aux proportions de protons fixes suivantes : $\alpha = 82\%$ à $T = 270 \text{ K}$ et $\alpha = 29\%$ à 290 K .

Dans la phase cristalline C_6 , l'étude montre qu'il existe, à la fois, un désordre dynamique des chaînes latérales et des noyaux benzéniques de la molécule. Dans le cas de MBBA-h à 297 K , la diminution de 40% de l'EISF aux grandes valeurs de Q traduit l'existence de mouvements importants. L'EISF varie fortement avec la température. Ceci indique que les mouvements n'ont pas lieu sur des positions bien définies.

REFERENCES

- 1 - V.K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA, E.F. SHEKA et J. SZABON
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127 (1985) 187-194.
- 2 - L. ROSTA, N. KROO, V.K. DOLGANOV, P. PACHER, V.G. SIMKIN, G.Y. TÖRÖK et
G. PEPY
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144 (1987) 297-307.
- 3 - G. PEPY, R. FOURET, M. MORE et L. ROSTA
Physica Scripta 39 (1989) 485-488.
- 4 - A.V. BELUSHKIN, V.K. DOLGANOV, I. NATKANIEC et V.G. SIMKIN
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 150B (1987) 187-200.
- 5 - L. ROSTA et V.K. DOLGANOV
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 146 (1987) 77-87.
- 6 - L. ROSTA, N. KROO, V.K. DOLGANOV, P. PACHER, V.G. SIMKIN, G.Y. TÖRÖK et
G. PEPY
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 144 (1987) 297-307.
- 7 - S. ARUMUGAM, S.V. BHAT, N. KUMAR, K.V. RAMANATHAN et
R. SRINIVASAN
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 126 (1985) 161-173.
- 8 - V.K. DOLGANOV, L.A. NOVOMLINSKII et M. SHMYT'KO
Sov. Phys. Solid State, 24(9) (1982) 1476-1479.
- 9 - V.K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA, L. SHEKA et J. SZABON
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 187-194.
- 10 - L. ROSTA
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 195-213.
- 11 - M. BEE
Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in
Solid State Chemistry, Biology and Materials Science. Adam Hilger,
1989.
- 12 - F. VOLINO, A.J. DIANOUX et H. HERVET
Journal de Physique 37 (1976) C3-55.
- 13 - F. VOLINO, A.J. DIANOUX et H. HERVET
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 38 (1977) 125-140.

- 14 - G. VERGOTEN et G. FLEURY
J. of Molecular Structure 30 (1976) 347-359.
- 15 - H.B. BURGI et J.D. DUNITZ
Helv. Chim. Acta 54 (1971) 1255.
- 16 - M. BEE
Communication privée.

CHAPITRE II

DENSITES D'ETATS

DE VIBRATIONS

INTRODUCTION.

Les densités d'états de vibrations $g(\omega)$ ont été mesurées par diffusion incohérente des neutrons. On s'intéresse maintenant au terme $S_{inc}^v(Q, \omega)$ de l'expression (I-4). On préfère introduire la fonction de diffusion symétrisée $S_{inc}^{s,v}(Q, \omega)$ [1]. Compte-tenu de (I-1) et de la condition de la balance détaillée:

$$S_{inc}^v(Q, \omega) = \exp(-\hbar\omega/2k_B T) S_{inc}^{s,v}(Q, \omega) \quad (II-1)$$

la différentielle de la section efficace de diffusion, dans l'approximation à un phonon, s'écrit pour un système désordonné constitué d'atomes identiques:

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{inc}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \frac{k}{k_0} \sigma_{inc} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{2k_B T}\right) S_{inc}^{s,v(1)}(Q, \omega) \quad (II-2)$$

Dans le cas d'un solide cubique ou isotrope, on a:

$$S_{inc}^{s,v(1)}(Q, \omega) = \frac{\hbar Q^2}{4M} \exp(-2W) \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \frac{g(\omega)}{\omega} \quad (II-3)$$

$$W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle = \frac{\hbar Q^2}{4M} \int_0^{\infty} \frac{g(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \quad (II-4)$$

Si on introduit les variables réduites:

$$\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T} \quad (II-5a)$$

$$\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (II-5b)$$

la loi de diffusion s'écrit plus simplement:

$$S_{inc}^{s,v(1)}(Q, \omega) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \frac{\alpha}{2\beta \sinh \beta / 2} g(\omega) \quad (II-6)$$

En définissant la distribution des fréquences:

$$P(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh(\beta/2) \frac{S_{\text{inc}}^{s,v(1)}(\alpha, \beta)}{\alpha} \quad (\text{II-7})$$

on obtient:

$$P(\alpha, \beta) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) g(\omega) \quad (\text{II-8})$$

La distribution de fréquences $P(\alpha, \beta)$ est donc directement liée à la densité d'états de vibration $g(\omega)$ par l'intermédiaire du facteur de Debye-Waller.

La densité d'états peut être obtenue en faisant tendre Q vers 0 dans l'expression (II-7)

$$g(\omega) = 2\beta \sinh \frac{\beta}{2} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{S_{\text{inc}}^{s,v(1)}(\alpha, \beta)}{\alpha} \right) \quad (\text{II-9})$$

En pratique, deux corrections doivent être faites:

- lorsqu'on évalue la fonction de diffusion, on suppose que, une fois diffusé, le neutron quitte l'échantillon sans être absorbé ou diffusé une nouvelle fois. En fait, le libre parcours moyen du neutron dans l'échantillon est souvent comparable aux dimensions de l'échantillon. On doit alors tenir compte des effets de la diffusion d'ordre deux et des ordres supérieurs appelée diffusion multiple. Celle-ci est très difficile à évaluer avec précision. En pratique, on rend l'effet de la diffusion multiple suffisamment faible pour la négliger en s'arrangeant, lors de l'expérience, à ce que la transmission soit voisine de 0,90. Ceci est souvent possible en choisissant convenablement l'épaisseur de l'échantillon.

- à haute température, la diffusion suivant un processus à plusieurs phonons peut être importante. Cette contribution multiphonon se traduit par un spectre lisse peu structuré qui se superpose à la diffusion à un phonon.

Aux basses fréquences, on s'attend à ce qu'un solide se comporte comme un milieu continu et la théorie de Debye prévoit une variation de la densité d'états en ω^2 . En imposant la condition de normalisation

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{II-10})$$

on a précisément:

$$g(\omega) = \frac{3}{\omega_D} \omega^2 \quad 0 \leq \omega \leq \omega_D \quad (\text{II-11a})$$

$$g(\omega) = 0 \quad \omega > \omega_D \quad (\text{II-11b})$$

où ω_D est la fréquence de Debye.

En fait, dans les verres, il apparaît une intensité inélastique supplémentaire par rapport à la phase ordonnée basse température et des écarts importants à la loi de Debye sont mis en évidence comme on l'a vu par exemple sur la silice amorphe [2-5].

Dans la première partie de ce chapitre sont présentées les densités d'états relatives à MBBA. Les expériences ont été effectuées à l'ILL sur le spectromètre à temps de vol IN6. Les densités d'états dans les phases cristallines C_3 , C_4 et C_5 à la même température (100 K) montrent des différences notables qui peuvent être attribuées à des changements de conformation moléculaire. Dans ces phases, les densités d'états sont très structurées, contrairement à celles de la phase gelée C_0 et de la phase smectique C_1 . Aux basses fréquences, les densités d'états dans les phases cristallines C_4 et C_5 ont pratiquement une variation en ω^2 prévue par la théorie de Debye. Par contre, dans les phases C_0 à C_3 , elles s'écartent du solide de Debye et montrent des excitations supplémentaires par rapport à C_4 et C_5 dans la gamme d'énergie inférieure à 1,5 meV. Cette densité d'états en excès est d'autant plus importante que l'on décrit la séquence $C_3 \rightarrow C_0$.

Quelques problèmes liés à l'obtention des densités d'états sont discutés. Nous comparons ensuite les distributions des fréquences $P(\alpha, \beta)$ mesurées dans le cas de MBBA hydrogéné et d'un échantillon partiellement deutéré.

Les spectres inélastiques mesurés sur IN6 s'étendent jusque 35 meV (280 cm^{-1} environ). Nous avons regardé à plus haute fréquence, sur le spectromètre IN1BeF, l'influence des vibrations internes sur les densités d'états. Afin de préciser la dynamique, les spectres de vibrations ont également été analysés par diffusion Raman.

La deuxième partie du chapitre expose les études concernant le cyanoadamantane. Dans un premier temps, nous rappelons ses principales caractéristiques. Nous présentons ensuite l'étude des densités d'états. Aux basses fréquences, celles-ci montrent des "anomalies" dont l'origine est discutée.

REFERENCES

- 1 - A.J. DIANOUX
Philosophical Magazine B59 (1989) 17-31.
- 2 - A.J. DIANOUX, U. BUCHENAU, M. PRAGER et N. NÜCKER
Physica B138 (1986) 264-268.
- 3 - U. BUCHENAU, N. NÜCKER et A.J. DIANOUX
Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2316-2319.
- 4 - U. BUCHENAU, H.M. ZHOU, N. NÜCKER, K.S. GILROY et W.A. PHILIPPS
Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1318-1321.
- 5 - U. BUCHENAU, M. PRAGER, N. NÜCKER, A.J. DIANOUX, N. AHMAD et
W.A. PHILIPPS
Phys. Rev. B34 (1986) 5665-5673.

1ère partie

MBBA

**MOTIONAL AND RELAXATIONAL PROCESSES
IN AMORPHOUS AND CRYSTALLINE PHASES
OF METHOXY-BENZYLIDENE-BUTYLANILINE
I. STUDY OF THE DYNAMICAL BEHAVIOUR
OF MBBA IN ITS SOLID PHASES
BY INCOHERENT INELASTIC NEUTRON SCATTERING**

by P. DEROLLEZ (*+), M. BÉE (*), C. GORS (*), R. FOURET (*) and A.J. DIANOUX (°)

(*) *Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (UA 801), Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(*) *Laboratoire de Spectrométrie Physique (UA 08), Université Joseph Fourier-Grenoble I, BP 87, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France*

(°) *Institut Laue Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex, France*

(*) *Present adress : Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex, France*

(Reçu le 17.4.89, accepté le 5.7.89)

RESUME - Les densités d'états de vibrations dans les différentes phases de la méthoxybenzylidène butylaniline (MBBA) ont été mesurées par diffusion incohérente des neutrons. Aux basses fréquences, les phases amorphes présentent une densité d'états en excès par rapport à celle des phases cristallines. La comparaison de ces densités d'états met en évidence des différences importantes. De plus, l'analyse de la diffusion quasiélastique a permis d'obtenir des informations sur les mouvements des molécules dans les phases nématique et cristallines.

ABSTRACT - From time-of-flight incoherent inelastic neutron scattering, the density of vibrational states of methoxy-benzylidene-butylaniline (MBBA) was measured in its different phases. In the low frequency range, the density of states of the amorphous phases is enhanced with respect to the crystalline phases. The precise shape of these densities of states is analysed and compared in the different amorphous and crystalline phases and noticeable differences are evidenced. In addition, the analysis of the quasielastic part of the spectra at highest temperatures permits to get some information about the dynamics of the molecules in the crystalline phases and in the nematic phase.

INTRODUCTION

MBBA (methoxy-benzylidene-butylaniline, see Fig. 1) is currently attracting much interest because of its multimode polymorphism. The phase diagram was provided by Dolganov et al [1-5] who identified 9 phases (including nematic and isotropic liquid states) using the neutron diffraction technique [1,5] supported by X-ray [4], DSC [3] and Raman scattering [1,2,9] measurements. Recently, Pepy et al [10] confirmed and precised this phase diagram by a systematic analysis of X-ray data.

Rapid cooling (≥ 40 K/min) of the room temperature nematic liquid crystal yields the quenched state C_0 . The glass transition temperature is $T_g = 205$ K. Subsequent slow reheating of this phase C_0 reveals the existence of two bilayered smectic phases C_1 followed by C_2 , considered as relaxed, non-completely ordered structures [10], and two crystalline phases C_3 and C_4 between T_g and 296 K. Another way of producing a sequence of phase transitions consists of the slow cooling of the nematic state which yields the formation of

— 2002 —

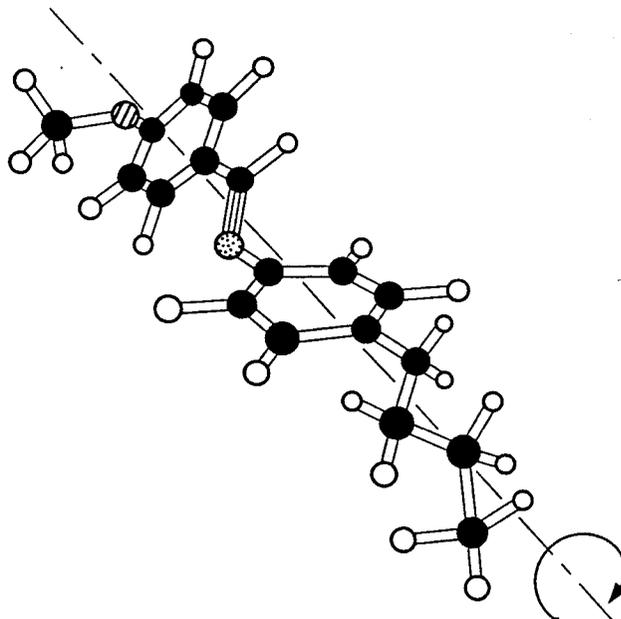


Fig. 1 Schematic drawing of the molecule of MBBA. Carbons are in black, hydrogen in white, oxygen hatched and nitrogen dotted. The model used to extract the EISF assumes a continuous rotation about the molecular long axis.

two crystalline phases C_6 and C_5 .

Neutron scattering yields both geometrical and dynamic information on the motions. The very large incoherent cross-section for hydrogen involves that in the strongly hydrogenous molecule of MBBA, the scattering is essentially incoherent. Dielectric relaxation, acoustic wave dispersion and light scattering techniques measure effects due to the molecular motions on macroscopic scales. NMR is also sensitive to the local surrounding, although perhaps to a lesser extent. Incoherent neutron scattering, the technique used in the present work, permits to observe the proton self correlation function via its space-time Fourier transform : the incoherent scattering function $S(Q, \omega)$. Contrary to the other techniques, with the possible exception of NMR, one exclusively studies single particle motions. So, quasielastic scattering gives information about the nature and the time-scale of motion of individual protons and hence molecules. Moreover, neutron inelastic scattering permits to extract the vibrational density of states since the one-phonon cross-section is proportional to the density of states $g(\omega)$. However, the two or more phonon processes have to be taken into account, the multiphonon contribution can be

corrected by an iterative calculation.

Our aim is to take advantage of the sequence of polymorphic modifications with different local order to study the influence of this local order on the low frequency inelastic neutron scattering spectrum. Previous inelastic neutron scattering experiments in the different phases of MBBA were performed by Belushkin et al [11,12]. These authors have obtained the densities of phonon states (in the one-phonon approximation) which are very different in each phase. In particular, they pointed out changes in the behaviour of these densities of states in the very low-frequency range. To obtain these results, they used a spectrometer with a rather poor resolution in the range $(\hbar\omega) < 10$ meV which prevented them to get accurate results. Therefore, we have undertaken investigations, using the time-of-flight spectrometer IN6 at the Institut Laue-Langevin in Grenoble which exhibits quite different features and is a very well-adapted instrument to the analysis of the low frequency spectra.

Moreover, the resolution of this spectrometer permits to analyse the quasielastic part of the energy spectra at high temperature. Janik et al [13] studied rotational motions of the molecule but could not derive an accurate model from their fitting procedures.

EXPERIMENTAL

The measurements were carried out on the time-of-flight (TOF) spectrometer IN6 of the Institut Laue-Langevin in Grenoble (France). The wavelength of the incident neutron beam was $\lambda_0 = 5.12 \text{ \AA}$ corresponding to an energy $E_0 = 3.12$ meV with a full width at half maximum (FWHM) of the spectral distribution $\Delta E = 0.085$ meV (in the quasielastic range). The inelastic neutron spectra were recorded at 88 angles from 11.1° to 114.3° . Then, they were added together by groups of 8 angles in order to improve the counting statistics of the scattered neutrons. Thus, 11 spectra were finally obtained corresponding to a resolution in momentum transfer $Q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. By this method, it was possible to check the actual phase of the specimen. Indeed, diffraction patterns of MBBA in its different phases with an angular resolution of 0.015 \AA^{-1} from $Q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ to $Q = 2.07 \text{ \AA}^{-1}$ were obtained from the variation of the integrated purely elastic intensity as a function of the scattering angle.

The specimen (transmission : 0.89) was held in a slab shaped container of circular geometry ($0.3 \times 50 \text{ mm}^2$ in size) with thin walls of aluminium plates. It was placed into a liquid helium cryostat. The temperature stability was better than 0.2° . The angle between the plane of the sample and the incoming neutron beam was 135° in all the experiments.

The procedure of the phase transition is as follows : the amorphous state C_0 was obtained by quenching MBBA from the liquid crystal state down to liquid

— 2004 —

nitrogen temperature with a cooling rate higher than 40 K/min. The phase C_0 was measured at different temperatures between 100 K and 200 K (see table I). The phase C_1 was obtained by heating the amorphous state to 210 K. This phase is stable when it is cooled to low temperature. Measurements were carried out at 100 K, which was chosen as the reference temperature for all phases, and at higher temperatures 190 K and 205 K, namely. The phases C_2 , C_3 and C_4 were obtained by heating successively the sample to 230 K, 255 K and 280 K. The phase C_3 and C_4 were cooled down and analysed at 100 K. The phase C_6 was obtained after slow cooling of the sample (2 K/min) from the nematic phase and measurements were performed at 254 K, in the middle of its existing temperature range. After recrystallisation below 205 K, the phase C_5 was analysed at 100 K.

MBBA was also studied in its nematic, C_6 and C_5 phases using another wavelength $\lambda_0 = 5.91 \text{ \AA}$. Starting from the nematic phase, additional experiments were performed. With this wavelength, the best resolution of the spectrometer is about 50 μeV and the accessible momentum transfer range is from $Q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ to $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. At high temperatures, our aim was to investigate the

Table I

The thick lines and the temperatures in the left column indicate the limits of producing the different phases. The C_0 to C_4 states can be cooled under this lower temperature limit (irreversible transitions). The data obtained with an incident wavelength of 5.91 \AA are marked with an asterisk (*). The other spectra were measured with $\lambda_0 = 5.12 \text{ \AA}$.

T(K)	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Nem
294								300 *
265					280		290 *	
245					255		254 250 * 246 *	
215				230			210 *	
205		205	210					
200						190 *		
190		190						
180								
170								
160								
150								
100		100		100	100	100		

— 2005 —

quasielastic part of the spectra. The existence of a noticeable quasielastic scattering in the crystalline phase C_6 was pointed out by Belushkin et al [12]. The nature of the different phases was checked with the elastic diffraction pattern. In spite of a rather bad angular resolution of the detector bank, the peaks already observed by X-ray measurements [4,10] could be retrieved.

The time-of-flight (TOF) spectra were corrected for absorption, self-shielding, detector efficiency and cryostat scattering using standard methods and programs. The instrumental resolution was determined from a measurement with a vanadium standard, 1 mm in thickness. The duration of each measurement was about 5 hours.

DATA ANALYSIS

The comparison of the TOF spectra recorded at different scattering angles do not evidence any important variation of their general feature as a function of Q . So, in order to improve the statistics, all the TOF spectra measured at different scattering angles were summed up in a first stage. The results are shown in Figures 2, 3, 4. At 100 K (Figure 2) the crystalline phases C_3 , C_4 and C_5 exhibit strong differences within the whole frequency range. The spectra of the phase C_0 and C_1 are structureless and similar; we can observe particularly two broad bands centered at about 3 and 8 meV. In the phase C_1 , the local order is strongly modified by the appearance in the diffraction pattern of a peak at small scattering angle, typical of smectic domains. The TOF spectra at high temperatures (Figure 3) are changed. The peaks of the crystalline phases disappear and wide bands are observed. Concerning the phases C_0 and C_1 , the band at 3 meV is very attenuated at high temperature. In the higher energy side ($\hbar\omega > 5$ meV), the spectra of the nematic, C_6 and C_5 phases are similar (Figure 4). On the other hand, the nematic and C_6 phases exhibit an elastic peak broadening with respect to the phase C_5 .

From the experimental data, the phonon frequency distribution function $P(\alpha, \beta)$ (in the one-phonon scattering approximation) was evaluated [18]:

$$P(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh(\beta/2) \cdot [S(\alpha, \beta)/\alpha],$$

where $\alpha = \hbar^2 Q^2 / 2Mk_B T$, $\beta = \hbar\omega / k_B T$, $S(\alpha, \beta)$ is the symmetrized incoherent scattering law.

The weighted densities of phonon states obtained at 100 K in the different phases are depicted in Figure 5. Except for the C_0 and C_1 phases, noticeable differences appear in the spectra, likely originating from conformational changes of molecules at high energy transfer but also from modifications of the local surrounding at low frequencies. Only the $C_0 \rightarrow C_1$ transition is

— 2006 —

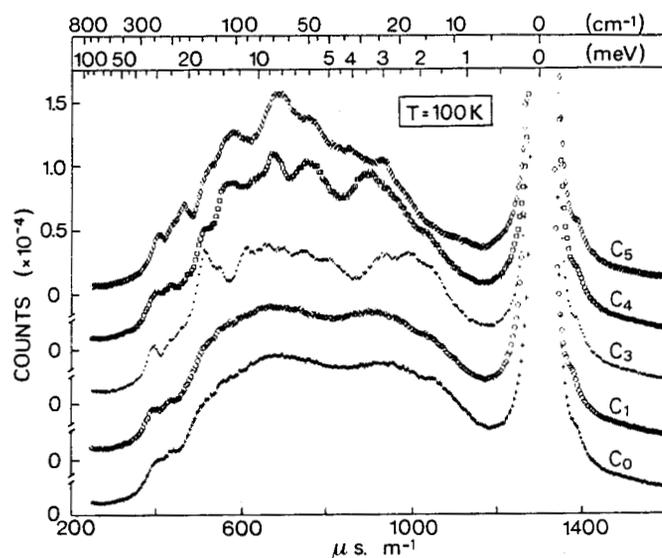


Fig. 2 Time-of-flight inelastic neutron scattering of solid phases of MBBA at 100 K. Mean scattering angle : 52°. Incident wavelength $\lambda_0 = 5.12 \text{ \AA}$.

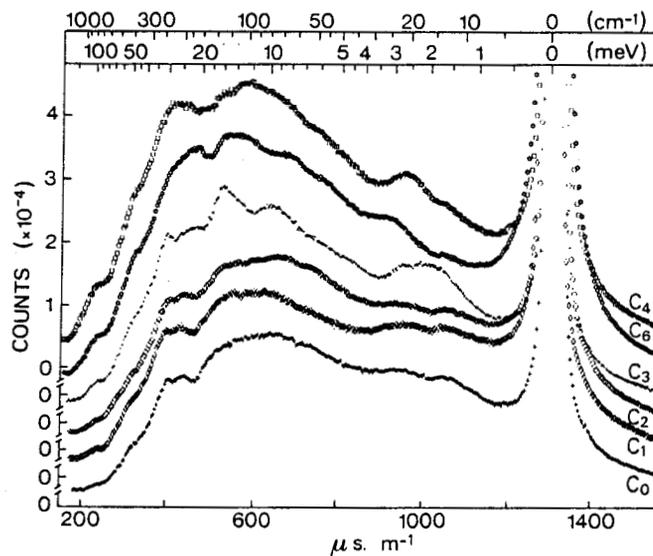


Fig. 3 Time-of-flight inelastic neutron scattering in the solid phases of MBBA at high temperatures : C₀(190 K), C₁(205 K), C₂(210 K), C₃(230 K), C₆(254 K) and C₄(280 K). Mean scattering angle : 52°. Incident wavelength $\lambda_0 = 5.12 \text{ \AA}$.

— 2007 —

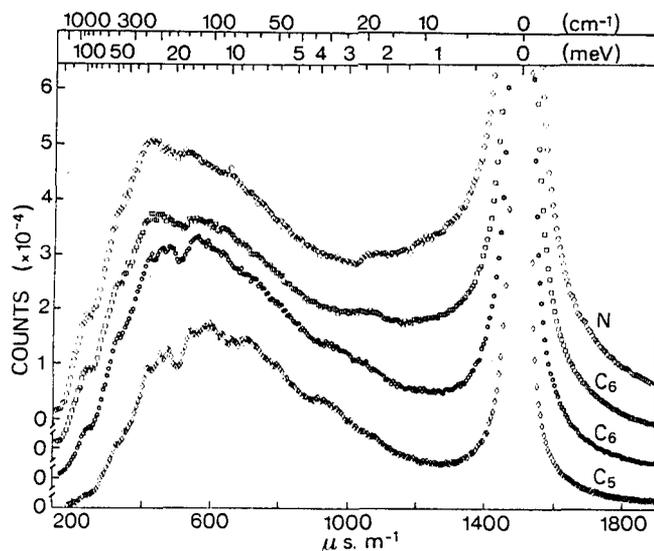


Fig. 4 Time-of-flight inelastic neutron scattering in nematic liquid crystal phase (N) at 300 K, crystalline phases C_6 at 290 K and 250 K, and phase C_5 at 190 K. Mean scattering angle : 52° . Incident wavelength : $\lambda_0 = 5.91 \text{ \AA}$.

practically not accompanied with significant changes in the density of states of intermolecular vibrations. Belushkin et al [12] pointed out a similar result, also obtained by Raman scattering [2] and concluded that the transition is mainly due to the long-range molecular ordering. The spectra in these phases are without marked structures. A broad band centered at about 10-15 meV appears in the low frequency range. Above 20 meV, two structures of weak intensity appear around 25 meV and 31 meV in the C_0 phase. This latter is a little more intense in the C_1 phase and slightly shifted to 32 meV. In the C_3 phase, the density of phonon states is much more structured. Several phonon peaks occur in the low frequency range at c.a. 3, 5, 6.5, 9.5 and 11 meV. Especially a well-defined phonon peak appears at 17 meV, with a small wing at 14.5 meV. The small band at 25 meV still exists but is strongly weakened while the band at 32 meV is clearly enhanced. The transition from the C_3 into the C_4 phase yields an important modification of the density of states. The peak at 3 meV is slightly shifted to 3.5 meV. Conversely, well-defined peaks appear at 6, 8.5 and 13 meV. The strong peak at 17 meV is still existing, but strongly reduced and the feature at 14.5 meV is perhaps in the wing of the band at 13 meV. On the high frequency side, it should be pointed out that the band at 32 meV is smoothed and shifts to 31 meV. The phase C_5 exhibits the same general features in the

low frequency range as the phase C_4 , the peaks being smoothed except the band at 8.5 meV which appears more intense. Two additional peaks appear at 21 and 24 meV (the latter corresponding presumably to the peak at 25 meV in the C_0 , C_1 , C_3 and C_4 phases). Similarly the peak at 31 meV is shifted towards 29.5 meV and noticeably enhanced.

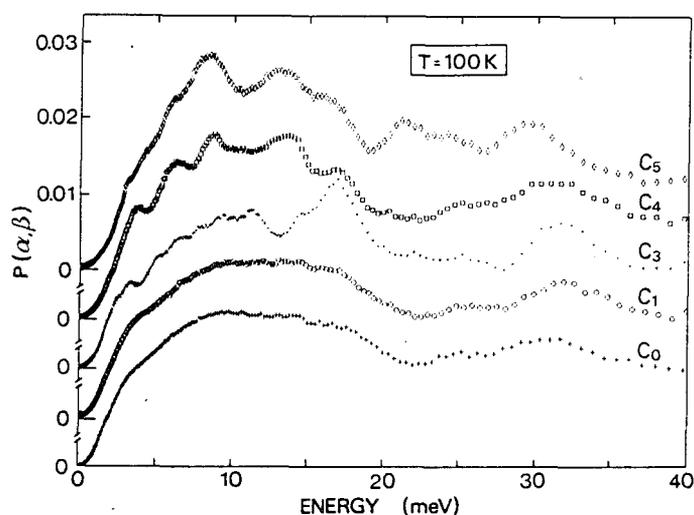


Fig. 5 Frequency distributions $P(\alpha, \beta)$ of MBBA in different solid phases at 100 K.

Figure 6 depicts the densities of states in the different phases of MBBA at highest temperatures. The main feature is that they generally are less structured than those at 100 K. About the phase C_0 , the intensity observed around 16 meV diminishes slightly when the sample is at 190 K, but the main difference in this phase is due to the distinct mode at 31 meV at 100 K that becomes weaker and shifts to 29 meV at high temperature. This latter mode also appears very weakly at about 30 meV in the phase C_1 at 205 K whereas at 100 K it is sharpened at 32 meV. At 205 K and 210 K respectively, the spectra of the phases C_1 and C_2 are analogous, except the enhanced band at 6.5 meV in the phase C_2 . The crystalline phase C_3 exhibits clearly a more structured scattering with maxima at 3, 9.5, 16 meV and an attenuated peak at 30 meV. The positions of these maxima are generally shifted towards lower frequencies with respect of those of the phase C_3 at 100 K. In the phase C_4 at 280 K, the peaks disappear and broad bands take place. The shoulder at 3 meV is pointed at 3.7 meV at

— 2009 —

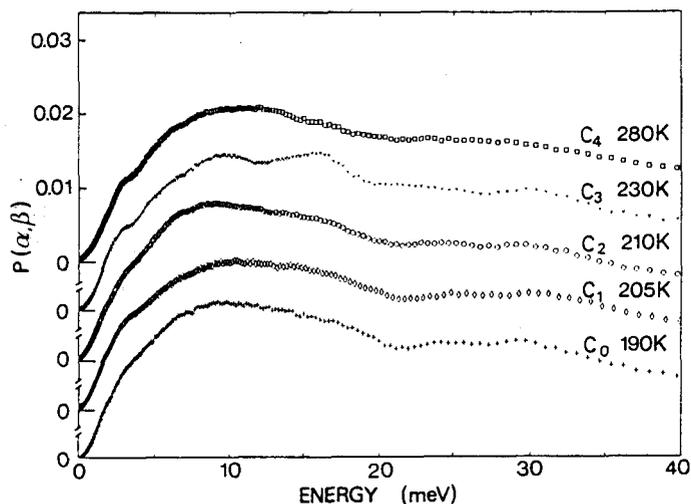


Fig. 6 Frequency distributions $P(\alpha, \beta)$ of MBBA in different solid phases at high temperatures.

at low temperature. This effect was also observed by Belushkin [12].

The phonon density of states of MBBA at 100 K in the low frequency range 0-4 meV is represented in Figure 7. The crystalline phases C_4 and C_5 exhibit an approximate Debye behaviour up to 3 meV. The peaks already pointed out at 3.5 meV in the phases C_4 and C_5 and in the range 1.5-3 meV in the phase C_3 can be observed. In contrast, these anomalies do not clearly manifest in the phases C_0 and C_1 but a detailed analysis shows an excess scattering around 1.5 meV. Belushkin et al [12] put forward the hypothesis that these librational modes of the whole molecule were shifted to lower frequencies in these phases. Preliminary Raman scattering measurements have evidenced the existence of a broad band around 2 meV in the phase C_0 .

To magnify the frequency dependence and the scattering intensity of the densities of states, the function $P(\alpha, \beta)/(\hbar\omega)^2$ are plotted in figure 8. The phases C_0 , C_1 and C_3 show clear evidence of an excess intensity up to about 2.5 meV with respect to the phase C_4 . The deviation increases greatly from the phase C_3 to the phase C_0 . The increase of the function $P(\alpha, \beta)/(\hbar\omega)^2$ in the phase C_0 reaches 35 % with respect to the reference phase C_4 . Moreover, the curves relating to the phases C_0 , C_1 and C_3 fall down starting from about 1.5 meV. This analysis allows us to conclude that the behaviour of these phases cannot be taken into account by a Debye model.

— 2010 —

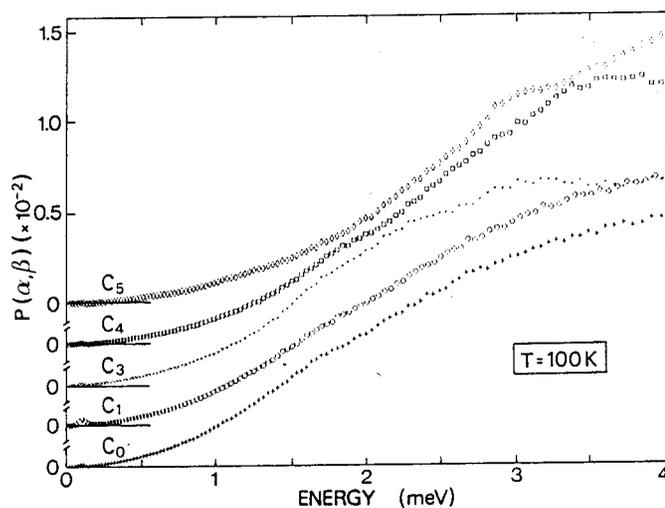


Fig. 7 $P(\alpha, \beta)$ at 100 K in the low frequency range.

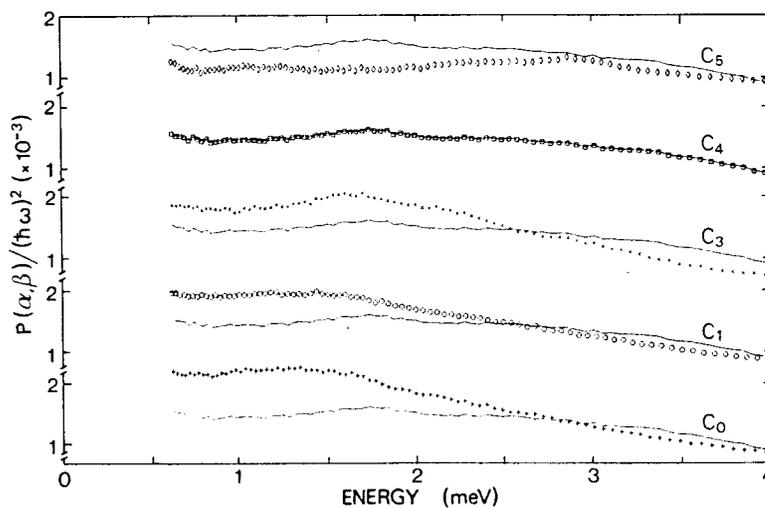


Fig. 8 Function $P(\alpha, \beta)/(\hbar\omega)^2$ in the low frequency range. For comparison, the function relating to the phase C_4 is also shown as a continuous line.

In order to analyse the quasielastic scattering, measurements were carried out in the phases C_5 , C_6 and nematic, using the best resolution ($\Delta E = 50 \mu\text{eV}$) available with the spectrometer IN6. The phase C_4 was also analysed with a

— 2011 —

relaxed resolution ($\Delta E = 85 \mu\text{eV}$). This latter phase, at high temperature, exhibits a very weak quasielastic broadening with respect to the instrumental resolution. Even at the highest temperature in this phase C_4 , the study of the quasielastic scattering would have to be performed using a resolution of about $1 \mu\text{eV}$.

Using the best resolution of the spectrometer, the phase C_5 , studied at 190 K, exhibits also a weak broadening. On the other hand, in the phase C_6 , a strong broadening already appears at 250 K, and particularly at 290 K at the approach of the nematic transition. In the nematic phase measured at 300 K, the quasielastic becomes very large. A major point to be noted is that the behaviour of the phase C_4 and C_6 at the same temperature are quite different and do not obey to the same motions : the phase C_6 is much more disordered dynamically than the phase C_4 .

The spectra contain geometrical information about the diffusive and rotational motions responsible for the quasielastic broadening. Separating the

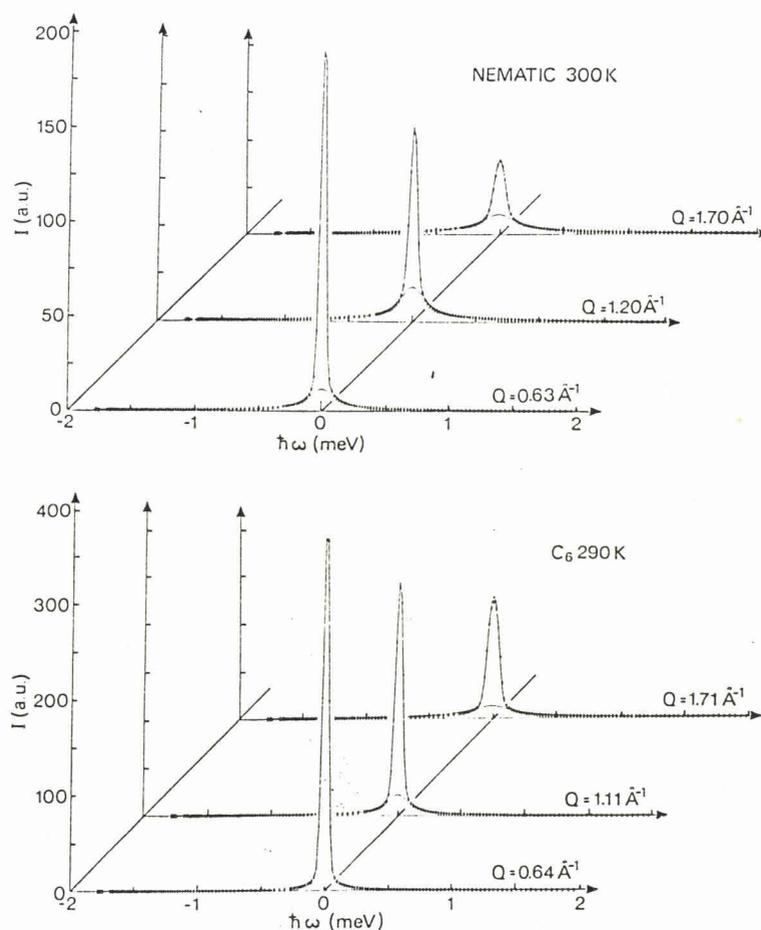


Fig. 9 Quasielastic spectra measured with $\lambda_0 = 5.91 \text{ \AA}$. a) in the nematic phase at 300 K, b) in the crystalline phase C_6 at 290 K.

— 2012 —

elastic part of the spectra from the quasielastic one, an Elastic Incoherent Structure Factor (EISF) defined as the ratio of the purely elastic scattered intensity over the sum of the total elastic and quasielastic intensities is then computed for each Q -value. In figures 9a and 9b the elastic and quasielastic part of the spectra of the nematic and C_6 phases are depicted for different Q -values. The more rapidly the EISF curves decrease in Q , the larger is the region of space accessible to the protons [17]. A systematic procedure developed by Bée et al [16] was used. In a first stage, without information about the motions, the EISF was evaluated considering the molecule as rigid. A continuous rotational model around the long molecular axis was tried (see footnote *); the protons were located on an average radius of 2 Å which corresponds approximately to the radius of the benzene rings. The corresponding scattering law has been derived by Dianoux et al [19]. Even in the nematic phase, the EISF curve shown in Figure 10 does not correspond to this model,

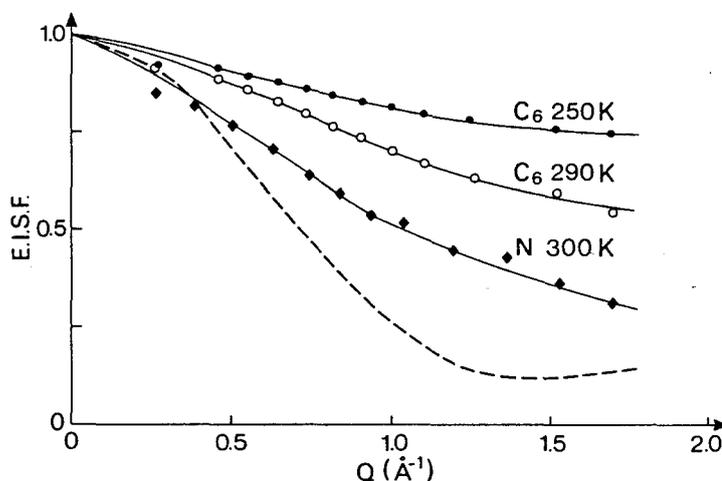


Fig. 10 Experimental EISF data obtained from quasielastic spectra using a fitting procedure as described in the text for the nematic and C_6 phases. The full lines are guides for the eyes. The dashed line represents the EISF curve from the rotational model around the long molecular axis.

which means that the motions are less isotropic than the continuous rotation. In the phase C_6 at 290 K, the EISF curve decreases by about 50 % at largest Q -values and thus indicates that the motions in this phase are already

* Actually, it is well known that this model does not differ significantly from the circular jump model among 6 equidistant sites. So this latter was effectively used because the scattering law is expressed in a simpler form.

— 2013 —

important. Another major point is the strong apparent variation of the EISF curves in this latter phase as a function of the temperature. This indicates that the motions certainly do not occur over well-defined positions. These could consist of large oscillations about the molecular axis, and of different parts of the molecule with respect to each other, the amplitude of which increases with temperature. Without precise knowledge on the molecular conformations, the motions around internal bonds were not fitted.

The EISF curve of the nematic phase appears as being a natural continuation, without discontinuity and with the same shape, of those obtained for the phase C_6 .

CONCLUSION

The incoherent inelastic neutron scattering by MBBA has provided interesting information. Mainly, the densities of states in the crystalline phases C_3 , C_4 and C_5 at the same low temperature of 100 K exhibit strong differences with marked structures due to conformational changes of molecules. In contrast, the densities of states in the phases C_0 and C_1 show a similar and less structured shape. In the low frequency range, the behaviour of the crystalline phases C_4 and C_5 is approximately described by the Debye model. The phases C_0 , C_1 and the crystalline phase C_3 exhibit different features with a scattered intensity in excess. This scattering is the stronger as we follow the sequence C_3 towards C_0 . Our results are in agreement with those pointed out by Belushkin [12]. At highest temperatures, a general softening of these densities of states in all the phases is observed. The spectra show clearly a quasi-elastic broadening in the nematic phase. This phenomenon also occurs in the phase C_6 . In both the crystalline phases C_4 and C_5 at high temperature, the weak broadening indicates that other motions have to be considered. The quenching of the nematic phase to the phase C_0 yields a freezing of the various degrees of freedom. By reheating, some relax progressively. Since the crystalline phases C_4 and C_6 at the same temperature do not exhibit the same motions, an interesting feature appears : the quenching followed by a relaxation does not product the same effect, for the dynamical processes, than a gradual freezing. This paper begins a study of the local order in the different phases of MBBA. Preliminary Raman scattering experiments have been performed and will be completed in a near future in order to clarify especially the low frequency excitations. Infrared measurements are envisaged to study the changes of the internal modes. A more complete investigation of the transition C_0 - C_1 has been performed and the analysis of the data is currently developed. Additional quasielastic measurements with appropriate resolution will be carried out to get a detailed analysis of the motions in the C_4 , C_5 , C_6 and nematic phases.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Y. Blanc for technical assistance during the experiments.

REFERENCES

- 1 - DOLGANOV V.K., GAL M., KROO N., ROSTA L., SHEKA E.F., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 92, 281 (1984).
- 2 - DOLGANOV V.K., GAL M., KROO N., ROSTA L., SHEKA E.F., J. Mol. Structure 114, 325 (1984)
- 3 - DOLGANOV V.K., KROO N., ROSTA L., SHEKA E.F., SZABON J., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127, 187 (1985)
- 4 - DOLGANOV V.K., NOVOMLINSKII L.A., SHMYT'KO I.M., Fiz. Tverd. Tela 24, 2605 (1982)
- 5 - ROSTA L., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127, 195 (1985)
- 6 - ROSTA L., KROO N., DOLGANOV V.K., PACHER P., SIMKIN V.G., TÖRÖK Gy and PÉPY G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144, 297 (1987)
- 7 - ROSTA L. and DOLGANOV V.K., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 146, 77 (1987)
- 8 - ARUMUGAM S., BHAT S.V., KUMAR N., RAMANATHAN K.V. and SRINIVASAN R., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 126, 161 (1985)
- 9 - GAL M., DOLGANOV V.K., KROO N., ROSTA L., SHEKA E.F., Fiz. Tverd. Tela 27, 3084 (1985)
- 10 - PÉPY G., FOURET R., MORE M., ROSTA L., Proceedings of the 8th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, submitted to Physica Scripta.
- 11 - BELUSHKIN A.V., DOLGANOV V.K., NATKANIEC I., SHEKA E.F., Fiz Tverd. Tela 27, 3091 (1985)
- 12 - BELUSHKIN A.V., DOLGANOV V.K., NATKANIEC I., SIMKIN V.G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 150B, 187 (1987)
- 13 - JANIK J.A., JANIK J.M., OTNES K., ROSCISZEWSKI K., Physica 77, 514 (1974)
- 14 - JANIK J.A., JANIK J.M., MAYER I., SCIESINSKA E., SCIESINSKI J., TWARDOWSKI J., WALUGA T. and WITKO W., J. de Physique 36, C1-159 (1975)
- 15 - LE BRUMANT J., JAFFRAIN M., NGUYEN A.T., J. de Physique 40, C3-193 (1979)
- 16 - BÉE M., ILL Scientific Report, 83BE17T (1983)
- 17 - BÉE M. (1988) "Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications to Solid State Chemistry, Biology and Material Science", Adam Hilger, Bristol.
- 18 - DIANOUX A.J., Philosophical Magazine B 59, No.1, 17-31 (1989).
- 19 - DIANOUX A.J., VOLINO F., Mol. Phys. 34, 1263 (1977).

Afin d'obtenir les densités d'états $g(\omega)$, les distributions en fréquences $P(\alpha, \beta)$ doivent être corrigées des phénomènes de diffusion à plusieurs phonons et du facteur de Debye-Waller. Ces termes correctifs sont évalués par itérations successives [A.J. DIANOUX, prog. FITDEN5]. La figure II-1 représente la contribution des processus de diffusion à plusieurs phonons et le bruit de fond de l'instrument dans la phase C_0 à 100K.

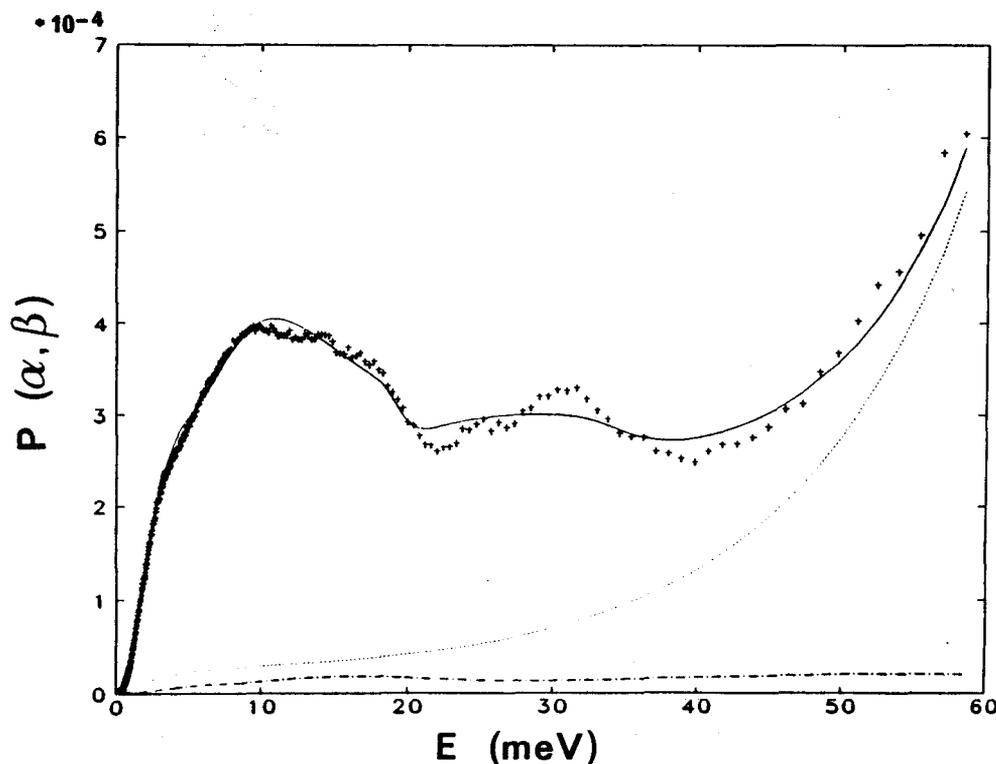


Fig. II-1: Distribution des fréquences $P(\alpha, \beta)$ dans la phase C_0 à 100K - (+) points expérimentaux - (-.-) contribution multiphonon - (...) correction du bruit de fond (constant en temps de vol) - Le trait continu représente le résultat de l'ajustement.

Cet exemple montre que les termes correctifs sont difficiles à évaluer avec précision. Elles nécessitent la connaissance des groupements moléculaires qui contribuent à la densité d'états, ce qui n'est pas le cas pour MBBA. Par ailleurs, le calcul des fréquences de vibrations effectué sur la benzylidène-aniline par Vergoten et al. [4] montre que les modes ne sont pas purs et qu'ils sont le plus souvent couplés.

Une autre façon de se rendre compte de l'influence des mêmes facteurs correctifs que précédemment, consiste à représenter les distributions en fréquences corrigées obtenues à différentes températures et à vérifier que l'on obtient effectivement la densité d'états $g(\omega)$, indépendante de la température (fig. II-2).

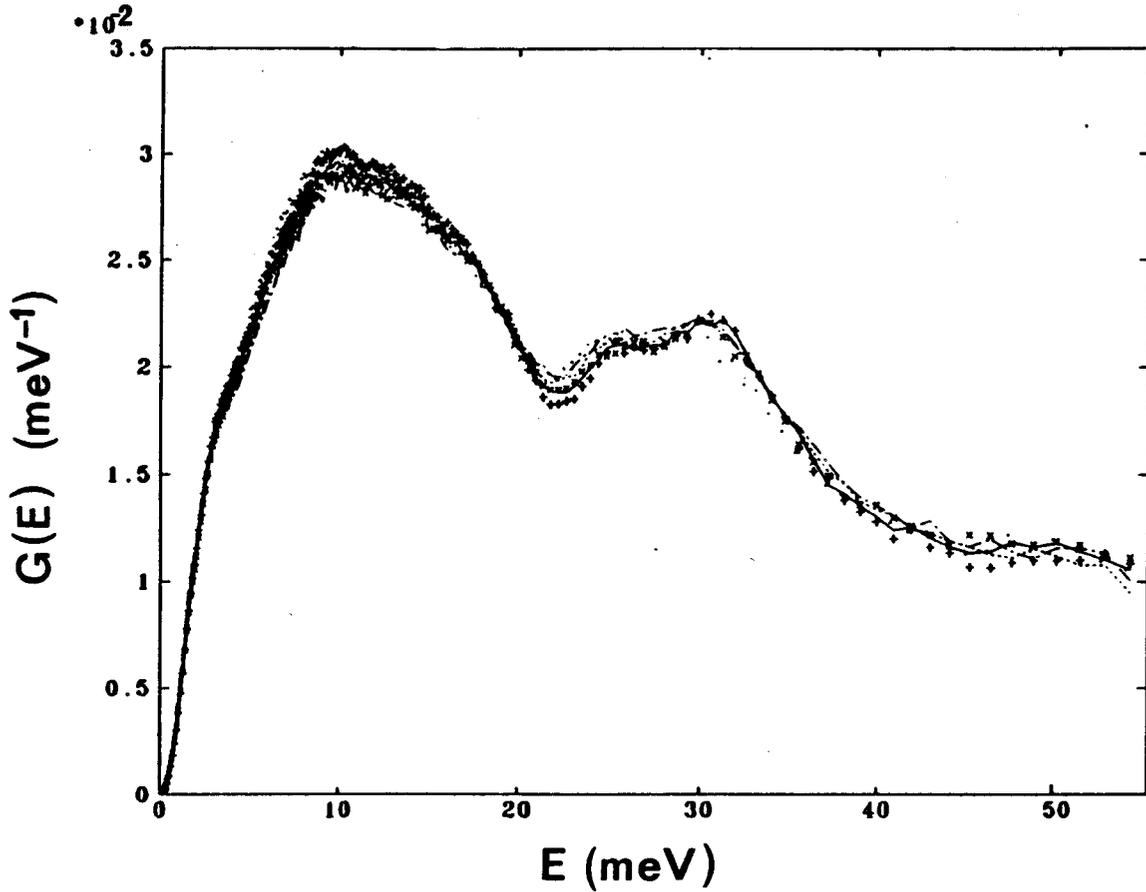


Fig. II-2: Densité d'états $g(\omega)$ dans la phase C_0 obtenue à partir des distributions en fréquence $P(\alpha, \beta)$ mesurées à 100 K (+), 150 K (...), 160 K (---), 170 K (- - -), 180 K (-.-.) et 190 K (x).

Hormis quelques écarts vers 10 meV, nous pouvons observer que les corrections effectuées donnent effectivement la densité d'états.

L'une des applications de la densité d'états consiste à calculer les grandeurs thermodynamiques. En particulier, dans l'approximation harmonique, la chaleur spécifique d'un solide cristallin s'écrit simplement [1]:

$$C_v = 3rNk_B \int_0^{\omega_1} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} g(\omega) d\omega \quad (\text{II-12})$$

où ω_1 est la fréquence maximale, r représente le nombre d'atomes par maille et N le nombre de mailles de l'échantillon.

Compte-tenu de (II-11) et (II-12), on obtient:

$$C_v = 3rNk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-13})$$

où on a introduit la température de Debye $\Theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ et la variable réduite $x = \hbar\omega / k_B T$.

Dans la limite des basses températures, l'expression (II-13) devient:

$$C_v = 3rNk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (\text{II-14})$$

La chaleur spécifique suit alors la loi de Debye en T^3 .

Les chaleurs spécifiques ont été calculées à l'aide de l'expression (II-12) pour chacune des phases de MBBA. Pour se rendre compte des écarts à la loi de Debye, nous avons représenté sur la figure II-3 les variations de C_v/T^3 avec la température. Comme le laisse prévoir les densités d'états, les déviations sont d'autant plus importantes que l'on décrit la séquence $C_4 \rightarrow C_0$. Le comportement de la chaleur spécifique dans la phase cristalline C_5 obtenue par refroidissement lent est également représenté afin de permettre des comparaisons. Dans les solides amorphes, les variations de la chaleur spécifique diffèrent de celles prévues pour un solide de Debye [2].

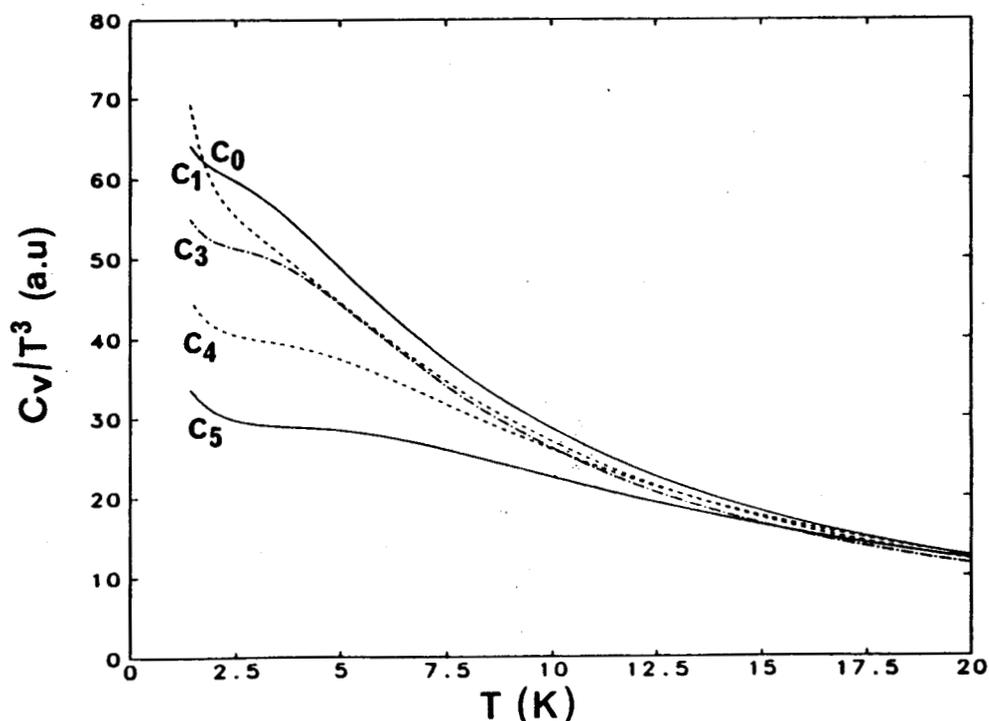


Fig. II-3: Variations de C_v/T^3 avec la température dans les différentes phases de MBBA.

MBBA PARTIELLEMENT DEUTERE.

Les distributions des fréquences ont également été mesurées dans MBBA partiellement deutéré [$\text{CD}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CND-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{D}_9$] que nous notons MBBA-d. Les distributions de fréquences $P(\alpha,\beta)$ correspondantes sont reportées sur la figure II-4.

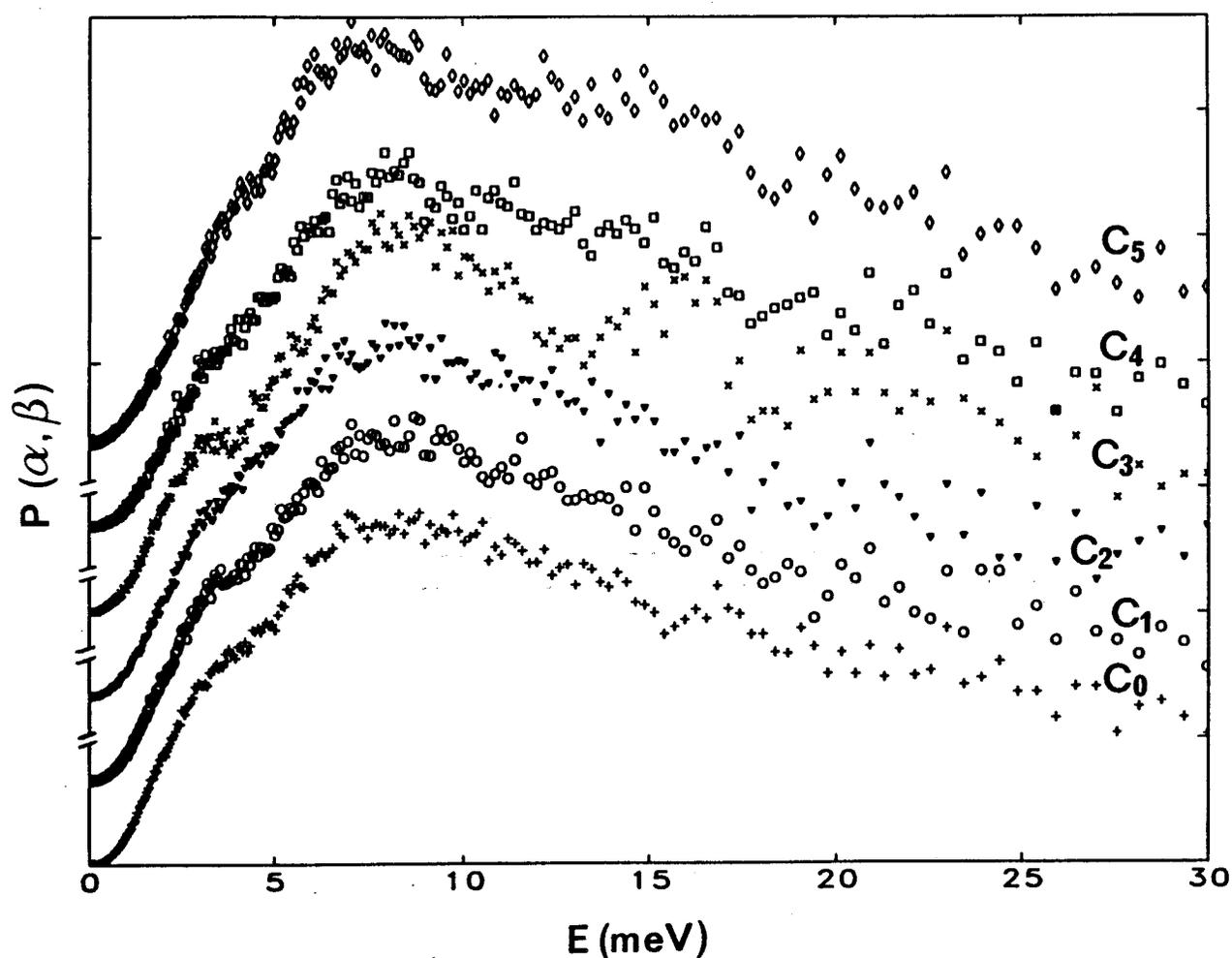


Fig. II-4: Distributions des fréquences $P(\alpha,\beta)$ dans les différentes phases de MBBA-d à 100 K.

En fait, pour des transferts d'énergie supérieurs à 12 meV, la statistique ne permet pas de faire des comparaisons avec MBBA complètement hydrogéné. Cependant, on peut observer des comportements similaires de la densité d'états aux basses fréquences (Figures II-5 et II-6).

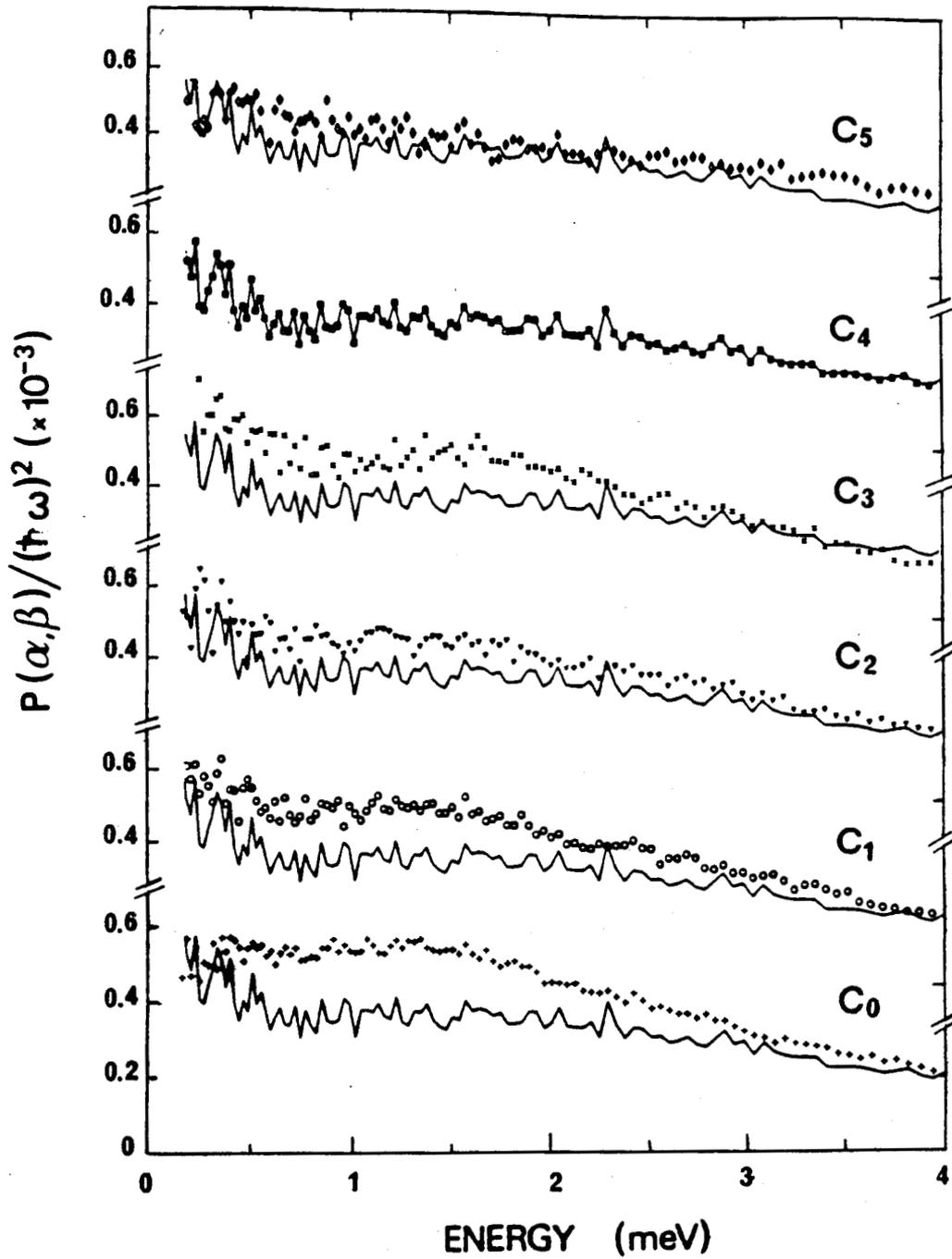


Fig. II-5: Fonction $P(\alpha, \beta) / (\hbar\omega)^2$ aux basses fréquences dans MBBA-d. La fonction relative à la phase C4 est prise comme référence et est représentée en trait continu.

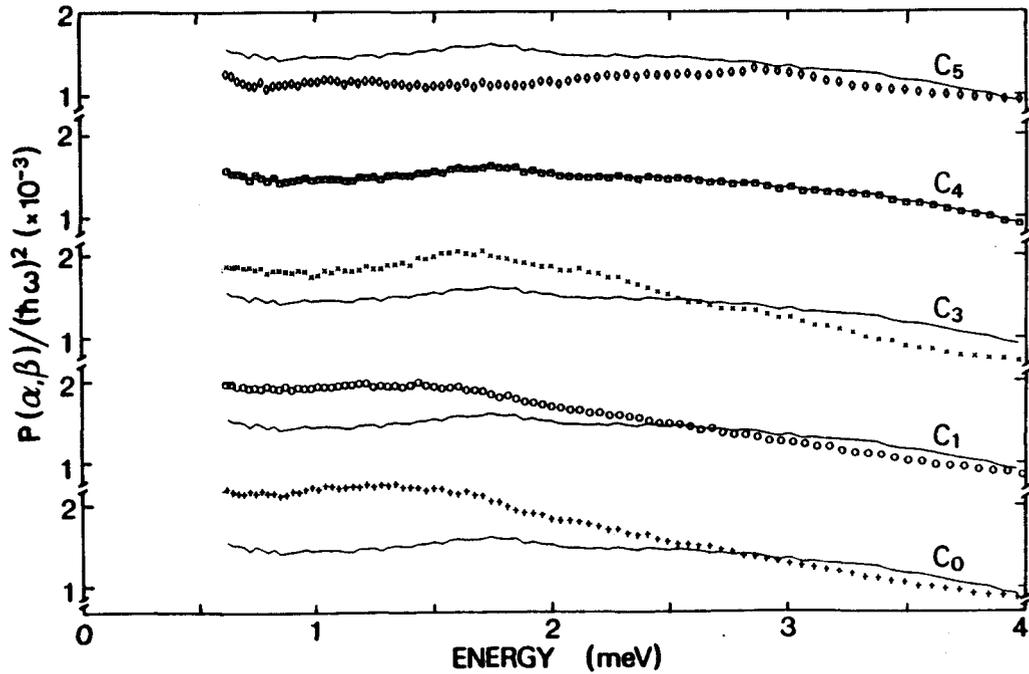


Fig. II-6: Fonction $P(\alpha,\beta)/(\hbar\omega)^2$ aux basses fréquences dans MBBA-h. La fonction relative à la phase C_4 est prise comme référence et est représentée en trait continu.

DENSITES D'ETATS A HAUTE FREQUENCE.

Les densités d'états ont été mesurées en perte d'énergie du neutron sur le spectromètre à trois axes IN1BeF situé sur la source chaude du réacteur. La gamme d'énergie explorée s'étend de 10 meV à 250 meV. La résolution fournie par les monochromateurs utilisés [Cu(200) dans la gamme 10-55 meV, Cu(220) dans la gamme 55-250 meV] est de 4 meV environ pour les transferts d'énergie inférieures à 100 meV. Pour les transferts d'énergie plus élevées, $\Delta E/E$ est de l'ordre de 5%. Les spectres ont été mesurés dans les différentes phases à la température de 5 K et ont ensuite été corrigés de la diffusion due à l'environnement de l'échantillon (cellule, cryostat). Les spectres sont représentés sur la figure II-8. (Aucune bande de vibration n'a été observée entre 200 et 250 meV et cette partie des spectres n'est donc pas reportée). Les spectres des phases smectiques C_1 et C_2 sont similaires à celui de la

phase trempée C_0 . De même, le spectre de la phase cristalline C_4 est identique à celui de C_3 . Par conséquent, pour des raisons de clarté, ils ne sont pas représentés sur la figure II-8. La figure II-8d donne le spectre inélastique obtenu pour la benzylidène-aniline (BA).

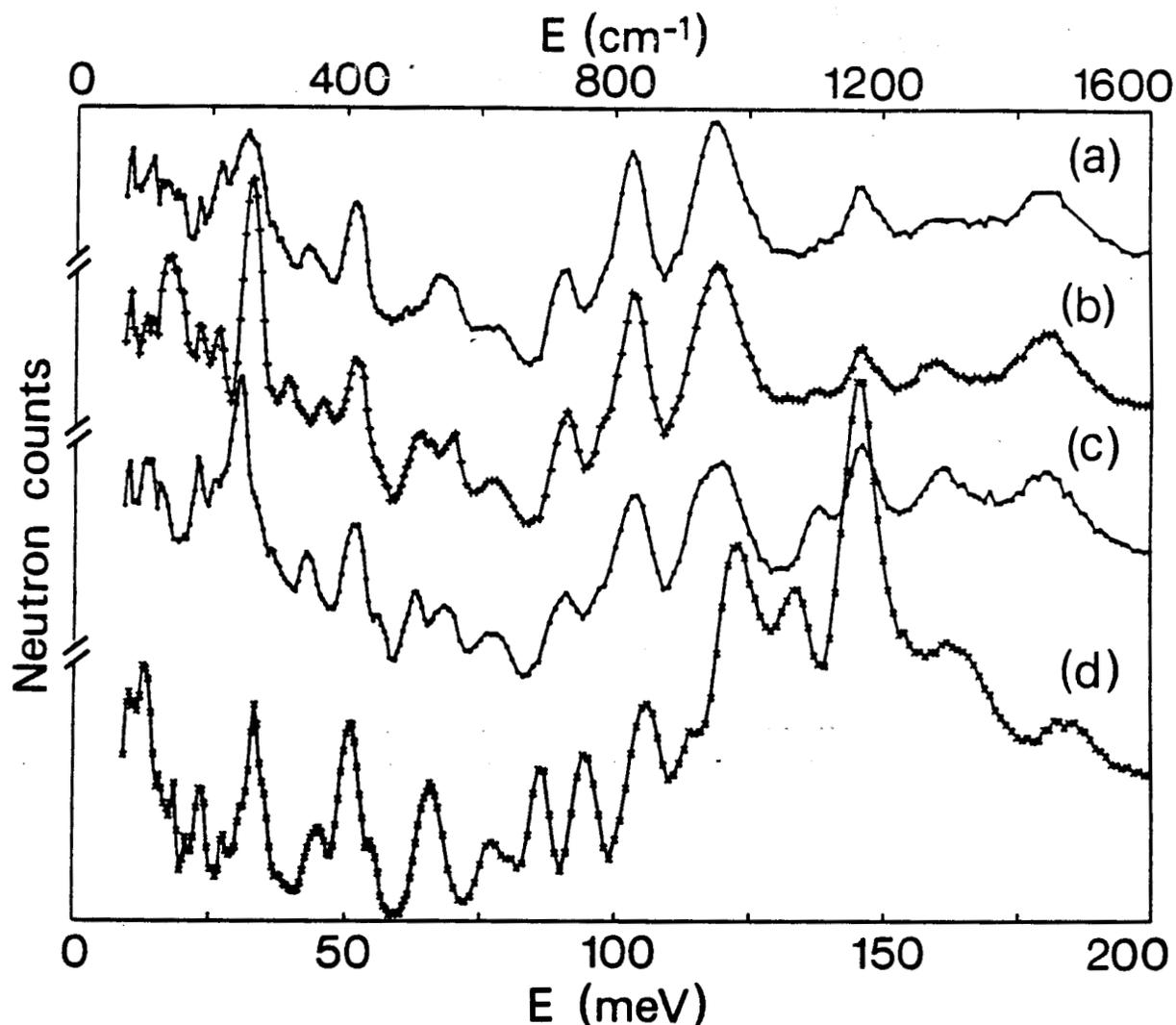


Fig. II-8: Diffusion inélastique mesurée à 5 K sur IN1BeF.
MBBA: C_0 , C_1 , C_2 (a) ; C_3 , C_4 (b) ; C_5 (c) et BA: (d)

Les densités d'états montrent de nombreuses modifications dans toute la gamme de fréquences. En particulier, les vibrations internes sont sensibles aux transitions de phases. Une étude complète nécessite une analyse en coordonnées normales mais aucun champ de forces n'a été proposé jusqu'à maintenant concernant MBBA [3, 4].

Nous limiterons notre analyse à quelques points particuliers à cause de la résolution qui ne permet pas de séparer toutes les raies. En

comparant les spectres de MBBA et de BA, on peut espérer distinguer les raies correspondant aux vibrations du cœur de la molécule de celles des chaînes latérales. En fait, le calcul de Vergoten [4] effectué sur BA montre de nombreux couplages intramoléculaires qui compliquent l'analyse.

Dans toutes les phases de MBBA, on observe une raie intense située à 260 cm^{-1} environ. Cette raie apparaît également dans le spectre de BA. Par conséquent, elle concerne les vibrations du cœur de la molécule de MBBA. Vergoten l'attribue à des torsions des noyaux benzéniques.

On note ensuite des changements importants au voisinage de 350 cm^{-1} . La raie à 345 cm^{-1} dans les spectres des phases C_0 , C_1 et C_2 (fig. a) et de la phase C_5 se "splitte" à 315 et 365 cm^{-1} dans les phases C_3 et C_4 (fig. b). Elles sont attribuées à des déformations des noyaux benzéniques [3,4]. Dans la même gamme de fréquences, on observe une bande à 360 cm^{-1} dans BA (fig. d).

La raie à 415 cm^{-1} est observée dans chaque spectre et est peu affectée par les transitions de phases. Elle est attribuée essentiellement à des déformations hors du plan des cycles benzéniques [3]. Elle ne concerne que les vibrations du cœur de la molécule de MBBA. Nous verrons que cette raie est fortement modifiée aux transitions de phases sur le spectre de diffusion Raman, ce qui suggère la possibilité de changements de conformation au niveau du cœur de la molécule.

Nous notons également un phénomène analogue pour la bande à 540 cm^{-1} dans les phases C_0 , C_1 et C_2 (fig. a) de MBBA et la phase solide de BA (fig. d) qui se "splitte" à 510 et 555 cm^{-1} dans les phases C_3 , C_4 et C_5 (fig. b et c).

Afin de préciser les changements observés, une étude a été effectuée par diffusion Raman.

REFERENCES

- 1 - A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL, G.H. WEISS et I.P. IPATOVA
Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation
Academic Press (1971) 2^{ème} édition, p. 130.
- 2 - R.O. POHL
dans Amorphous Solids. Low temperature Properties.
Ed. W.A PHILLIPS. Springer-Verlag (1981) p. 27-52.
- 3 - G. VERGOTEN et G. FLEURY
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 30 (1975) 213-222.
- 4 - G. VERGOTEN et G. FLEURY
J. of Molecular Structure, 30 (1976) 347-359.

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

Nous avons regardé comment s'effectuent les transitions de phases par diffusion Raman. Des changements sont observés aux transitions de phases, non seulement dans le spectre basse fréquence mais également dans le spectre correspondant aux vibrations intramoléculaires.

L'une des caractéristiques essentielles des spectres de basse fréquence est la diminution de la largeur des bandes et l'apparition de raies fines lorsqu'on décrit la séquence de phases $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$. Elle reflète l'apparition progressive de la cohérence des vibrations c'est-à-dire le degré d'ordre dans l'échantillon. On distingue les différentes étapes d'une mise en ordre de la structure.

L'analyse des spectres de vibrations internes indique des changements de conformation moléculaire à la fois au niveau du cœur de la molécule et de la chaîne butyl.

En particulier, l'étude de raies relatives aux vibrations du cœur de la molécule ($415, 980 \text{ cm}^{-1}$) conduit à la conclusion suivante: les transitions de phases $C_1 \rightarrow C_2$ et $C_3 \rightarrow C_4$ sont caractérisées par un changement de conformation de la partie centrale de la molécule. Les angles dièdres entre le plan azométhine et les noyaux benzylidène et aniline sont probablement modifiés à ces transitions de phases.

Les gammes de fréquences $715-735 \text{ cm}^{-1}$ et $780-800 \text{ cm}^{-1}$ permettent d'obtenir des informations sur la conformation de la chaîne butyl. A partir des travaux de Vergoten [6] et de Destradé [7,8], nous avons attribué les raies à 717 et 798 cm^{-1} à des vibrations de la conformation trans et les raies à 732 et 780 cm^{-1} à des vibrations de la conformation gauche. Dans les phases NLC, C_0 et C_1 , la chaîne peut prendre les deux conformations. Par contre, dans les phases C_2 , C_3 et C_6 , la chaîne butyl adopte préférentiellement la conformation trans comme cela est généralement le cas dans les phases solides. La formation des phases C_1 et C_2 en ordre smectique apparaît lié à l'organisation des chaînes butyl.

Dans la phase C_4 , les largeurs de raies plus importantes que dans la phase C_3 traduisent l'existence d'un désordre dynamique. De plus, l'intensité relative des raies correspondant aux vibrations des isomères trans et gauche conduit à des taux d'isomères dépendant fortement de la température.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, Vol. 188, pp. 75–89
Reprints available directly from the publisher
Photocopying permitted by license only
© 1990 Gordon and Breach Science Publishers S.A.
Printed in the United States of America

Motional and Relaxational Processes in Amorphous and Crystalline Phases of Methoxybenzylidene-butylaniline II. Raman Spectroscopy of MBBA in its Solid and Nematic Phases

P. DEROLLEZ

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (URA 801), Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, Present Address: Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex, France

and

M. BÉE

Laboratoire de Spectrométrie Physique (URA 08), Université Joseph Fourier, Grenoble I, BP 87, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France

and

L. ABELLO

Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du solide de Grenoble (URA D1213), ENSEEG, BP 75, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France

(Received April 3, 1990; in final form April 30, 1990)

Raman spectra for 4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline (MBBA) in its nematic liquid crystal phase and in all its solid phases were measured in the frequency range 5–1700 cm^{-1} . Clear modifications have been observed at the phase transitions, not only in the low frequency range, but also in the internal vibrational modes. Different stages of the structural order in the successive polymorphic modifications are evidenced. In addition, the changes which occur in the intramolecular part of the spectra reveal that phase transitions directly affect the butyl tail while others are related to conformational modifications of the core of the molecule.

INTRODUCTION

Methoxybenzylidene-butylaniline (MBBA, formula: $\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CH=N—C}_6\text{H}_4\text{—C}_4\text{H}_9$) after quenching from the room temperature nematic liquid crystal

(NLC) phase to the amorphous phase C_0 yields, by slow reheating, a succession of solid phases C_1 , C_2 , C_3 and C_4 obtained between $T_g = 205$ K and $T = 296$ K.¹ All four of these phases can be cooled to low temperature without other transition. The phases C_1 and C_2 are smectic bilayered.² Conversely, the phases C_3 and C_4 are crystalline. Another sequence of phase transitions is obtained by slow cooling of the nematic state which yields two crystalline phases C_6 and C_5 .

Recent neutron scattering experiments³ indicate that the densities of states in the phases C_0 and C_1 show a similar and structureless shape at the same low temperature of 100 K. On the other hand, the densities of states in the crystalline phases C_3 , C_4 and C_5 exhibit strong differences with marked structures which may originate from conformational changes of molecules. Moreover, in the low frequency range ($0-30$ cm^{-1}), the shape of the densities of states of the crystalline phases C_4 and C_5 can be approximately described by the usual Debye model. Conversely, the amorphous and smectic phases and the crystalline phase C_3 definitely exhibit a systematic deviation which is the stronger as we follow the sequence C_3 towards C_0 . At highest temperatures, a general softening of the densities of states is observed.

The neutron spectra show clearly a quasielastic broadening on a time scale $10^{-11}-10^{-12}$ s not only in the NLC phase but also in the crystalline phase C_6 . In both of these phases, the motions do not correspond to rotational motions of the molecule around its long axis. They are rather related to orientational fluctuations of parts of the molecule, in particular of the butyl chain. This idea is strengthened by the dependence of the Elastic Incoherent Structure Factor (EISF) as a function of temperature which excludes well-defined discrete equilibrium positions. Furthermore, there is evidence for a weak broadening of the spectra in both crystalline phases C_4 and C_5 which indicates the occurrence of other motions.

Many Raman studies have been already made.⁴⁻¹³ In the earliest, the existence of metastable phases was not known. Moreover, because the appearance and the survival of these metastable phases are directly dependent on the cooling rate, more recent spectra which were reported are likely to result from a mixing of several phases.

In the present study, the Raman spectra were systematically measured for all the phases. It is known that the intensity and the width of lines may directly depend on the molecular surroundings. Considering previous assignments, our purpose was to identify the lines which present the strongest modifications at the different phase transitions and to obtain information about the dynamics of the different parts of the molecule. This study is of great interest for the interpretation of our Incoherent Quasielastic Neutron Scattering (IQNS) experiments, especially for the motions of the end butyl chain for which characteristic modes are observed.

EXPERIMENTAL

Raman spectra were measured for all solid phases and the NLC state with a resolution of 2 cm^{-1} in the frequency range $5-250$ cm^{-1} and of 3 cm^{-1} in the range $250-1750$ cm^{-1} on a triple monochromator T800 Coderg spectrometer. The

514.5 nm line of an argon laser was used and the incident power at the sample was about 50 mW. The spectra were obtained using unpolarized light and were averaged over the data from several scans. Unsuccessful measurements were attempted in the spectral range 2400–3400 cm^{-1} because of an intense background. The sample was in a capillary tube of 2 mm diameter. The quenched phase C_0 was obtained by directly plunging into liquid nitrogen the sample originally in its nematic state. The different solid phases were produced by placing the sample in a nitrogen cryostat. From the quenched phase C_0 which was measured at 80 K, the phases C_1 , C_2 , C_3 and C_4 were successively obtained by reheating the sample at 210, 225, 255 and 275 K respectively. Then, each of these four phases was cooled and measurements were performed at 80 K. By slow cooling of the sample ($< 2\text{K}/\text{mn}$) from the NLC phase, the crystalline phases C_6 and C_5 were successively produced and measured at 260 K and 80 K respectively. The crystalline phase C_4 was also measured at 260 K for the propose of comparison with the crystalline phase C_6 at the same temperature.

LOW FREQUENCY SPECTRA

The low frequency spectra ($0\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) of MBBA are shown in Figure 1 for the different solid phases C_0 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 and C_5 at 80 K and for the NLC phase at

TABLE I

Low frequency vibrational modes for the solid and nematic phases of MBBA. The nematic liquid crystal (NLC) and crystalline C_6 phases were measured at room temperature and 260 K respectively; the other phases were measured at 80 K.

NLC	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
						7	
						10	
						17	
	22			15			21
		30		18			
			36	25	28	28	
				45	35	39	
					53	57	
					74		
					86	85	
	100	100		93			100
			106		109	107	
					114		
			120	125		120	
				133		139	135
					146		
			186	183		170	175
186						180	
	194	192			192		
	214	208			210		
					245	242	

TABLE II

Internal vibrational frequencies of the different phases of MBBA. The more intense lines are underlined; the weaker are in *italics*.

NLC	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
		<i>312</i>	<i>314</i>	314		<i>306</i> <i>314</i>	
<i>330</i>	<i>345</i>	<i>340</i> <i>362</i>	<i>345</i> <i>365</i>	<i>330</i> <i>362</i> <i>383</i>	<i>332</i> <i>342</i> <i>358</i>	338 <i>351</i> <i>365</i> <i>382</i>	338 <i>362</i>
414	418	418		<i>442</i>	<i>416</i> <i>446</i>	418 450	418 450
				<i>527</i>		<i>506</i>	
<i>550</i>	<i>554</i>	<i>563</i>			<i>532</i> <i>562</i> <i>602</i>	<i>559</i>	
<i>608</i>	<i>614</i>	<i>610</i>		<i>611</i>	<i>614</i>	<i>610</i>	
634	636	635	634	635	634	635	634
643	644	643	642	642	642	643	
724	720	720	718	718	717	717 <i>723</i>	718
	<i>734</i>	<i>734</i>		<i>738</i>	<i>732</i>		
<i>762</i>	<i>762</i>	<i>762</i>	<i>760</i>	<i>762</i>	<i>762</i>	<i>760</i>	<i>760</i>
<i>780</i>	<i>782</i>	<i>781</i>				<i>792</i>	<i>790</i>
798	800	798	798	797	798	802	798
824	<i>834</i>	832	<i>830</i>	<i>830</i>	<i>832</i> <i>842</i>	823 <i>839</i> <i>850</i>	823
					<i>878</i>		
890	890	888 905	884 905	880 904	888 908	888 902	886 900
940	945	<i>940</i>					
					<i>970</i>	<i>970</i>	
<u>978</u>	<u>982</u>	<u>982</u>	<i>979</i>	<i>978</i>	<u>980</u>	<i>984</i>	<i>980</i>
1016	1016	1016	1014	1014	1014	1014	1012

RAMAN SPECTROSCOPY OF MBBA

79

TABLE II (continued).

NLC	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
			1058	1052		1030 1055 1074 1094	
1106	1107	1107	1106	1105 1116	1106 1114	1108	1108
<u>1162</u>	<u>1164</u>	<u>1166</u>	<u>1164</u>	<u>1165</u>	<u>1159</u> <u>1172</u>	<u>1166</u>	<u>1169</u>
			1183	1184	1182		
<u>1192</u>	<u>1194</u>	<u>1194</u>	<u>1192</u>	<u>1192</u>	<u>1192</u>	<u>1192</u>	<u>1196</u>
1250	1252	1251	1249	1248	1248	1246 1255	1246 1254
		1273 1288	1272 1286	1272 1286	1272 1288	1287	1286
1302 1310	1304 1314	1304 1314	1302 1314	1300 1312	1302 1310 1328	1302	1304
			1360	1360	1360		
1368 1421	1368 1421	1370 1422	1370 1421	1370 1422	1370 1422 1436 1456	1367 1416 1444 1456	1370 1418 1444 1458
				1462	1466		
1502	1501	1499	1498	1498	1500	1495 1502	1504
<u>1573</u>	<u>1573</u>	<u>1572</u>	<u>1573</u>	<u>1573</u>	<u>1574</u>	<u>1575</u>	<u>1576</u>
				1580			
<u>1595</u>	<u>1595</u>	<u>1593</u>	<u>1594</u>	<u>1594</u>	<u>1594</u>	<u>1595</u>	<u>1596</u>
				1600		1606	
<u>1624</u>	<u>1624</u>	<u>1624</u>	<u>1624</u>	<u>1625</u> 1642 1678	<u>1624</u>	<u>1624</u>	<u>1624</u>

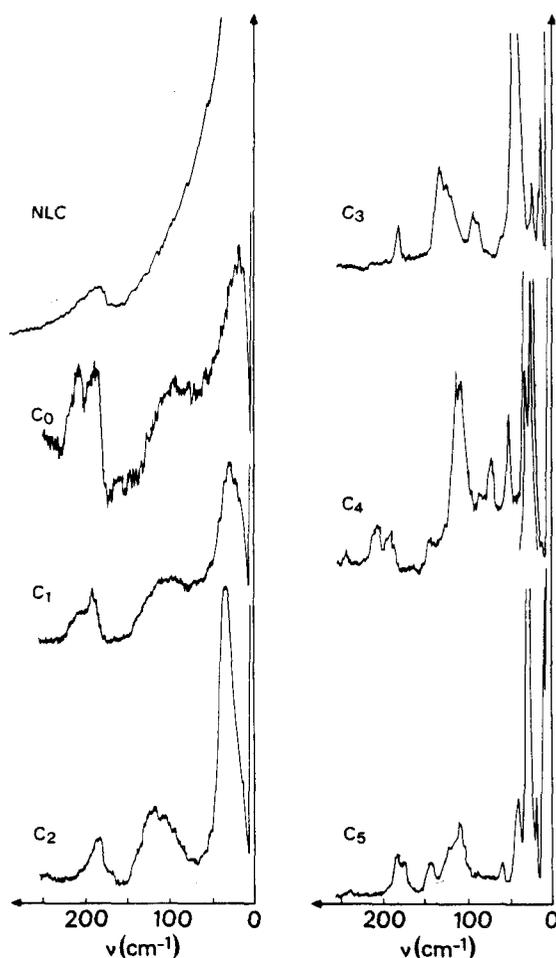


FIGURE 1 Low frequency Raman spectra for the different phases of MBBA. The NLC phase was measured at room temperature. The solid phases were measured at 80 K.

room temperature. In Figure 2, the phases C_4 and C_6 are compared at 260 K. In the NLC phase, the spectrum is structureless up to 186 cm^{-1} where the first line appears. This band exists also with various structures in all the solid phases and different assignments were put forward by several authors.^{4,5,12,13} Nevertheless, all of them agreed that this band is due to an internal mode. So, we are led to situate the limit of the external modes at about 160 cm^{-1} . The quenching of the NLC phase to the C_0 phase yields the appearance of a structure in the low frequency spectra (Figure 1). Two broad peaks clearly appear at 22 and 100 cm^{-1} . The general shape of the spectra in the range $5\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ remains similar when passing to the phases C_1 and C_2 . Nevertheless, the band at 22 cm^{-1} in C_0 is shifted to 30 cm^{-1} in C_1 and 36 cm^{-1} in C_2 . The band at 100 cm^{-1} which is observed in C_0 and C_1 is also shifted to 120 cm^{-1} in C_2 . Simultaneously, these bands become definitely

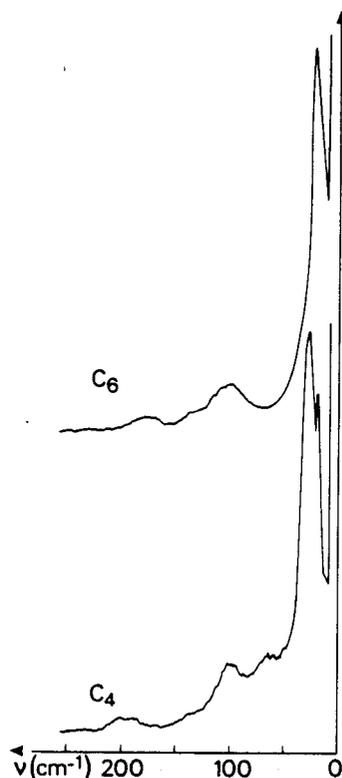


FIGURE 2 Low frequency Raman spectra for the phases C_6 and C_4 at the same temperature 260 K.

sharper. This is probably related to the degree of order in the sample. Indeed, recent studies have shown that the phases C_1 and C_2 could be smectic bilayered.² In the (frozen) nematic phase C_0 , there is no long range translational order. The smectic phases are a little more ordered by the existence of layers of molecules, but there is still a lack of translational order within these layers. Thus, the coherence lengths of the modes are much smaller than the optical wavelengths. The momentum selection rule is broken and all the modes can give contributions to the Raman spectrum.¹⁴ However, it appears that the shape of the low frequency spectra ($< 160 \text{ cm}^{-1}$) is not drastically changed, particularly at the $C_0 \rightarrow C_1$ transition and we are led to conclude that the local order is not strongly modified at this latter phase transition.

When passing from C_2 to C_3 , some analogies can still be found in the spectra. The line at 36 cm^{-1} in C_2 is shifted to 45 cm^{-1} in C_3 and the band at $106\text{--}120 \text{ cm}^{-1}$ is moved and separated in two lines at 125 and 133 cm^{-1} . Other well-defined lines also appear at 15 and 25 cm^{-1} . In addition, it will be seen later that apart from the frequency range $1150\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$, the spectra of the internal modes in C_2 and C_3 exhibit the same features which allows us to assume that the conformation of the core of the molecule is not changed at this phase transition.

Conversely, the transition $C_3 \rightarrow C_4$ shows definitely more important modifications among the external modes. Strong lines are observed at 28 and 35 cm^{-1} and less intense modes at 53, 74 and 86 cm^{-1} . The region 100–160 cm^{-1} is also modified and lines appear at 109, 114 and 146 cm^{-1} . Simultaneously, the spectrum of the internal modes is changed, which allows Dolganov *et al.*¹² to put forward the hypothesis that these effects are due to changes of molecular conformation.

In the spectrum of the phase C_5 , intense lines are noted at very low frequencies: 7, 10 and 17 cm^{-1} . A similarity with C_4 is the line at 139 cm^{-1} . From a Raman study of MBBA in the isotropic liquid, NLC and C_6 and C_5 crystalline phases, Vergoten *et al.*⁵ attempt to assign the low frequency lines and suggest that the lines in the range 100–120 cm^{-1} and 130–145 cm^{-1} are due to rotational motions of the molecules around their long axis and translational motions, respectively. On the other hand, from infra-red measurements on oriented nematic MBBA, Bulkin *et al.*¹⁵ point out that the band at 135 cm^{-1} is not due to a hindered translation along the long molecular axis, but do not exclude other hindered translation or rotation.

The metastable crystalline phase C_6 does not exist at low temperature. So, we report in Figure 2 the low frequency spectra of C_6 and the stable crystalline phase C_4 at 260 K. It is worth noting that at this temperature, the spectra of C_6 and C_4 are strongly smoothed. Nevertheless, the spectrum of C_6 is very similar to the envelope of the spectrum of C_5 and the lattice is probably conserved in both of these phases, the main change being the occurrence of dynamical disorder. Our neutron studies have effectively shown that these phases are dynamically disordered.³

INTERNAL MODE ANALYSIS

General features—The internal mode spectra are reported in Figure 3 and Figure 4. The spectra of the NLC and C_0 phases are similar (Figure 3). This result is not surprising because we may admit that the state of the NLC phase is frozen in the quenched phase C_0 . Changes appear at the phase transition $C_0 \rightarrow C_1$: the wide band at about 346 cm^{-1} in C_0 is clearly separated into two lines at 340 and 364 cm^{-1} , the band at 890 cm^{-1} in the NLC and C_0 phases is also split into two lines at 888 and 905 cm^{-1} . At the transition $C_1 \rightarrow C_2$, much stronger modifications are observed. In particular, the lines at 418 and 980 cm^{-1} and the less intense wide band at 832 cm^{-1} disappear. The frequency range 1260–1320 cm^{-1} is modified. The lines of C_2 remain in C_3 , but are more narrow. In the latter phase, the line at 315 cm^{-1} appears a little more intense, but the most significant changes are the appearance in C_3 of a new line at 1184 cm^{-1} and differences in the range 1260–1320 cm^{-1} . In the phase C_4 , the major modifications to be noted are as follows: the line at 980 cm^{-1} is visible again and the range 1150–1200 cm^{-1} is strongly modified. The spectra of the phases C_5 and C_6 exhibit practically the same features.

Spectral range 170–210 cm^{-1} —We have assigned the bands in the range 170–210 cm^{-1} to internal modes. However, their existence and their shape are strongly influenced by the changes of phases. The wide band at about 186 cm^{-1} in the NLC

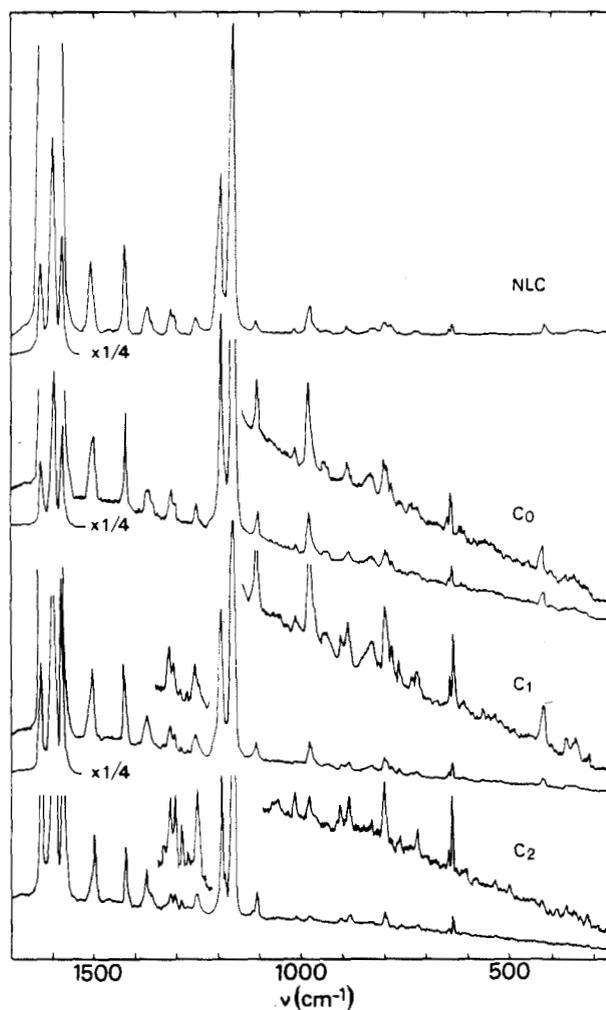


FIGURE 3a Raman spectra for the NLC, C_0 , C_1 and C_2 phases in the range $250\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. (NLC: room temperature, C_0 , C_1 and C_2 : 80 K).

phase is moved and gives two peaks of equal intensity at 194 and 214 cm^{-1} in the phase C_0 . By quenching the NLC phase into C_0 , the motions have been frozen, but we may assume that, from a structural aspect, the phase C_0 is essentially the same as the NLC phase. Thus, these two peaks should also exist in the NLC phase but are strongly broadened by the dynamical disorder. The line at 214 cm^{-1} is reduced in intensity in C_1 and it totally disappears in C_2 where a single line is observed at 186 cm^{-1} . In C_3 , its width becomes much more narrow at 183 cm^{-1} . On the other hand, two lines at 192 and 210 cm^{-1} appear again in C_4 . In a Raman study of the isotropic liquid, NLC and C_6 phases, Borer *et al.*⁴ indicate that these bands can probably be assigned to a torsional mode. For benzylidene-aniline (BA),

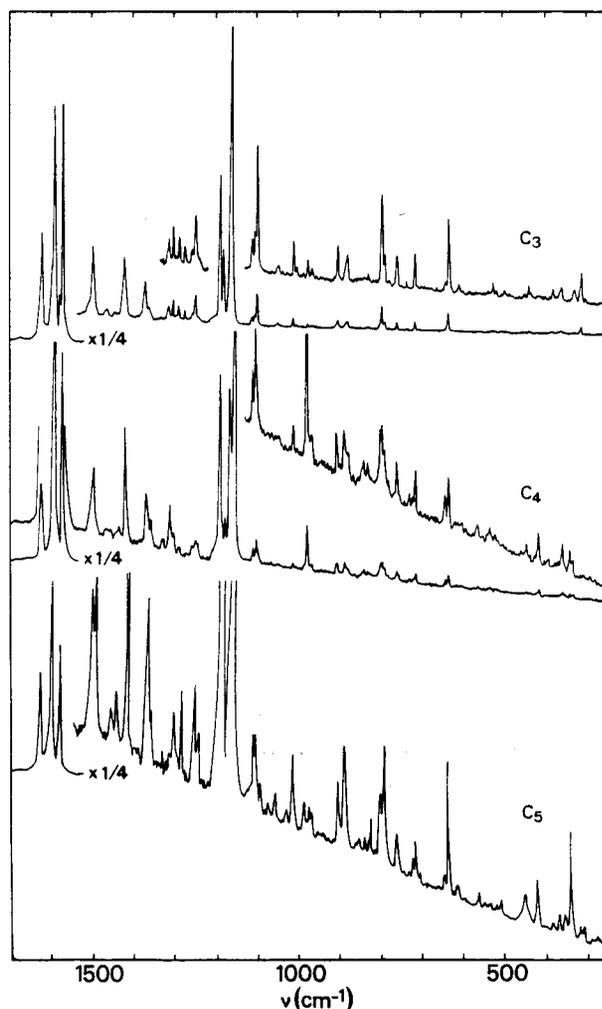


FIGURE 3b Raman spectra for the phases C_3 , C_4 and C_5 at 80 K.

Vergoten *et al.* predicted a mode at 179 cm^{-1} due to CCX deformations (X is the atom in the *para*-position on the aniline ring) and $\text{N}=\text{C}-\text{C}$ deformations which correspond to motions of the central part of the molecule.¹⁶ However, this band does not appear in the measured spectrum of BA, but was effectively observed in the isotropic liquid, NLC and C_6 phases of MBBA.^{5, 6} Mizuno *et al.*¹⁷ have measured the low frequency Raman spectra of three solid phases which they called annealed, metastable and stable phases. The annealed phase has no correspondence with any of our spectra; this probably results from a mixing of phases, but the metastable phase could correspond to C_5 and the stable to C_4 . These authors note that the bands in the range $170-200\text{ cm}^{-1}$ are very likely due to the internal twisting rotation of the benzene rings out of the $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ plane. We have no precise assignment

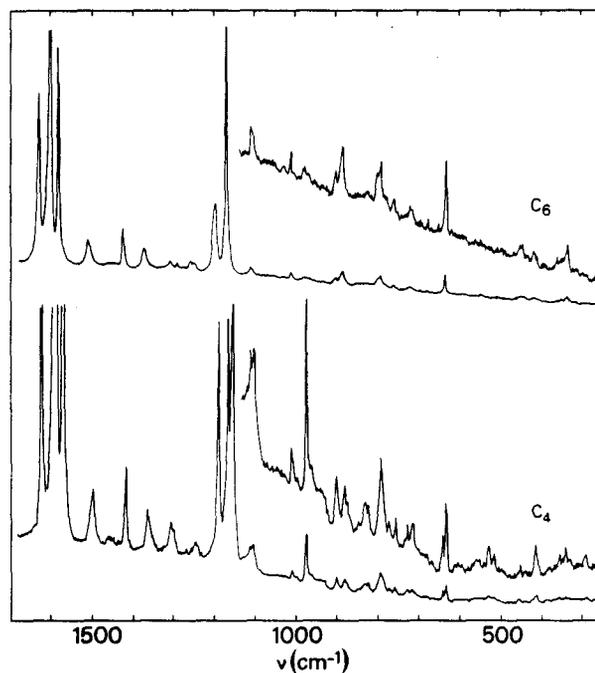


FIGURE 4 Raman spectra for the phases C_6 and C_4 at the same temperature, 260 K.

for these bands. However, it must be pointed out that these modes are particularly sensitive to the progressive disappearance of the disorder in the arrangement of the molecules when going from nematic to smectic and then crystalline phases C_0 to C_4 , particularly at the transitions $C_1 \rightarrow C_2$ and $C_3 \rightarrow C_4$. On the other hand, no significant change is observed at the phase transition $C_5 \rightarrow C_6$ where the study of the external modes has already evidenced only a small variation of the intermolecular forces.

Spectral range 300–500 cm^{-1} —Bands of very weak intensity appear in all the phases. Their structure generally changes when passing from one phase to another. The broad and structureless band which is observed in the NLC and C_0 phases in the region 300–370 cm^{-1} is more defined in C_1 . Two lines clearly appear at 340 and 362 cm^{-1} and a weak intensity line is observed at 312 cm^{-1} . At the phase transition $C_1 \rightarrow C_2$, the intensity of these lines is strongly reduced. In C_3 , the latter peak becomes more intense and lines are rearranged at 330, 362 and 383 cm^{-1} . Lines are noted at 332, 342 and 358 cm^{-1} in C_4 , at 306, 314, 338 (more intense), 351, 365 and 382 cm^{-1} in C_5 and at 338 cm^{-1} in C_6 . In the isotropic liquid, NLC and C_6 phases, Vergoten *et al.*⁶ effectively observed bands at 315 cm^{-1} and 340 cm^{-1} and assigned them to out-of-plane deformation of benzene rings and to the accordion mode of the butyl tail, respectively. However, by an analysis of n-alkylbenzene compounds, Yasuniwa *et al.*¹⁸ suggest that constraints from other molecules exist between the benzene ring and the butyl chain of the MBBA mol-

ecule. Thus, the accordion mode vibration in the end propyl chain should occur at about 310 cm^{-1} .

The line at about 415 cm^{-1} which exists in the NLC, C_0 and C_1 phases disappears in the phases C_2 and C_3 , but is again found in C_4 . This line also exists in the phases C_5 and C_6 but its intensity is much weaker. The modifications of the line which is assigned to out-of-plane deformations of benzene rings coupled with a ϕ -C wagging⁶ may originate from conformational changes of the molecule. Especially, the angle between the azomethine plane and the benzene rings should be modified at the phase transitions $C_1 \rightarrow C_2$ and $C_3 \rightarrow C_4$.

Spectral range $500\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ —Generally, several lines weakly appear in the region $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (except the peak at 635 cm^{-1} which is intense) but we especially turn our attention to the range $715\text{--}740\text{ cm}^{-1}$, where we expect to find evidence of the methylene rocking mode. Indeed, Snyder²⁰ points out that the calculated frequencies of the in-phase methylene rocking mode in n-paraffins are 723 cm^{-1} for the *trans* (*tt*) conformation and 734 cm^{-1} for the *gauche* (*tg*) conformations of n-pentane. The band at 724 cm^{-1} in the NLC phase is broadened by the dynamical disorder. In all the other phases, the line at 718 cm^{-1} may be assigned to the CH_2 rocking of the *trans*-conformation of the butyl tail. Moreover, it is noteworthy that a line at 734 cm^{-1} appears in C_0 and C_1 . This fact leads to the conclusion that *gauche*-conformations are effectively present, not only in the phases C_0 and C_1 , but also in the NLC phase, since the former phases result from the quenching of the latter. It must be pointed out that the line at 734 cm^{-1} totally disappears in C_2 and is practically invisible in C_3 . This fact suggests that all the butyl tails are in the *trans*-conformation. In C_4 , the relative intensity of the lines at 717 and 732 cm^{-1} is strongly dependent on the temperature (see Figure 3b: C_4 at 80 K and Figure 4: C_4 at 260 K) and this confirms the possibility of the existence of *trans*- and *gauche*-conformations of the butyl chains whose proportions are directly connected with the temperature.

Spectral range $750\text{--}850$ —In the NLC phase, we observe essentially four bands at 762 , 780 , 798 and 824 cm^{-1} (Figure 3). These lines are still present in C_0 , but the latter is shifted to 834 cm^{-1} . The transition $C_0 \rightarrow C_1$ does not modify the spectra apart from the line at 762 cm^{-1} which becomes more intense. The main modifications occur at the transition $C_1 \rightarrow C_2$, where the lines at 760 and particularly at 830 cm^{-1} are weakened and the line at 780 cm^{-1} totally disappears. All the lines of the phase C_2 are more narrow in C_3 . Conversely, the lines of C_4 are broadened with respect to C_3 at the same low temperature. The motion involved at 780 cm^{-1} may be the rocking vibration of the chain in its *gauche*-conformation, as is the case for n-paraffins.²⁰

Destrade *et al.*^{7,8} measured the Raman spectra of MBBA in the isotropic liquid and NLC phases and in three solid forms called A, B and C. A detailed comparison of their spectra with our own measurements shows that the form A probably corresponds to a mixing of the phases C_1 and C_2 , the form B to the phase C_4 and that the form C results from a mixing of phases C_6 and C_4 . Indeed, by neutron diffraction, Belushkin *et al.*¹⁹ effectively showed that a slow transformation $C_6 \rightarrow C_4$ can occur. From their study, Destrade *et al.* assign the line at 781 cm^{-1} to *gauche*-conformations of the butyl tail and the line at 798 cm^{-1} to the *trans*-conformation,

and show that both *gauche*- and *trans*-conformations of the butyl tail exist in the liquid and NLC phases and that the *gauche*-configurations disappear in the form C.⁸ They also point out the existence of *trans*- and *gauche*-isomers in the form A. Conversely, in the forms B and C, the butyl tails have the *trans*-conformation.⁷

Due to the presence of the lines at 780 and 798 cm^{-1} in our spectra of the NLC, C₀ and C₁, we may conclude that both *trans*- and *gauche*-conformations of the butyl tail exist in these phases. On the other hand, the lack of the line at 780 cm^{-1} in the phases C₂, C₃, C₅ and C₆ corresponds to the total disappearance of the *gauche*-conformations as is generally observed in solid phases. The formation of the phases C₁ and C₂ in smectic layers is connected with the organization of the tail of the molecules. In C₄, the line at 780 cm^{-1} is not visible at 80 K, but appears at 260 K, which leads us to assume that *gauche*-conformations probably exist in proportions strongly dependent on the temperature.

Spectral range 850–1000 cm^{-1} —Interesting features are to be noted in this region. In the NLC and C₀ phases, three lines are observed at about 890, 940 and 980 cm^{-1} . At the transition C₀→C₁, two significant modifications occur. A new line appears at 905 cm^{-1} and the intensity of the line at 940 cm^{-1} is much weakened. The line at 905 cm^{-1} is also observed in the other phases; conversely the line at 940 cm^{-1} totally disappears. The latter line appears in the same phases as the line at 780 cm^{-1} , and therefore may be assigned to vibrations of the butyl tail in *gauche*-conformations. Conversely, the line at 905 cm^{-1} is probably related to the existence of *trans*-conformations. The intense peak at 980 cm^{-1} , which is assigned to out-of-plane deformations of benzene rings and a CH_{central} wagging,⁶ practically disappears at the transition C₁→C₂, but is found again intensely in C₄. The intensity of this line is weak in the crystalline phases C₆ and C₅. The appearance of the lines at 980 and 415 cm^{-1} in the different phases clearly exhibits an analogous behaviour. Since both these lines deal only with modes of the core of the molecule, we are led to conclude that the conformation of the core changes at the transitions C₁→C₂ and C₃→C₄.

Spectral range 1100–1250 cm^{-1} —Two intense lines which are assigned to CCH deformations of benzene rings^{6,16} are observed at about 1165 and 1192 cm^{-1} in the NLC, C₀, C₁ phases (Figure 5). They become more and more narrow when passing from the smectic phases C₁ to C₂ and then to the crystalline phase C₃ which indicates the progressive appearance of a structural ordering of the molecules. In addition, a new peak clearly appears at 1184 cm^{-1} in C₃. At the transition C₃→C₄, the line at 1165 cm^{-1} is split into two lines at 1159 and 1172 cm^{-1} . The changes may originate from the dihedral angles between the azomethine plane and the aniline and benzylidene rings and suggest that two conformations of the core of the molecule are mixed in the phase C₄ as was proposed by Mizuno *et al.*¹⁷ The relative intensity of both of the latter lines are strongly dependent on temperature. We may thus propose that the proportion of each conformation is very sensitive to temperature.

Spectral range 1240–1330 cm^{-1} —The relative intensities are particularly changed in the phase C₂ and to a larger extent in the phase C₃ with respect to the other phases. In this region, we expect to see the CH₂ wagging-twisting modes, but a

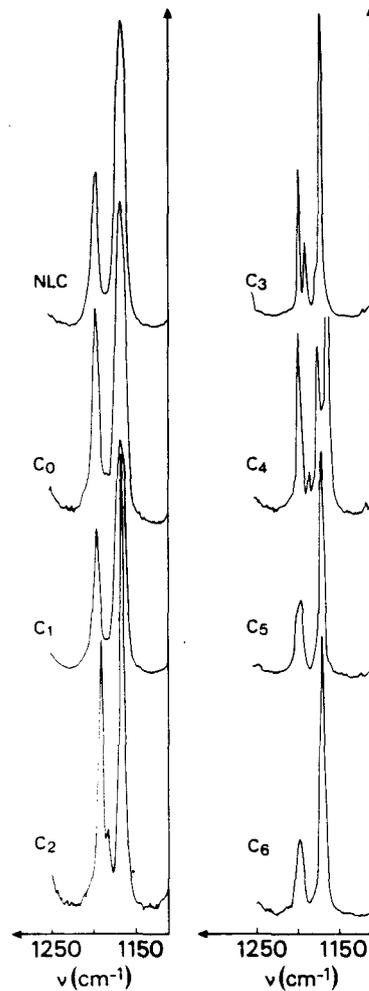


FIGURE 5 Raman spectra for the different phases of MBBA in the spectral range 1120–1250 cm^{-1} .

detailed analysis appears difficult because of the existence of vibrational modes due to the core of the molecule.

CONCLUSION

From this study, we have essentially the following picture: when the sample is quenched from the NLC phase, the disorder of both the centre of mass of the molecule and the conformation of the molecule are frozen. When the sample is heated the succession of phase transitions results from two competing processes: first, the centres of mass of the molecules tend to arrange themselves in compact

order so that the succession of polymorphic modifications deals with different stages of the structural order. Second, the butyl tails exhibit a more and more important dynamical disorder in proportion as the temperature increases.

References

1. L. Rosta, N. Kroo, V. K. Dolganov, P. Pacher, V. G. Simkin, G. Y. Torok and G. Pepy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **144**, 297 (1987).
2. G. Pepy, R. Fouret, M. More and L. Rosta, *Physica Scripta*, **39**, 485 (1989).
3. P. Derollez, M. Bée, C. Gors, R. Fouret and A. J. Dianoux, *J. de Chimie Physique*, **86**, 2001 (1989).
4. W. J. Borer, S. S. Mitra and C. W. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 379 (1971).
5. G. Vergoten in *Advances in Raman Spectroscopy* (ed. J. P. Mathieu), Vol. 1, p. 219 (1972).
6. G. Vergoten and G. Fleury, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**, 213 (1975).
7. C. Destrade and H. Gasparoux, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **36**, L-105 (1975).
8. C. Destrade, F. Guillon and H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36**, 115 (1976).
9. J. Le Brumant, M. Jaffrain et A. T. Nguyen, *J. Phys. (Paris)*, **40**, C3-193 (1979).
10. M. Yasuniwa, S. Taki and T. Takemura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 111 (1980).
11. P. Arendt, H. D. Koswig, P. Reich and W. Pilz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **75**, 295 (1981).
12. V. K. Dolganov, M. Gal, N. Kroo, L. Rosta and E. F. Sheka, *J. Mol. Str.*, **114**, 325 (1984).
13. M. Gal, V. K. Dolganov, N. Kroo, L. Rosta and E. F. Sheka, *Sov. Phys. Solid State*, **27**, 1852 (1985).
14. R. Shuker and R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 222 (1970).
15. B. J. Bulkin and W. B. Lok, *J. Phys. Chem.*, **77**, 326 (1973).
16. G. Vergoten and G. Fleury, *J. Mol. Str.*, **30**, 347 (1976).
17. M. Mizuno, T. Shinoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **69**, 103 (1981).
18. M. Yasuniwa, S. Taki and T. Takemura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 111 (1980).
19. A. V. Belushkin, V. K. Dolganov, I. Natkaniec, V. G. Simkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **150B**, 187 (1987).
20. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).

2ème partie

le cyanoadamantane

PRESENTATION DU CYANOADAMANTANE.

A la température ambiante, le cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$ (CN-ADM) présente une phase à désordre d'orientation moléculaire. Il cristallise dans un réseau cubique cfc et sa maille cristalline, de paramètre $a = 9,81 \text{ \AA}$ à $T = 295 \text{ K}$ contient 4 molécules (groupe d'espace $Fm3m$) [1, 2].

L'étude du désordre dynamique en IQNS [3], RMN [4] et relaxation diélectrique [5] a montré qu'il existe simultanément, dans la phase plastique, deux types de mouvements fig. (II-9):

- Les dipôles moléculaires peuvent prendre 6 orientations le long des axes d'ordre 4 de la maille; le temps de relaxation associé à ce basculement est très long: $\tau = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ à la température ambiante [6]. Ce mouvement de réorientation doit être gêné par un encombrement stérique important qui favorise l'alignement des dipôles suivant les directions $\langle 100 \rangle$. Certaines configurations moléculaires sont empêchées à cause d'interactions très fortes entre les molécules premières et secondes voisines [7].

- Le second mouvement est une rotation de la molécule autour de son axe de symétrie d'ordre 3. Ce mouvement de rotation uniaxiale, beaucoup plus libre, a été décrite par des sauts de 30° sur douze positions et conduit à un temps de relaxation $\tau = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ à $T = 300 \text{ K}$ [3].

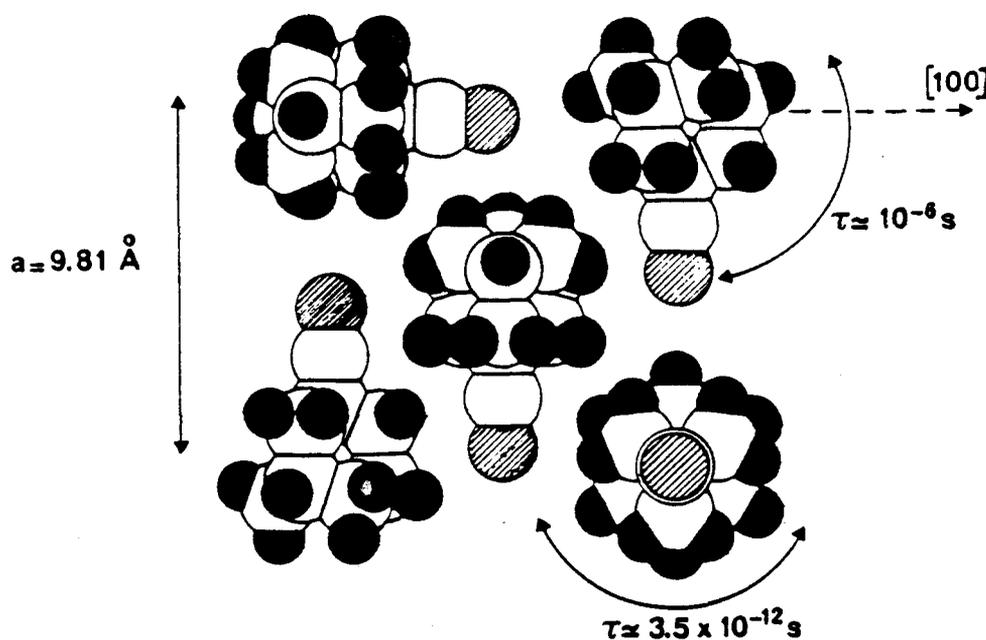


Fig. II-9: Exemple de configuration instantanée de molécules dans le plan (100) en phase plastique [2].

La phase ordonnée basse température ($T < 283$ K) est monoclinique (groupe d'espace $C2/m$) [8]. Cette phase stable basse température est décrite par des plans parallèles constitués de dipôles dans un ordre antiferroélectrique le long des axes $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique initiale. Des études en RMN ont montré que la rotation uniaxiale existe toujours, bien que fortement ralentie.

Par trempe de la phase plastique, on empêche la transition vers la phase monoclinique. La diffraction des rayons X montre que la phase trempée conserve la structure de la phase plastique et que, par conséquent, le désordre moléculaire subsiste [9,10]. Dans ces conditions, on obtient un verre d'orientation (ou cristal vitreux). Il constitue un système particulièrement intéressant car il conserve un ordre de position des molécules dans un réseau tridimensionnel. Le cyanoadamantane présente les caractéristiques thermodynamiques d'un verre conventionnel. En particulier, on observe un saut de chaleur spécifique à $T_g = 170$ K [8]. Des mesures de relaxation diélectriques [11, 12] montrent que le basculement dipolaire est gelé dans l'état vitreux. Par contre, la rotation uniaxiale est observée en IQNS [13] et en RMN [8]. Ce mouvement apparaît largement distribué sur la gamme de temps 10^{-9} - 10^{-11} s [13].

Physica B 160 (1989) 165–169
North-Holland, Amsterdam

LOW FREQUENCY VIBRATIONAL MODES IN THE GLASSY STATE OF 1-CYANOADAMANTANE: THE DENSITY OF STATES FROM INCOHERENT NEUTRON SCATTERING

M. BÉE^a, P. DEROLLEZ^{b1}, P. GASNIER^b and R. FOURET^b

^aLaboratoire de Spectrométrie Physique (UA 08), Université Joseph Fourier, Grenoble, I, B.P. 87, 38042 St. Martin d'Hères Cedex, France

^bLaboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (UA 801), Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 15 May 1989

From inelastic neutron scattering the density of vibrational states of 1-cyanoadamantane has been measured both in its low-temperature monoclinic phase and its glassy phase. A strong increase in the low-frequency part of the spectrum in the glassy state with respect to the ordered state is shown. While in the monoclinic state, the power dependence as a function of the energy exchange agrees with the usual Debye law, in the glassy state a noticeable deviation appears.

1. Introduction

At low temperature, specific low-frequency excitations are known to dominate the properties of amorphous solids. Their exact nature is still an unsolved problem in solid state physics. Such unusual glass features were clearly seen in vitreous silica [1, 2], where, in addition to the sound waves, a strong contribution from other vibrational modes was revealed in the frequency region above 150 GHz. These modes were interpreted as coupled rotations of SiO₄ tetrahedra, and the density of states could be determined. Recently [3, 4], the density of vibrational states was obtained from inelastic neutron scattering for both crystalline and amorphous samples of epoxy resins. In the crystalline state an ω^2 dependence of the density of states $G(\omega)$ was found whilst in the amorphous phase a breakdown from the ω^2 dependence at small energy transfer to a higher power of α was shown. An interpretation was proposed in terms of localized vibrational modes (fractons). The specific heat

deduced from these densities of states is in agreement with experimental data.

Adachi et al. [5] demonstrated the existence of a new type of glasses. With some molecular compounds which exhibit an orientationally disordered phase, it is possible, by very fast cooling, to avoid the normal transition into the ordered low-temperature phase. Thus the specimen passes into a glassy state. This type of transition is observed with 1-cyanoadamantane C₁₀H₁₅CN. The molecule is shown schematically in fig. 1. By rapid quenching, instead of undergoing a transition at $T = 280$ K into its ordered monoclinic phase, the disordered system is supercooled and goes into a glassy-crystal state [6–8]. When reheating the sample a glass transition is observed at $T_g = 170$ K. The actual crystal nature is confirmed by X-ray diffraction experiments. Several techniques (NMR, dielectric relaxation and incoherent quasielastic neutron scattering (IQNS), etc.) evidenced the simultaneous occurrence in the plastic phase of two types of motions [9–11]. The former motion is related to reorientations of the molecule threefold axis amongst $\langle 100 \rangle$ lattice directions. It is strongly hindered by the first and even

¹ Present address: Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex, France.

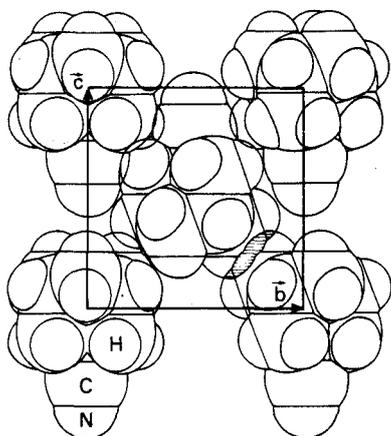


Fig. 1. Possible equilibrium configuration of the molecules of cyanoadamantane in the cell.

second neighbouring molecules. The second motion is more free and consists of a rotation of the molecule about its threefold symmetry axis. In the glassy state, the axis-tumbling is frozen [7]. But the uniaxial rotation still continues to be observed [8]. A recent IQNS experiment proved that the related correlation times appear widely distributed over the 10^{-10} s time-scale [12]. The interpretation was based on the progressive occurrence, when the temperature decreases, of clusters with local arrangements of the molecules as evidenced by X-ray [13] and coherent neutron scattering [14].

In order to get more information about the glassy phase of 1-cyanoadamantane, it seemed worth to carry out inelastic neutron scattering experiments at low temperature. A comparison of the densities of states obtained in the ordered monoclinic phase and in the glassy phase appeared very interesting, especially in the low-energy part of the spectra (<10 meV) which corresponds to interactions of the neutrons with acoustical phonons in the sample.

2. Experimental

Measurements were taken at the Institut Laue-Langevin, Grenoble, on the time-of-flight spectrometer IN6. The associated wavelength of the incident neutrons was 5.1 Å. The sample was in

a disk-shaped aluminium container, 50 mm in diameter of 0.3 mm in thickness (corresponding to 400 mg) in order to limit multiple scattering. The required temperatures were obtained by placing the sample inside a helium cryostat. The stability of the temperature was better than 0.1 K. Quenching of cyanoadamantane was obtained by immersion in liquid nitrogen at the bottom of the cryostat.

The glassy phase was identified by the examination of the diffraction pattern provided by the variations of the purely elastic intensity as a function of the scattering angle. Cyanoadamantane was studied at $T = 20, 50$ and 100 K both in the glassy and monoclinic phases. Moreover, another series of experiments was performed at $T = 20$ and 50 K in the glassy phase, after annealing of the sample for four hours at $T = 169$ K. Spectra were recorded at 42 angles simultaneously over the angular range 10° – 114° and then added together into 10 groups of spectra in order to improve the statistics.

Corrections were made for instrumental background by measuring the scattering from the empty can and the cryostat walls. Vanadium was used as standard, allowing the determination of the instrument resolution and of the relative efficiencies of the counters. The spectra were analysed using standard computer programs. The phonon frequency distribution function $P(\alpha, \beta)$ was evaluated:

$$P(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh\left(\frac{\beta}{2}\right) \frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha}, \quad (1)$$

where $\alpha = \hbar Q^2/2mk_B T$, $\beta = \hbar\omega/k_B T$. Q is the momentum transfer, m the mass of the molecule, k_B Boltzmann's constant, $\hbar = h/2\pi$ (h being Planck's constant), ω the frequency change and T the temperature. $S(\alpha, \beta)$ is the incoherent scattering law. The extrapolation at $Q = 0$ of $P(\alpha, \beta)$ yields the phonon density of states,

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} P(\alpha, \beta) = G(\omega). \quad (2)$$

In the Debye-theory, i.e., in the limit of long wavelengths, the sample behaves like a quasi-continuum and we expect

$$G(\omega) = 3 \omega^2 / \omega_D^3, \quad (3)$$

ω_D being the Debye limit frequency.

3. Data analysis

Figure 2 shows phonon spectra at $T = 100$ K for the monoclinic and glassy phases of 1-cyanoadamantane. Although the spectra become progressively less defined with increasing energy, because of the diminishing thermal population of phonons ($1 \text{ meV} = 11.6 \text{ K}$) and also because of the poor instrument resolution at high-energy transfers due to loss of time-focussing, distinct structure is evident up to 24 meV (193 cm^{-1}). In the monoclinic phase, distinct peaks are seen as follows: $33, 52, 66, 85$ and 155 cm^{-1} corresponding to the peaks observed in Raman scattering [15, 16]. Additional peaks were also pointed out at higher energy transfer (307 and 424 cm^{-1} , respectively). The spectrum in the glassy phase is drastically changed. The peaks disappear and a broad band is observed at low-frequency, with a maximum in the range 6 meV corresponding to the density of states of the librational modes revealed by coherent neutron scattering [14] (see fig. 3).

Figure 4 shows data taken at $T = 50$ K and $T = 100$ K in the glassy phase, in the energy range below 6 meV . Except for the low energy transfers, no noticeable difference can be ob-

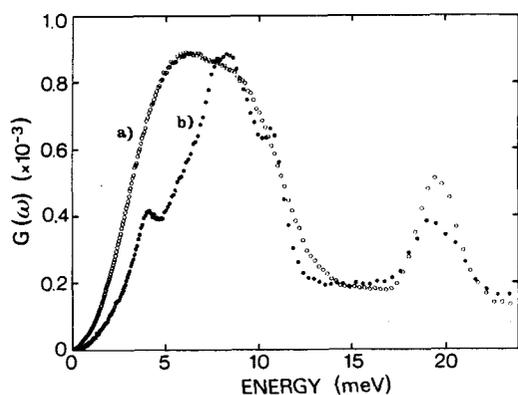


Fig. 2. Densities of phonon states in (a) the glassy, and (b) monoclinic phase at 100 K .

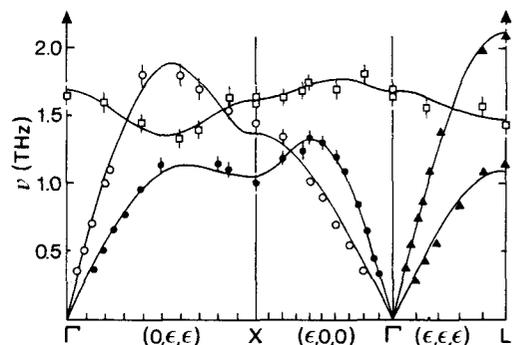


Fig. 3. Dispersion curves of deuterated cyanoadamantane from coherent neutron scattering [14].

served. This is a clear indication that the data treatment effectively yielded to the density of states.

From direct comparison of the spectra recorded in the two phases, there is no doubt that the phonon density of states is increasing between 0 and 6 meV in the glassy state with respect to the ordered phase. As far as we are concerned with the effects of the annealing of the sample, no difference was observed in the density of states before and after having kept the sample for four hours at $T = 169 \text{ K}$. This is at variance with what was expected from the X-ray scattering study: diffuse X-ray scattering [13] showed an evolution of the intensity as a function of time. This was interpreted by an increase of the size of tetragonal domains. It should be pointed out that Raman scattering study [15] did

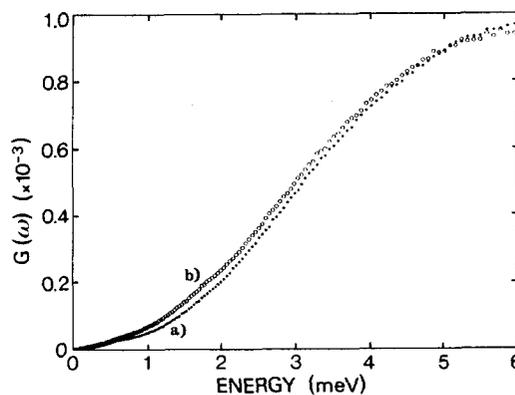


Fig. 4. Densities of phonon states in the low frequency range for the glassy state at (a) $T = 50 \text{ K}$, and (b) $T = 100 \text{ K}$.

not show significant modification resulting from annealing.

Figure 5 is a log-log plot of $G(\omega)$ versus $\hbar\omega$ for the monoclinic and the glassy phases. Clearly, for both phases, $G(\omega)$ varies quite accurately as ω^α up to about 3 meV, but the exponent α varies with temperature, ranging from 1.97 at $T = 50$ K to about 1.43 at $T = 169$ K, just below the glass transition. In the monoclinic phase, the exponent is practically equal to 2.

We have no precise interpretation for such anomalous behaviour of the low-frequency part of the density of states. However, the motion about the molecular axis which subsists in the glassy phase [7] is likely to play an important role in these effects. A previous IQNS study [12] evidenced the existence of a broad distribution of the correlation times associated to the motions still occurring in the glassy state. Even if most of them is comprised below the resolution in time of the instrument, a small part is sufficiently fast to give rise to quasielastic scattering. It must be pointed out that the data corrections subtract from the spectra the elastic peak but leave the quasielastic contribution of the fastest motions. Such a contribution is not taken into account in the Debye theory of the density of states. The

multiplication by ω^2 according to (1) of a term with approximate Lorentzian shape artificially produces a broad peak centered at $\hbar\omega \neq 0$. So, deviation from the ω^2 law may occur on the low frequency side in the log-log plot. The slope of the log-log plot tends asymptotically to $\alpha = 2$ in the 4 meV range where we are no more concerned with diffusive reorientational motions. It is worth pointing out that this effect increases with temperature because the correlation time associated to this molecular reorientation becomes faster so that a larger part of the quasielastic scattering goes out the elastic peak. For instance at 50 K, the slope of the log-log plot in the glassy state is nearly 2. Conversely, in the monoclinic phase, it is known from NMR study [7] that all motions are far too slow to be observable on the time scale. There is no distribution of the correlation time because of the well ordered nature of this crystalline state where the surrounding is the same for all the molecules. A similar effect was recently pointed out by Buchenau et al. [17] in the case of vitreous silica: a model of coupled rotational motion of five tetrahedra in an asymmetric double-minimum potential predicts an increase in magnitude of the quasielastic scattering with increasing temperature in agreement with experiment, as a result of the asymmetry of the two-level system.

Another interpretation is to assume local relaxation which would involve only a fraction of the molecules. This relative part would increase with temperature. This interpretation is basically of the same nature as those proposed above based on the distribution correlation time. Clearly a precise comparative analysis of the effects of steric hindrance in the glassy state and in the crystalline state is required. Simultaneously, the exact role of the tetragonal domains needs to be elucidated.

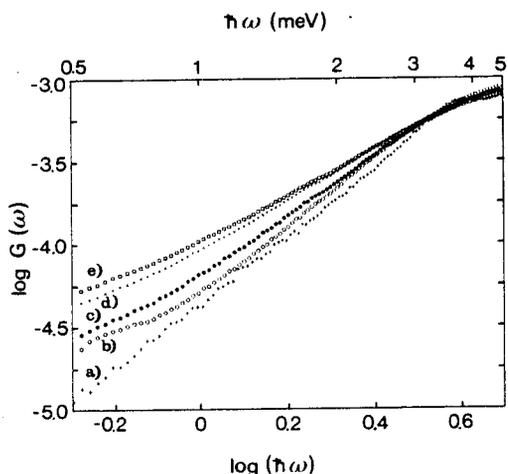


Fig. 5. Log-log plot of $G(\omega)$ for different temperatures; a) monoclinic phase at 100 K, b) glassy state at 50 K, c) glassy state at 100 K, d) glassy state at 140 K, e) glassy state at 169 K.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge A.J. Dianoux and Y. Blanc for their technical assistance and fruitful advices during the experiments.

References

- [1] U. Buchenau, N. Nucker and A.J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 24, 2316.
- [2] A.J. Dianoux, U. Buchenau, M. Prager and N. Nucker, *Physica B* 138 (1986) 264.
- [3] H.M. Rosenberg, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 7, 704.
- [4] A.J. Dianoux, J.N. Page and H.M. Rosenberg, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 9, 886.
- [5] K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 1073.
- [6] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre and M. Descamps, *J. Phys. C* 16 (1983) L265.
- [7] J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bée and L. Jorat, *Mol. Phys.* 52 (1984) 161.
- [8] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J.P. Cavrot and M. Muller, *J. Phys. C* 17 (1984) 4213.
- [9] J.P. Amoureux, M. Castelain, M. Bée, B. Arnaud and M.L. Schouteenten, *Mol. Phys.* 42 (1981) 1, 119.
- [10] J.P. Amoureux, M. Castelain, M.D. Benadda, M. Bée and J.L. Sauvajol, *J. de Phys.* 44 (1983) 513.
- [11] M. Bée, J.P. Amoureux and A.J. Dianoux, *Mol. Phys.* 41 (1980) 2, 325.
- [12] M. Bée, M. Foulon, J.P. Amoureux, C. Caucheteux and C. Poinsignon, *J. Phys. C* 20 (1987) 337.
- [13] M. Descamps, G. Odou and C. Caucheteux, *J. de Phys. Lett.* 46 (1985) L-261.
- [14] J. Lefebvre, J.P. Rolland, J.L. Sauvajol and B. Hennion, *J. Phys. C* 18 (1985) 241.
- [15] J.P. Rolland and J.L. Sauvajol, *J. Phys. C* 19 (1986) 3475.
- [16] Y. Guinet, Ph.D. Thesis, Lille (1986).
- [17] U. Buchenau, H.M. Zhou, N. Nucker, K.S. Gilroy and W.A. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1318.

Une expérience complémentaire a été effectuée sur le spectromètre MIBEMOL (LLB-Saclay). En utilisant une longueur d'onde incidente $\lambda = 10 \text{ \AA}$, la résolution de l'instrument est de 25 \mu eV et permet d'atteindre des transferts d'énergie de 100 \mu eV sans être gêné dans nos mesures par le pic élastique. Après avoir vérifié que les distributions en fréquence sont indépendantes de l'angle de diffusion, les spectres ont été sommés pour améliorer la statistique. Les densités d'états obtenus dans la phase vitreuse et dans la phase monoclinique à la même température $T = 100 \text{ K}$ sont représentées sur la figure II-10. L'allure générale des spectres est en bon accord avec les distributions de fréquences obtenues sur IN6.

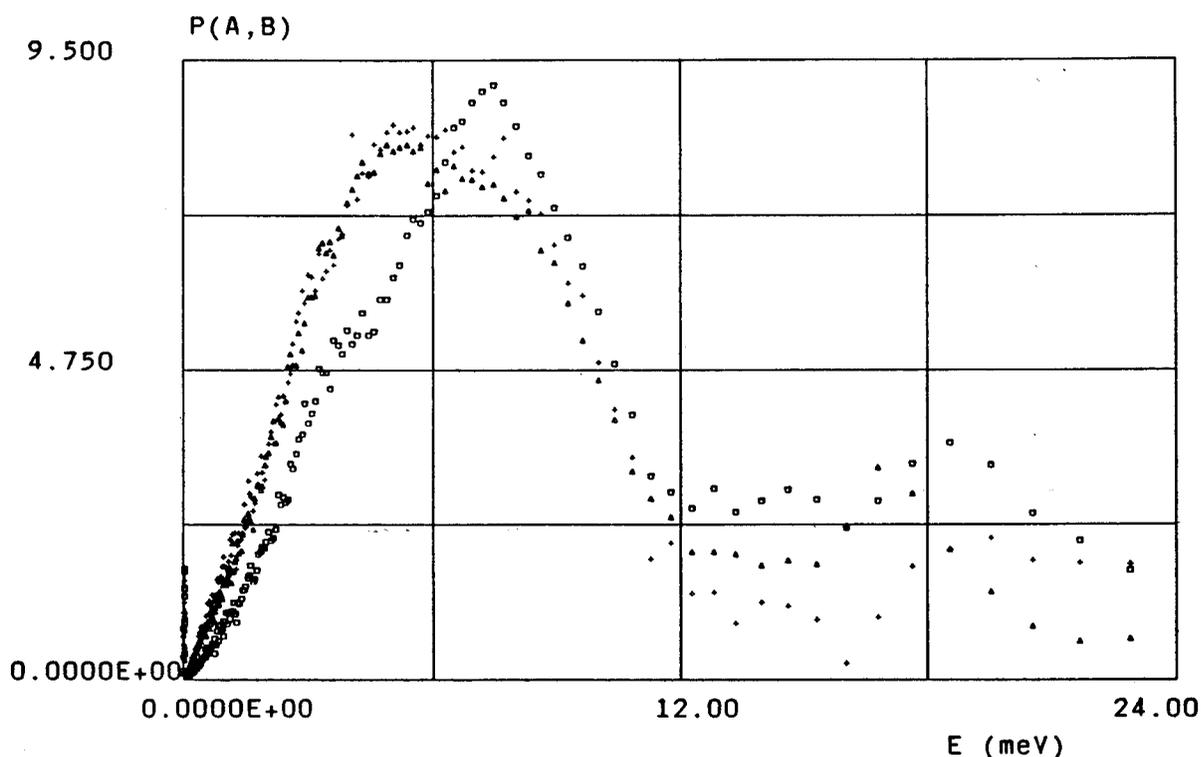


Fig. II-10: Distribution des fréquences dans la phase vitreuse à 110 K (+), 150 K (Δ) et dans la phase monoclinique à 200 K (\square).

La partie basse fréquence de la densité d'états dans la phase vitreuse est représentée sur la figure II-11 en échelle logarithmique. Afin de permettre des comparaisons, les courbes analogues obtenues sur IN6 sont reportées sur la figure II-12. Aux fréquences inférieures à 1 meV, les pentes obtenues lors des 2 expériences sont identiques. La densité d'états varie en ω^α avec $\alpha = 1,13$ à $T = 100 \text{ K}$. Par contre, les courbes d'IN6 montrent clairement un changement de pente vers 1 meV qui traduit l'existence d'une intensité supplémentaire entre 1 meV et 4 meV.

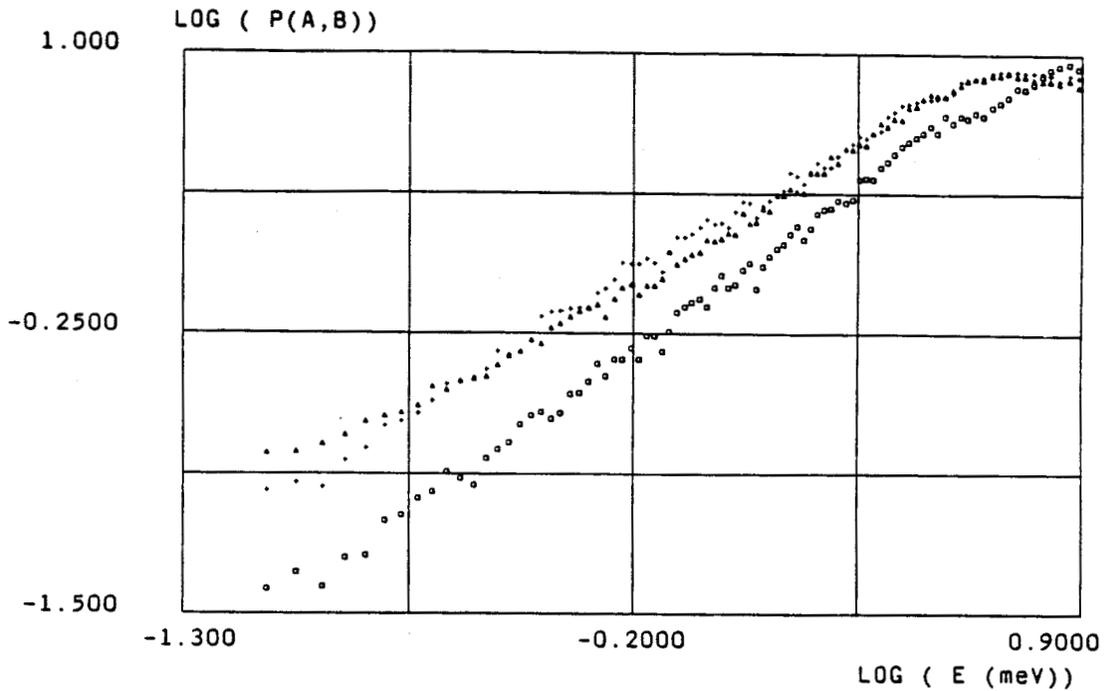


Fig. II-11: Variation de la distribution de fréquences (MIBEMOL). Phase vitreuse à 100 K (+), 150 K (Δ). Phase monoclinique à 200 K (\square).

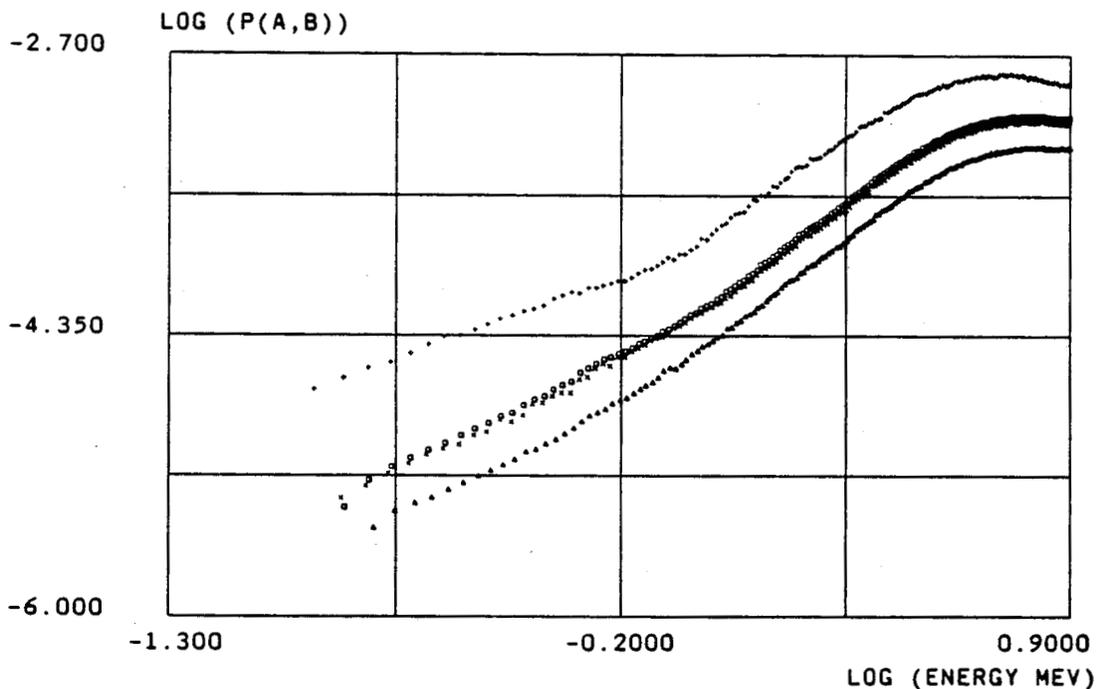


Fig. II-12: Variation de la distribution de fréquences (IN6) dans la phase vitreuse à 100 K. Petits angles (+), angles intermédiaires (\square), grands angles (Δ). Les (x) représentent la distribution des fréquences obtenue en sommant tous les spectres.

Nous avons vérifié qu'un recuit isotherme (correspondant à la durée de la mesure) à cette température (100 K) ne produit aucune évolution du spectre. Il semble que l'origine des excitations supplémentaires soit liée aux conditions expérimentales et plus précisément au fait que l'énergie des neutrons incidents est plus élevée sur IN6. On peut alors envisager un processus d'échange à 2 phonons pour lequel il y a perte d'énergie puis gain d'énergie du neutron conduisant à une intensité plus importante entre 1 et 3 meV. Des mesures complémentaires devraient permettre de vérifier cette hypothèse.

REFERENCES

- 1 - J.P. AMOUREUX et M. BEE
Acta Cryst. B35 (1979) 2957-62.
- 2 - J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL et M. BEE
Acta Cryst. A37 (1981) 97-104.
- 3 - M. BEE, J.P. AMOUREUX et A.J. DIANOUX
Mol. Phys. 41 (1980) 325-39.
- 4 - J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, M. BEE, B. ARNAUD et M.L. SHOUTEENTEN
Mol. Phys. 42 (1981) 119-27.
- 5 - J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, M.D. BENADDA, M. BEE et J.L. SAUVAJOL
J. Physique 44 (1983) 513-20.
- 6 - M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J. LEFEBVRE et M. DESCAMPS
J. Physique C16 (1983) 265.
- 7 - M. DESCAMPS
J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 7265.
- 8 - M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J.P. CAVROT et M. MULLER
J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) 4213-29.
- 9 - M. DESCAMPS, G. ODOU et J.C. CAUCHETEUX
J. Physique Lett. 46 (1985) L261-5.
- 10 - M. FOULON, J. LEFEBVRE, J.P. AMOUREUX, M. MULLER et D. MAGNIER
J. Physique 46 (1985) 919-26.
- 11 - J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE et L. JORAT
Mol. Phys. 52 (1984) 161-71.
- 12 - K. PATHMANATHAN et G.P. JOHARI
J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 6535-45
- 13 - M. BEE, M. FOULON, J.P. AMOUREUX, C. CAUCHETEUX et C. POINSIGNON
J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 337-49

CHAPITRE III

PROPRIETES SPECIFIQUES DES VERRES LIEES A LA THEORIE DU COUPLAGE DE MODES

QUELQUES ASPECTS DE LA THEORIE DU COUPLAGE DE MODES.

1) Introduction.

L'état vitreux est un état de non-équilibre. En fait, en-dessous de T_g le temps de relaxation est beaucoup plus grand que le temps d'une expérience et le système apparaît *gelé* dans un état de non-équilibre. On observe cependant des processus lents de relaxation:

i) dans l'état vitreux, au voisinage de T_g les spectres de diffusion des neutrons montrent, hormis la diffusion inélastique correspondant aux vibrations et le pic élastique relatif à la structure gelée, un élargissement quasiélastique correspondant à un phénomène de relaxation lent appelé relaxation β .

ii) dans le liquide sur-refroidi, lorsqu'on approche de la transition vitreuse, on observe en plus une diffusion quasiélastique qui traduit l'existence de relaxations structurales locales. Le processus de relaxation correspondant est appelée relaxation α . Son spectre en énergie n'est pas lorentzien mais est bien rendue par la loi empirique de Kohlrausch-William-Watts (exponentielle "étirée"):

$$S^{\text{inc}}(Q, \omega) = \int I^{\text{inc}}(Q, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{III-1a})$$

avec
$$I^{\text{inc}}(Q, t) = a \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (\text{III-1b})$$



De façon générale, les processus lents de relaxation au voisinage de la température de transition vitreuse T_g pour $T > T_g$ ont été décrits par des lois empiriques. Le plus souvent, une fonction de relaxation $F(t)$ est représentée par une loi de Kohlraush, obtenue en remplaçant le temps t dans la loi de Debye par t^β avec $0 < \beta < 1$:

$$F(t) = F_0 \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (\text{III-2})$$

Près de T_g , le temps de relaxation est habituellement décrit par la loi de Vogel-Fulcher:

$$\tau = \tau_0 \exp[CT_g/(T-T_g)] \quad (\text{III-3})$$

Un modèle théorique sur la transition vitreuse est basée sur la théorie du *couplage de modes*. Il s'agit d'une extension des concepts utilisés pour décrire la dynamique microscopique dans les liquides simples ordinaires.

La théorie prend en compte explicitement trois faits essentiels:

i) l'effet de cage. La particule reste un certain temps prisonnière des particules environnantes et s'agite dans une cage avant qu'elle ne trouve la possibilité d'en changer. Cet effet intervient également dans les liquides où le mouvement des particules n'est pas brownien. Il devient plus important lorsqu'on abaisse la température et peut conduire, à partir d'une certaine température à la localisation de la particule.

ii) l'effet de contre-réaction. La particule ne se déplace pas dans un système de cages rigides. Par conséquent, le potentiel entre la particule cible et ses voisines varie. Le mouvement de la particule centrale engendre donc un déplacement des particules environnantes qui, en retour, entraîne une modification du potentiel agissant sur cette particule centrale. Il s'agit donc d'un effet retardé qui conduit à des équations du mouvement non linéaires.

iii) Ces deux phénomènes introduisent des barrières de potentiel dépendantes du temps. Ce mécanisme auto-cohérent, contenu dans la théorie du mode coupling est à l'origine de la transition vitreuse. De plus, ils montrent que les particules se réarrangent par elles-mêmes collectivement et non pas par des processus individuels de sauts activés par la température.

2) Modèle

La relaxation structurale est nécessairement liée à des changements des positions atomiques du système. Par conséquent, la densité microscopique $n(\mathbf{r},t)$, qui représente la densité de particules à la position \mathbf{r} à l'instant t , peut être la grandeur permettant d'exprimer ces variations de positions. Pour un liquide monoatomique, elle s'écrit:

$$n(\mathbf{r},t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t)) \quad (\text{III-4})$$

où $\mathbf{r}_i(t)$ désigne la position de l'atome i à l'instant t .

Les processus de relaxation α et β sont connectés avec la décroissance lente des fluctuations de densité $\delta n(\mathbf{r},t)$:

$$\delta n(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},t) - \langle n(\mathbf{r},t) \rangle \quad (\text{III-5})$$

$\langle n(\mathbf{r},t) \rangle$ est la valeur moyenne de la densité de particules à l'équilibre dans le liquide.

Ces fluctuations de densité ne sont pas directement accessibles par l'expérience. Par contre, la fonction de corrélation de ces fluctuations

$$\Phi_Q(t) = \frac{\langle \delta n_Q(t) \delta n_Q(0)^* \rangle}{S(Q)} \quad (\text{III-6})$$

peut être obtenue lors d'une expérience de diffusion neutronique. $\delta n_Q(t)$ représente la transformée de Fourier par rapport aux variables d'espace de la fluctuation de densité microscopique $\delta n(\mathbf{r},t)$.

$$S(Q) = \langle |\delta n_Q(0)|^2 \rangle \quad (\text{III-7})$$

est le facteur de structure statique du liquide ou du verre. Il présente un pic prononcé pour un vecteur d'onde Q_0 qui traduit l'existence de corrélations fortes entre les particules voisines. Si les interactions entre particules augmentent, l'effet de cage devient plus important. Pour une valeur critique de la densité, la particule piégée est complètement bloquée par les particules environnantes, elles-mêmes bloquées. Les fluctuations de densité ne peuvent plus relaxer vers l'équilibre. Ainsi, la transition de l'état liquide ergodique vers le verre non ergodique apparaît refléter un arrêt spontané (et auto-cohérent) des fluctuations de densité. La compressibilité du système pour un vecteur d'onde Q est $S(Q)/k_B T$ et il est facile de comprimer un fluide si $S(Q)$ est grand. Par conséquent, l'arrêt des fluctuations de densité est principalement piloté par le vecteur d'onde Q_0 . La compressibilité est si grande en Q_0 que l'arrêt des fluctuations de densité est plus facile pour ce vecteur d'onde particulier que pour les autres vecteurs d'onde [1]. Ceci explique que la théorie prend en compte la fonction de corrélation des fluctuations de densité uniquement pour $Q = Q_0$.

La grandeur fondamentale qui permet de décrire la dynamique des verres est la fonction de corrélation des fluctuations de densité $\Phi_Q(t)$. Cette fonction qui dépend du module du vecteur d'onde Q et du temps t est obtenue en résolvant l'équation généralisée du type:

$$\frac{\partial^2 \Phi_Q(t)}{\partial t^2} + \nu_Q \frac{\partial \Phi_Q(t)}{\partial t} + \Omega_Q^2 \Phi_Q(t) + \Omega_Q^2 \int_0^t m_Q(t-t') \frac{\partial \Phi_Q(t')}{\partial t'} dt' = 0$$

(III-8)

compte-tenu des conditions initiales:

$$\Phi_Q(t=0) = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Phi_Q(t)}{\partial t} \right)_{t=0} = 0$$

(III-9)

ν_Q est un coefficient d'amortissement généralisé et Ω_Q une fréquence d'excitation microscopique. La fonction mémoire $m_Q(t)$ couple tous les modes de manière non linéaire.

Dans la théorie du couplage de modes, on préfère utiliser la transformée de Laplace de la fonction de corrélation des fluctuations de densité:

$$\Phi_Q(z) = \text{LT}[\Phi_Q(t)](z) = i \int_0^{\infty} \Phi_Q(t) e^{izt} dt \quad \text{avec} \quad \text{Im}(z) > 0 \quad (\text{III-10})$$

où le symbole LT désigne la transformée de Laplace et z la fréquence complexe.

Cette fonction de corrélation peut aussi s'écrire:

$$\Phi_Q(z) = \Phi_Q'(z) + i \Phi_Q''(z) \quad (\text{III-11})$$

Sa partie imaginaire est directement reliée au facteur de structure dynamique mesurée par diffusion des neutrons:

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q)}{\pi} \Phi_Q''(\omega) \quad (\text{III-12})$$

On utilise également la susceptibilité dynamique du système définie par le rapport entre les fluctuations de densité et la perturbation extérieure qui crée cette fluctuation $\delta h_Q(z)$

$$\chi_Q(z) = \frac{\langle \delta n_Q(z) \rangle}{\delta h_Q(z)} \quad (\text{III-13})$$

La susceptibilité dynamique est reliée à la fonction de corrélation par l'expression:

$$\chi_Q(z) = [z \Phi_Q(z) + 1] \frac{S(Q)}{k_B T} \quad (\text{III-14})$$

Elle se présente formellement comme la réponse d'un oscillateur amorti

$$\chi_Q(z) = -\frac{S(Q)}{k_B T} \frac{\Omega_Q^2}{z^2 - \Omega_Q^2 + z \Omega_Q^2 M_Q(z)} \quad (\text{III-15})$$

Pour un oscillateur harmonique amorti, on a simplement:

$$M_Q(z) = i \nu_Q \quad (\text{III-16})$$

où ν_Q est une constante d'amortissement. Dans notre cas, $M_Q(z)$ est une généralisation de la constante d'amortissement des vibrations que l'on peut écrire sous la forme:

$$M_Q(z) = i \nu_Q + m_Q(z) \quad (\text{III-17})$$

Notons qu'en prenant la transformée de Laplace inverse de III-15 et en tenant compte de III-17, on retrouve l'équation différentielle III-8.

Afin de prendre en compte les remarques faites dans le paragraphe d'introduction, la fonction mémoire $m_Q(t)$ est considérée, dans la théorie du mode coupling, comme une fonction des corrélations de densité. En supposant pour simplifier que les vecteurs d'onde forment une suite discrète, elle est écrite sous la forme polynomiale suivante:

$$m_Q(t) = \sum_{\ell} \frac{1}{\ell!} \sum_{k_1 \dots k_{\ell}} V(Q, k_1 \dots k_{\ell}) \Phi_{k_1}(t) \dots \Phi_{k_{\ell}}(t) \quad (\text{III-18})$$

où les $V(Q, k_1 \dots k_{\ell})$ sont des termes de couplage.

L'association des équations III-14, III-15, III-17 et III-18 conduit à un ensemble d'équations auto-cohérentes. Pour résoudre ce système et voir les principales propriétés de $\Phi_Q(t)$, on limite le développement III-18 aux termes principaux. On ne conserve alors que les vecteurs d'onde Q_0 où les corrélations sont maximales. D'autre part, on suppose que la contribution la plus importante provient des termes du premier et du deuxième ordre. Sans écrire explicitement dans le développement le vecteur d'onde Q_0 , la fonction de couplage III-18 devient pour un mode donné:

$$m(t) = \nu_1 \Phi(t) + \nu_2 \Phi(t)^2 \quad (\text{III-19})$$

Le modèle le plus simple qui permet de décrire la transition vitreuse est celui qui ne fait intervenir que deux coefficients de couplage v_1 et v_2 qui sont des fonctions régulières de la température.

Des équations (III-14), (III-15) et (III-19), on obtient:

$$\frac{\Phi(z)}{1 + z \Phi(z)} = N(z) + LT [v_1 \Phi(t) + v_2 \Phi(t)^2] \quad (\text{III-20a})$$

où $N(z) = \frac{z}{\Omega^2} + iv \quad (\text{III-20b})$

La résolution de (III-20a) lorsque $z \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque $t \rightarrow \infty$ permet de décrire la transition vitreuse et d'obtenir les formes asymptotiques de $\Phi(t)$.

3) La transition vitreuse

Les solutions de (III-20a) conduisent à un ralentissement critique de $\Phi_Q(t)$ à une température T_c . La fonction de corrélation possède les propriétés suivantes:

- les fluctuations de densité relaxent vers zéro pour des températures telles que $T > T_c$

$$\Phi_Q(t \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{III-21a})$$

Le spectre correspondant des fluctuations de densité est continu

$$S(Q, \omega) = \text{continu} \quad (\text{III-21b})$$

- les fluctuations de densité s'arrêtent spontanément et ne relaxent pas vers zéro pour des températures telles que $T < T_c$

$$\Phi_Q(t \rightarrow \infty) = f_Q > 0 \quad (\text{III-22a})$$

Le spectre présente un pic élastique sur le sommet d'un spectre continu

$$S(Q, \omega) = S_Q f_Q \delta(\omega) + \text{continu} \quad (\text{III-22b})$$

f_Q est le facteur de Debye-Waller du verre.

La transition vitreuse se caractérise par le passage d'un état ergodique pour $T > T_c$ à un état non ergodique pour $T < T_c$. Dans un

processus ergodique, la fonction de corrélation au temps infini tend vers zéro car les mouvements ne sont pas corrélés. Quand la dynamique est non ergodique, les corrélations subsistent au temps infini et la fonction de corrélation prend une valeur finie.

4) Lois d'échelle.

Deux fréquences caractéristiques notées ω_ε et $\omega_{\varepsilon'}$ gouvernent le spectre basse fréquence. La théorie montre que ces fréquences caractéristiques suivent les lois suivantes:

$$\omega_\varepsilon \propto \Omega |\varepsilon|^{1/2a} \quad (\text{III-23 a})$$

$$\omega_{\varepsilon'} \propto \omega_\varepsilon |\varepsilon|^{1/2b} \quad (\text{III - 23b})$$

où a et b sont deux exposants déterminés par la relation:

$$\frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} = \lambda \quad \text{avec } 0 < a < 1/2 \text{ et } 0 < b < 1 \quad (\text{III-24})$$

Γ désigne la fonction gamma. Le paramètre ε définit la séparation entre le régime ergodique et le régime non ergodique:

$$\varepsilon = \frac{T_c - T}{T_c} \quad \begin{array}{ll} \varepsilon > 0 & T < T_c \\ \varepsilon < 0 & T > T_c \end{array} \quad (\text{III-25})$$

La résolution des équations du mode coupling permet de préciser les lois de variation de $\Phi(t)$, appelées lois d'échelle. La première loi d'échelle s'écrit:

$$\Phi_Q(t) = f_Q^c + h_Q c_0 \sqrt{|\varepsilon|} f_\pm(\omega_\varepsilon t) \quad (\text{III-26})$$

où les indices \pm correspondent à $\varepsilon > 0$ (basse température) et $\varepsilon < 0$ (haute température). Les fonctions $f_\pm(\omega_\varepsilon t)$ sont indépendantes de ε et Q. En posant $\tau = \omega_\varepsilon t$, les formes asymptotiques de $f_\pm(\omega_\varepsilon t)$ sont:

$$f_\pm(\tau) = \frac{A}{\tau^a} \quad \text{pour } \tau \ll 1 \quad (\text{III-27a})$$

$$\text{et } \begin{array}{ll} f_+(\tau) = \lambda^2 & \text{pour } \tau \gg 1 \\ f_-(\tau) = -B \tau^b & \end{array} \quad (\text{III-27b})$$

Pour une valeur donnée de τ , $\Phi(t)$ est donc la somme d'une constante et d'un terme correctif de l'ordre de $\sqrt{|\epsilon|}$.

Ces résultats entraînent les expressions suivantes pour les lois de diffusion intermédiaires:

$$S(Q, \omega_\epsilon t \ll 1) = \pi S(Q) \left[f_Q^c + c_0 \sqrt{|\epsilon|} h_Q \frac{A}{(\omega_\epsilon t)^a} \right] \quad (\text{III-28})$$

$$S(Q, \omega_\epsilon^{-1} \ll t \ll \omega_\epsilon^{-1}) = \pi S(Q) \left[f_Q^c - c_0 \sqrt{|\epsilon|} h_Q B (\omega_\epsilon t)^b \right] \quad (\text{III-29})$$

et pour les fonctions de diffusion:

$$S(Q, \omega \gg \omega_\epsilon) \propto \pi S(Q) c_0 \sqrt{|\epsilon|} h_Q \frac{A}{\omega^{1-a}} \quad (\text{III-30})$$

$$S(Q, \omega_\epsilon' \ll \omega \ll \omega_\epsilon) \propto \frac{\pi S(Q)}{\omega_\epsilon} \left(\frac{\omega_\epsilon}{\omega} \right)^{1+b} c_0 \sqrt{|\epsilon|} h_Q B \quad (\text{III-31})$$

Les temps au-delà de $1/\omega_\epsilon$ correspondent au régime de relaxation structurale. Dans cette gamme de temps, les corrélations sont décrites par une seconde loi d'échelle:

$$\Phi(t) = f^c \varphi(\tau) \quad (\text{III-32})$$

Une loi de Kolhraush de la forme $\varphi(\tau) = \exp(-\tau^\beta)$ constitue une bonne approximation. L'exposant β peut être déterminé au moyen de la relation:

$$\beta = - \frac{\text{Log } 2}{\text{Log}(1-\lambda)} \quad (\text{III-33})$$

Götze et Sjögren ont résolu analytiquement les équations du mode coupling dans le cas particulier de l'expression III-19 où on limite la fonction de couplage $m(t)$ aux termes du premier et second ordre [2]. La figure III-1 représente la fonction de corrélation $\Phi(t)$ en fonction du temps pour deux valeurs de ϵ au voisinage de $\epsilon = 0$.

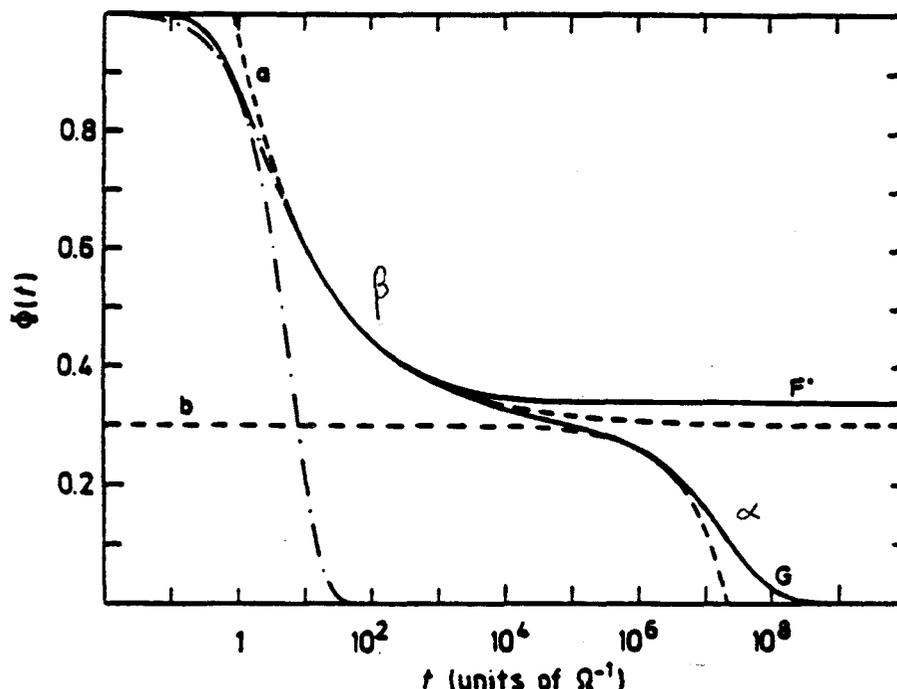


Fig. III-1 : $\Phi(t)$ en fonction du temps. Les courbes F' et G correspondent respectivement à $\varepsilon > 0$ et $\varepsilon < 0$ au voisinage de $\varepsilon = 0$. La courbe a représente la fonction $f^c + A/(t\Omega)^a$ et la courbe b la fonction $f^c - B(t\omega_\varepsilon')^b$ [2].

Pour les temps courts, la fonction de corrélation correspondant au verre ressemble à celle du liquide. Le verre apparaît comme un liquide gelé. $\Phi(t)$ décroît vers une valeur non nulle suivant la loi $\Phi(t) = f^c + A/(t\Omega)^a$ (courbe a). Cette loi est valable jusqu'au temps $t\Omega < 1/\omega_\varepsilon$.

Pour les temps plus grands que $1/\omega_\varepsilon$, $\Phi(t)$ dépend de ε . Lorsque ε est positif, c'est-à-dire aux températures inférieures à T_c , la décroissance de $\Phi(t)$ s'arrête à une valeur non nulle f . Lorsque ε est négatif, $\Phi(t)$ continue de diminuer jusqu'à zéro. La variation est décrite par la loi de von Schweidler $\Phi(t) = f^c - B(t\omega_\varepsilon')^b$ valable jusque $0,7 f^c$ environ.

Par conséquent, la première loi d'échelle décrit la décroissance de $\Phi(t)$. Dans le cas de la figure III-1, cela correspond à $2 < t\Omega < 5 \times 10^6$.

La seconde loi d'échelle décrit la décroissance de la fonction de corrélation dans le liquide de f^c à zéro. La loi de Kohlrausch traduit bien la dynamique pour $t\Omega > 1/\omega_\epsilon$ [2].

On distingue sur la figure III-1 un processus de relaxation à deux étapes: la relaxation α (courbe b) et la relaxation β (courbe a). Lorsque les deux processus sont bien séparés dans le temps, la limite au temps long de f_Q de la relaxation β est identique à la limite au temps court de la relaxation α et peut être interprété comme un facteur de Debye-Waller anormal. On obtient alors:

$$f_Q = f_Q^c + h_Q c_0 \sqrt{\epsilon} \quad \text{pour } T \leq T_c \quad (\text{III-34})$$

$$f_Q = f_Q^c \quad \text{pour } T \geq T_c \quad (\text{III-35})$$

Dans le cas de la diffusion incohérente des neutrons, le facteur de Debye-Waller s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ de la particule cible:

$$f_Q^{\text{inc}} = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \quad (\text{III-36})$$

Les relations III-34 et III-36 conduisent à l'expression approximée:

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_c \left(1 - a \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \right) \quad T < T_c \quad (\text{III-37})$$

où $\langle u^2 \rangle_c$ est le déplacement quadratique moyen à la température critique T_c et a une constante sans dimension qui ne dépend que de la substance étudiée.

Par conséquent, nous avons analysé nos résultats expérimentaux en rapport avec l'existence d'une température critique T_c et le changement de pente du facteur de Debye-Waller prévu par la théorie du couplage de modes.

REFERENCES

- 1 - W. GÖTZE
Aspects of Structural Glass Transitions in "Liquids, Freezing and the Glass Transition". J.P. Hansen et al. Ed. North Holland, 1990.
- 2 - W. GÖTZE et L. SJÖGREN
J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 3407-3421.
- 3 - L. SJÖGREN et W. GÖTZE
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in Physics, Vol. 37 (1989) 18-37.
- 4 - W. GÖTZE et L. SJÖGREN
J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 879-894.
- 5 - W. GÖTZE
Z. Phys. B - Condensed Matter, 60 (1985) 195-203.
- 6 - W. GÖTZE et L. SJÖGREN
Z. Phys. B - Condensed Matter, 65 (1987) 415-427.
- 7 - R. FOURET
Séminaire interne au Laboratoire de Dynamique et des Structures des Matériaux Moléculaires. "Transition Vitreuse et Théorie du Mode Coupling", 1991.

1ère partie

MBBA

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les expériences ont été effectuées sur les spectromètres haute résolution IN10 et IN13 de l'ILL.

La résolution d'IN13 $\Delta(\hbar\omega) = 8 \mu\text{eV}$ (FWHM) et la gamme d'énergie $-100 \dots +230 \mu\text{eV}$ permettent l'étude dynamique des mouvements dont les temps de corrélation sont compris dans la gamme de temps $10^{-9} - 10^{-11}$ s. Les neutrons diffusés sont comptés simultanément sur 32 détecteurs répartis sur un demi-cercle dans le plan de diffusion et placés en position de rétrodiffusion. Le faisceau de neutrons incidents de longueur d'onde $\lambda = 2,23 \text{ \AA}$ donne une gamme en Q qui s'étend de $0,3$ à 5 \AA^{-1} .

Le spectromètre en rétrodiffusion IN10 a été utilisée avec une résolution $3 \mu\text{eV}$ (FWHM) dans la gamme d'énergie $-15 \mu\text{eV}$ à $+15 \mu\text{eV}$. La longueur d'onde incidente $\lambda = 6,28 \text{ \AA}$ permet d'accéder à des transferts de moments compris entre $0,1$ et $2,0 \text{ \AA}^{-1}$. Les intensités diffusées sont mesurées à l'aide de 8 détecteurs.

Deux types de mesures ont été effectuées. Dans un premier temps, les neutrons diffusés dont le transfert d'énergie est compris dans l'intervalle $\Delta(\hbar\omega)$ centré sur $\hbar\omega = 0$ sont comptés de manière à obtenir l'intensité élastique $S(Q, \omega \approx 0)$. Dans un deuxième temps, la dépendance en fréquence de l'intensité des neutrons diffusés, $S(Q, \omega)$, a été mesurée à différentes températures proches de T_g :

- 190, 202 K (phase C_0) et 210 K (phase C_1) sur IN13
- 198 K (phase C_0) sur IN10.

II - VARIATION DE L'INTENSITE ELASTIQUE AVEC LA TEMPERATURE.

L'intensité élastique mesurée sur le spectromètre IN13 a été obtenue à partir de l'échantillon trempé à 4 K en le réchauffant jusqu'à 225 K en 18 heures environ. Ensuite, les intensités ont été sommées par groupe de 4 détecteurs et normalisées par rapport à l'intensité obtenue à basse température $T = 4 \text{ K}$. Les intensités normalisées sont reportées sur la figure III-2 en fonction de la température.

Sur IN10, l'échantillon a été réchauffé de 4 K à 198 K en 3 heures environ. Ces vitesses de remontée en température sont très différentes. Elles sont en partie liées au fait que le spectromètre IN13 permet d'accéder à des transferts de moments élevés pour lesquels le facteur de Debye-Waller diminue fortement l'intensité mesurée. Il est alors nécessaire de prévoir une durée de comptage suffisante pour obtenir à une statistique convenable. L'évolution de l'intensité élastique normalisée est représentée en fonction de la température sur la figure III-3.

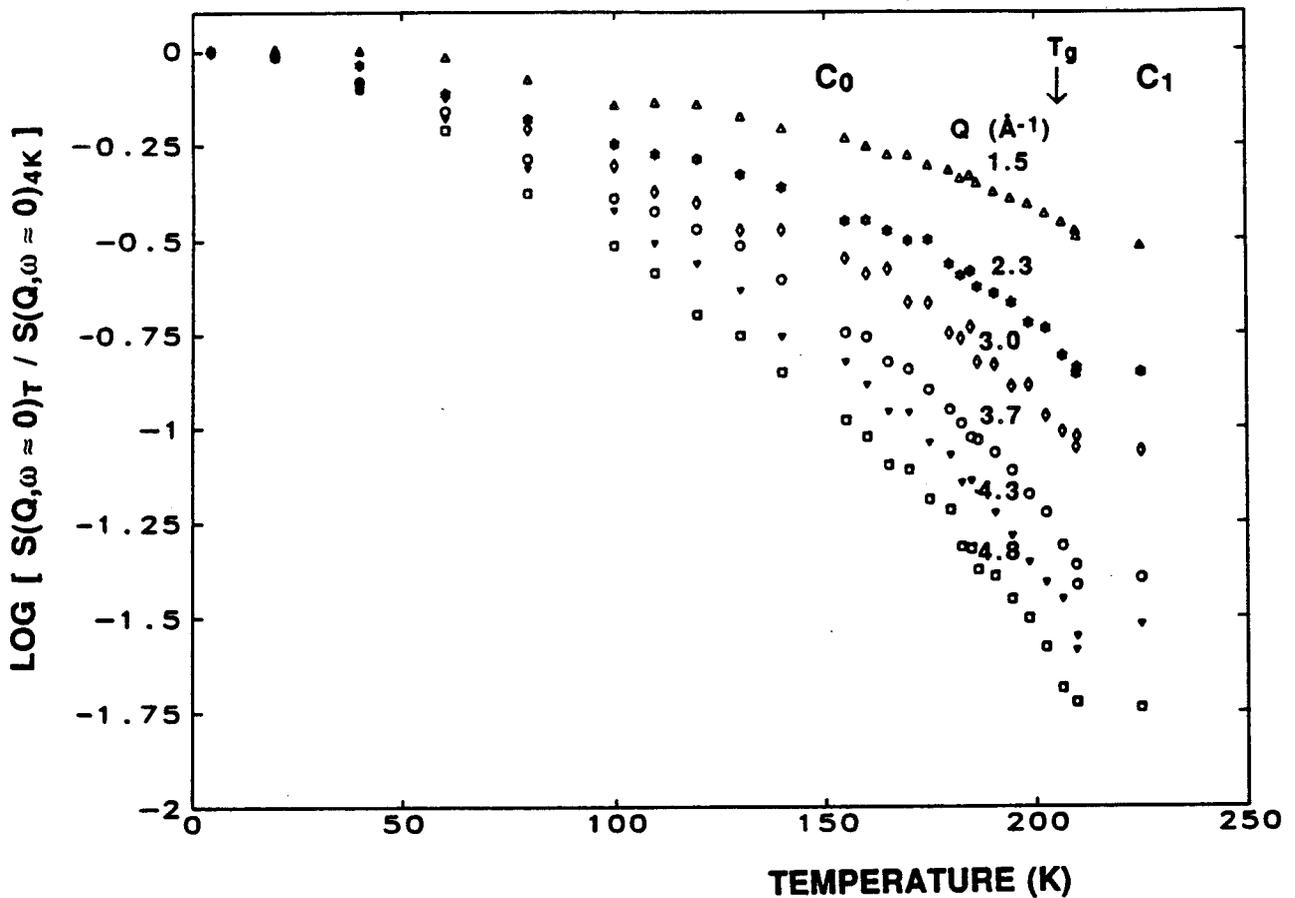


Fig. III-2 : Variations de l'intensité élastique avec la température pour différentes valeurs de Q (IN13).

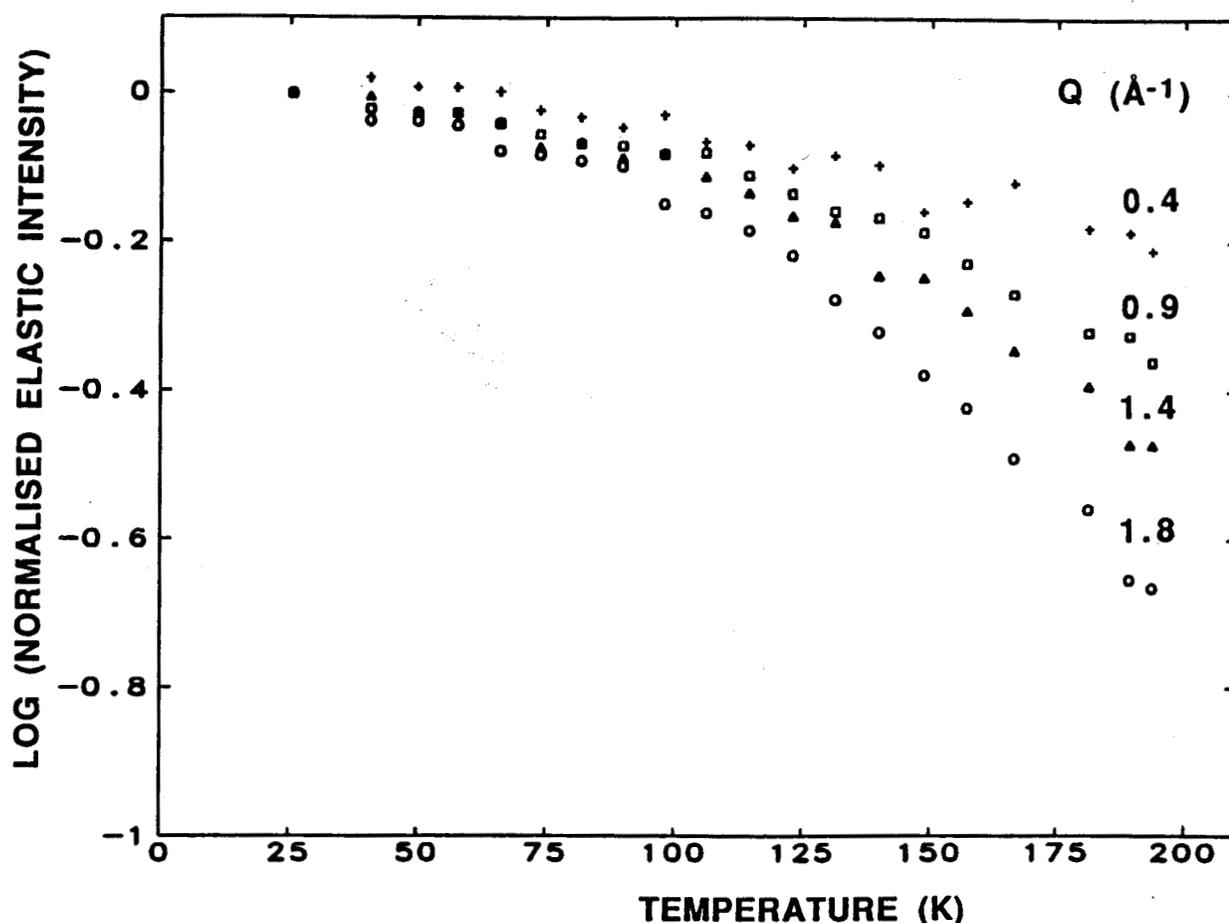


Fig III-3 : Evolution de l'intensité élastique dans la phase C_0 de MBBA pour différentes valeurs de Q (IN10).

Les figures III-2 et III-3 montrent une forte diminution de l'intensité élastique lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse. Cette diminution est d'autant plus importante que le transfert de moment Q est élevé conformément à l'expression du facteur de Debye-Waller.

D'autre part, on constate que pour une même température et pour une même valeur de Q , l'intensité élastique diminue plus fortement sur IN10 que sur IN13. Par exemple, à $T = 195$ K pour $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, la chute d'intensité par rapport à celle mesurée à 4 K atteint 49 % environ sur IN10 alors qu'elle est de 35 % sur IN13. Cet écart s'explique par les résolutions différentes des deux instruments. Des mouvements lents ont été intégrés dans le pic élastique sur IN13. Sur les spectres $S(Q, \omega)$, on

observe en effet un faible élargissement quasiélastique comme le montrent les figures III-4 a et b pour quelques valeurs de Q . L'élargissement faible et la nature de cette contribution centrée en $\hbar\omega=0$ rendent l'exploitation quantitative délicate.

Tant que les spectres ne présentent pas de contribution quasiélastique, on a précisément: $S(Q,\omega=0)_T/S(Q,\omega=0)_{4K} = \exp(-Q^2\langle u^2 \rangle)$. L'intensité élastique normalisée par rapport à celle à basse température représente effectivement le facteur de Debye-Waller. Lorsque l'on a affaire à des phonons harmoniques et dans le domaine de température étudié, la variation de $\langle u^2 \rangle$ est linéaire. Dans le cas de MBBA, l'existence de mouvements lents près de T_g contribue à la diminution apparente du facteur de Debye-Waller. Nous avons analysé plus précisément la contribution de ces mouvements sur la variation d'intensité élastique observée. Cela nous a permis d'extraire le déplacement quadratique moyen afin de pouvoir comparer sa variation avec les prédictions de la théorie du couplage de modes.

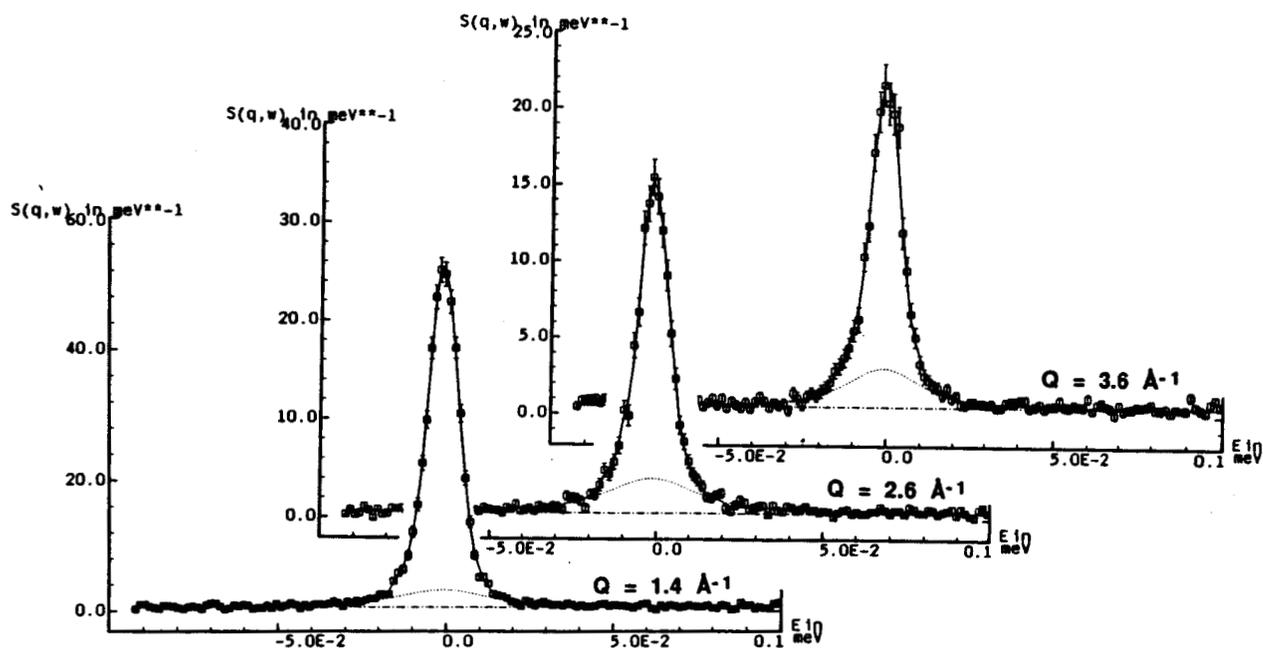


Fig. III-4a : $S(Q, \omega)$ dans la phase C_0 à 202 K pour quelques valeurs de Q (IN13).

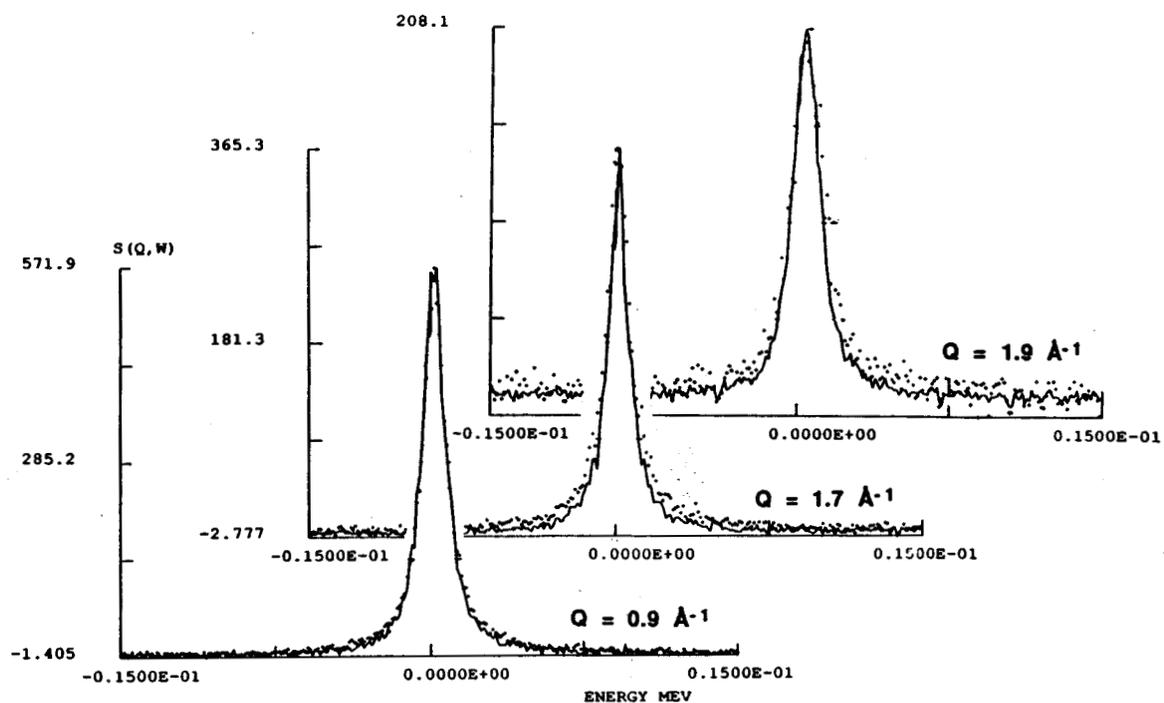


Fig. III-4b : $S(Q, \omega)$ dans la phase C_0 à 198 K pour quelques valeurs de Q (IN10).

L'intensité élastique normalisée est reportée sur la figure III-5 en fonction de Q^2 pour différentes températures.

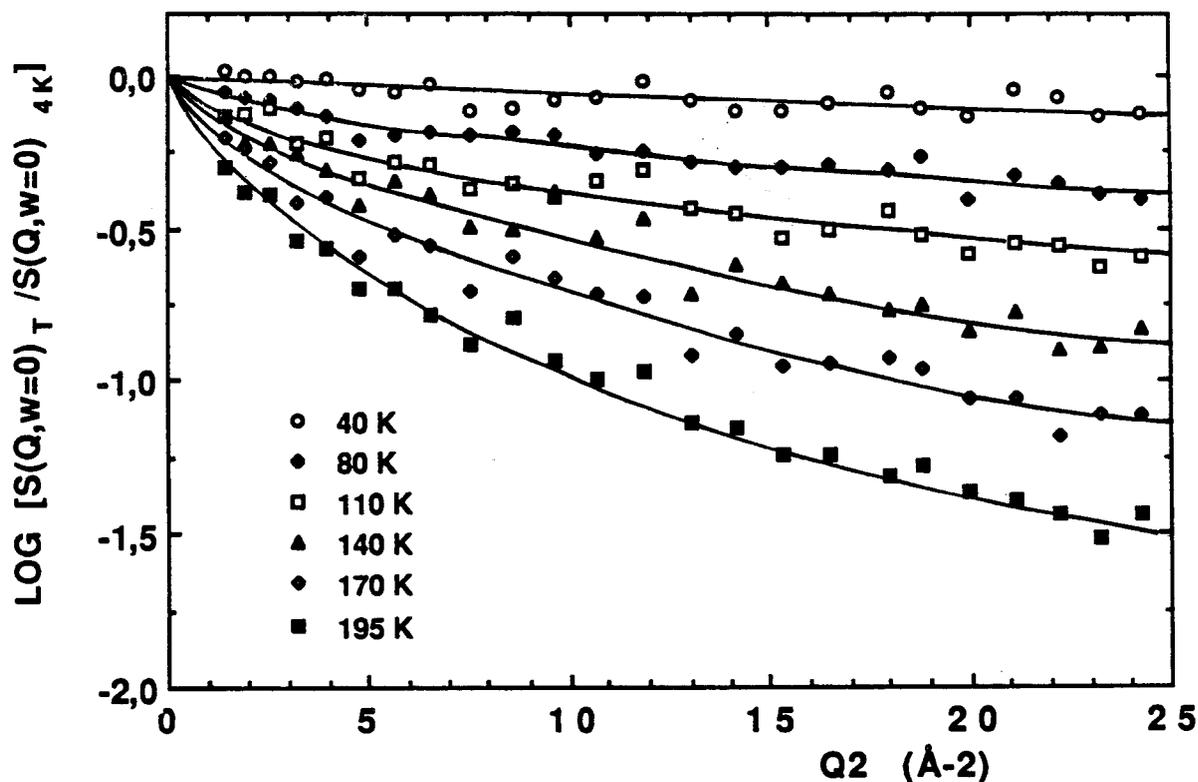


Fig. III-5 : Variations du logarithme népérien de l'intensité élastique normalisée en fonction de Q^2 pour quelques températures (IN13). Les traits sont un guide pour l'œil.

Celles-ci montrent des écarts à la linéarité en Q^2 d'autant plus important que l'on s'approche de la température de transition vitreuse. Elles suggèrent l'existence d'un mouvement entre des états d'énergies différentes.

En supposant que les mouvements sont diffusifs, nous avons considéré un modèle de sauts sur deux sites non équivalents. Dans ce cas, l'EISF $a_0(Q)$ et le facteur de structure dynamique $a_1(Q)$ s'écrivent [1]:

$$a_0(Q) = \frac{1}{(1+\rho)^2} [1+\rho^2+2\rho j_0(Q.D)] \quad (\text{III-38})$$

$$a_1(Q) = \frac{2\rho}{(1+\rho)^2} [1-j_0(Q.D)] \quad (\text{III-39})$$

ρ représente le rapport τ_1/τ_2 où τ_1^{-1} et τ_2^{-1} sont les fréquences de sauts du site 1 au site 2 et du site 2 au site 1 respectivement. j_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0 et D la distance de saut.

On obtient ainsi l'expression:

$$\frac{S(Q, \omega=0)_T}{S(Q, \omega=0)_{4K}} = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) a_0(Q) \quad (\text{III-40})$$

où $a_0(Q)$ est donnée par l'expression III-38.

Nous avons donc ajusté le membre de droite de l'expression (III-40) aux intensités élastiques normalisées. Pour chacune des températures, trois paramètres sont donc affinés: $\langle u^2 \rangle$, ρ et D .

La figure III-6 montre un exemple type de résultats que l'on obtient à partir d'un affinement. Les points représentent l'EISF expérimental

$$a_0(Q) = \frac{S(Q, \omega=0)_T / S(Q, \omega=0)_{4K}}{\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)} \quad (\text{III-41})$$

et le trait continu la courbe d'EISF calculée au moyen de l'expression III-38.

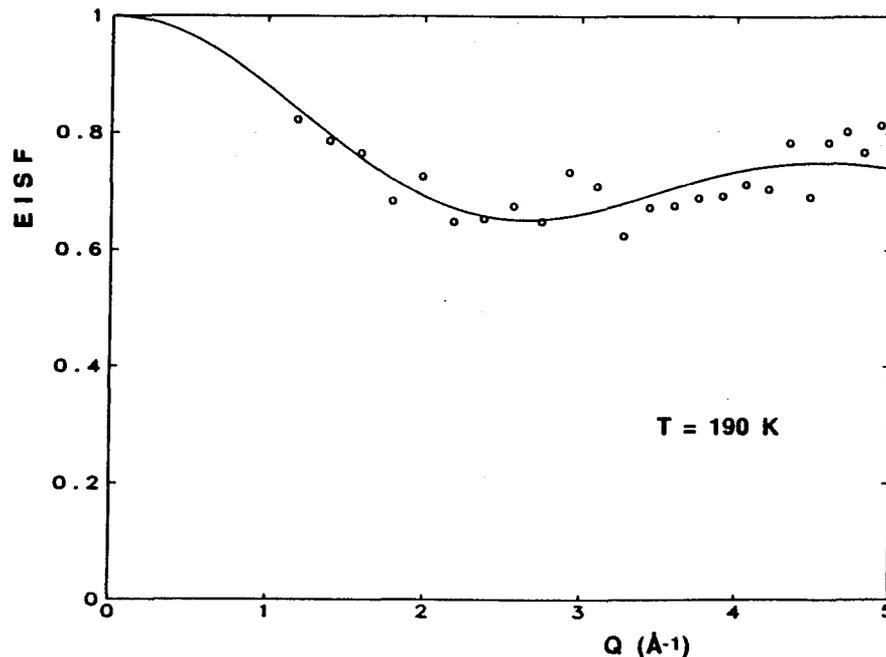


Fig. III-6 : EISF expérimental (o) et calculé (trait continu) à $T = 190$ K.

Nous avons reporté sur la figure III-7 les valeurs expérimentales des intensités normalisées et celles calculées au moyen de l'expression III-40 en fonction de Q^2 .

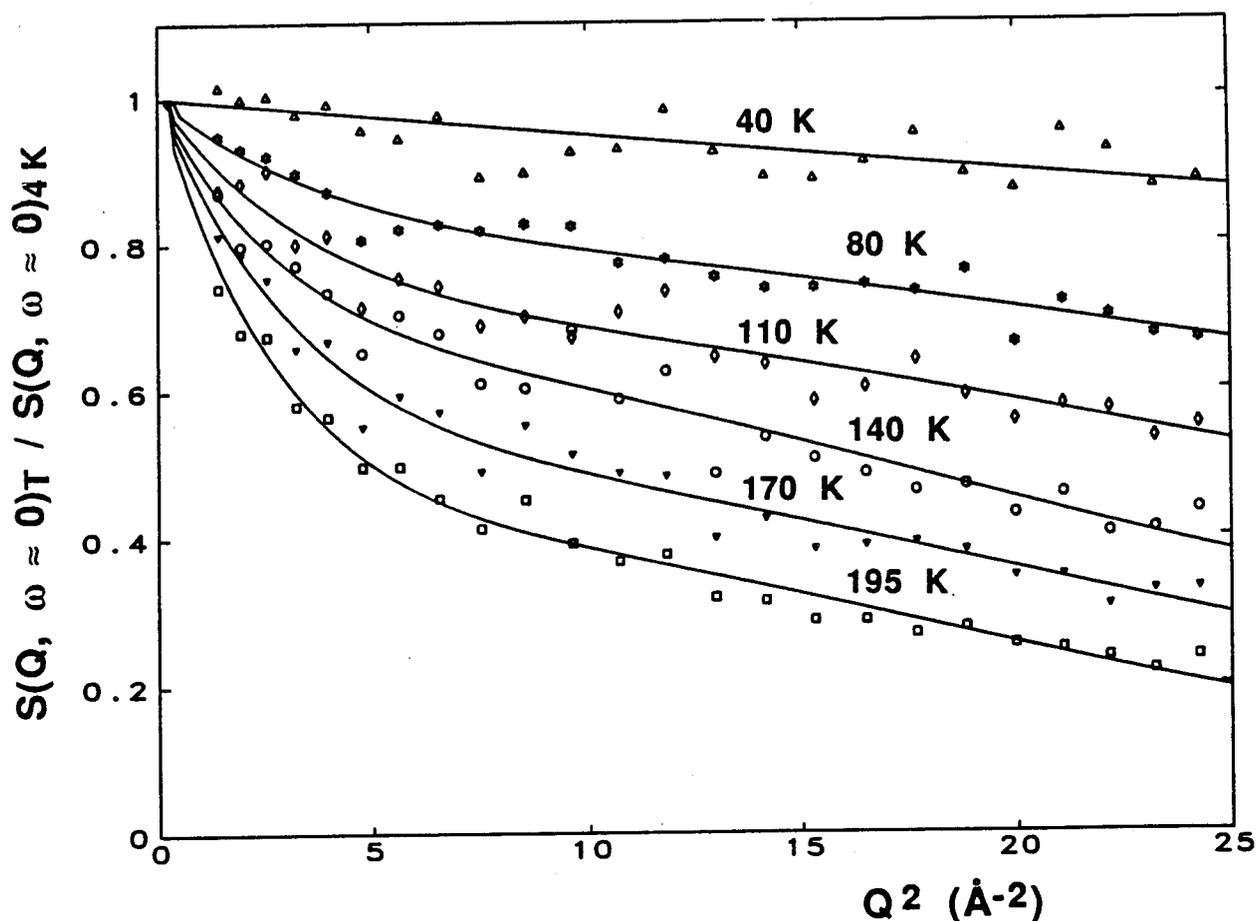


Fig. III-7 : Intensités élastiques normalisées expérimentales et calculées (trait continu) en fonction de Q^2 pour différentes températures.

Les valeurs de $\langle u^2 \rangle$ issues des affinements sont reportées en fonction de la température sur la figure III-8. Le déplacement quadratique moyen ne varie pas linéairement avec la température et augmente de façon notable à l'approche de T_g .

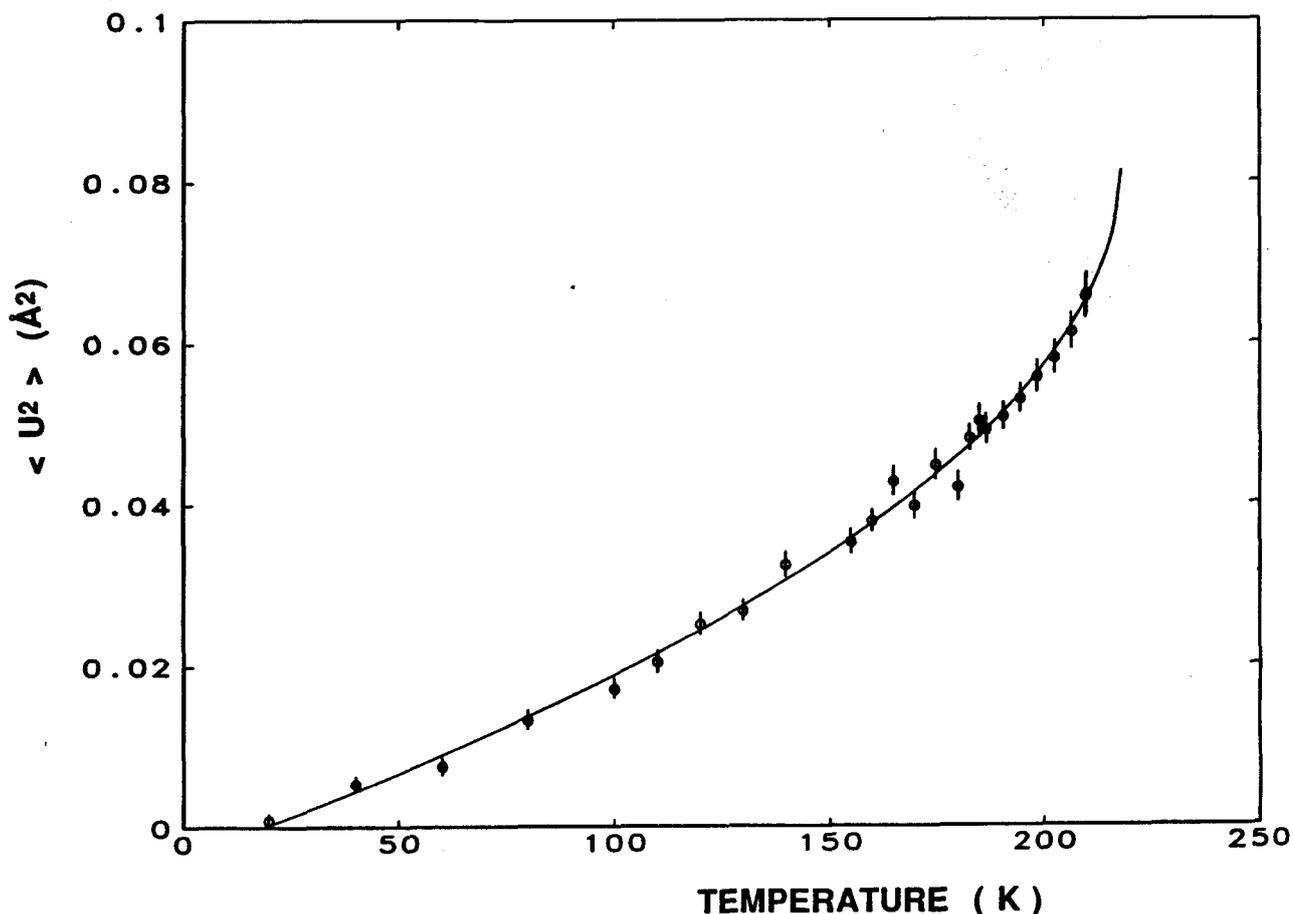


Fig. III-8: Evolution de $\langle u^2 \rangle$ avec la température dans la phase trempée C_0 de MBBA.

La théorie du couplage de modes, rappelée dans l'introduction, prédit une évolution du déplacement quadratique moyen de la forme (III-37):

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_c \left(1 - a \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \right) \quad (\text{III-42})$$

En ajustant les 3 paramètres $\langle u^2 \rangle_c$, a et T_c de l'expression III-42 aux valeurs de $\langle u^2 \rangle$, on obtient les résultats suivants:

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle_c &= 0,081 \text{ \AA}^2 \\ a &= 1,046 \\ T_c &= 217 \text{ K} \end{aligned} \quad (\text{III-43})$$

L'expression III-42, compte-tenu de III-43, est reportée en trait continu sur la figure III-8. La courbe issue de l'ajustement est en bon accord avec les valeurs du déplacement quadratique moyen obtenues à

l'aide de l'expression III-40. Des mesures à des températures supérieures à 210 K seraient utiles (T_g est de l'ordre de 205 K). Ces mesures ne sont cependant pas possibles dans la phase nématique gelée C_0 à cause de l'apparition de la phase smectique C_1 .

Toutefois, cette étude fournit des arguments en faveur de l'existence d'une température critique T_c située au-dessus de la température de transition vitreuse thermodynamique T_g comme le prévoit la théorie du mode coupling. Dans le cas de MBBA, T_c se situe à une douzaine de degrés au-dessus de T_g .

A titre indicatif, on peut noter que T_c est estimée à 47 degrés au-dessus de T_g dans l'ortho-terphényl [2] et à 30 degrés au-dessus de T_g dans le polybutadiène [3].

REFERENCES

- 1 - M. BEE
Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in
Solid State Chemistry, Biology and Materials Science. Adam Hilger,
1989.
- 2 - E. BARTSCH, M. KIEBEL, F. FUJARA, H. SILLESCU et W. PETRY
Dynamics of Disordered Materials. Springer Proceedings in
Physics, Vol. 37 (1989) 135-138.
- 3 - B. FRICK, D. RICHTER, W. PETRY et U. BUCHENAU
Z. Phys. B- Condens. Matter 70 (1988) 73-79.

2ème partie

le cyanoadamantane

L'état de non équilibre se manifeste également par la croissance lente des raies de surstructure en bord de zone de Brillouin (points X) qui sont des raies interdites du réseau cubique à faces centrées. Un exemple d'évolution est représenté sur la figure III-10 pour un recuit à $T = 156$ K. On observe une croissance de l'intensité du pic associée à un affinement du profil.

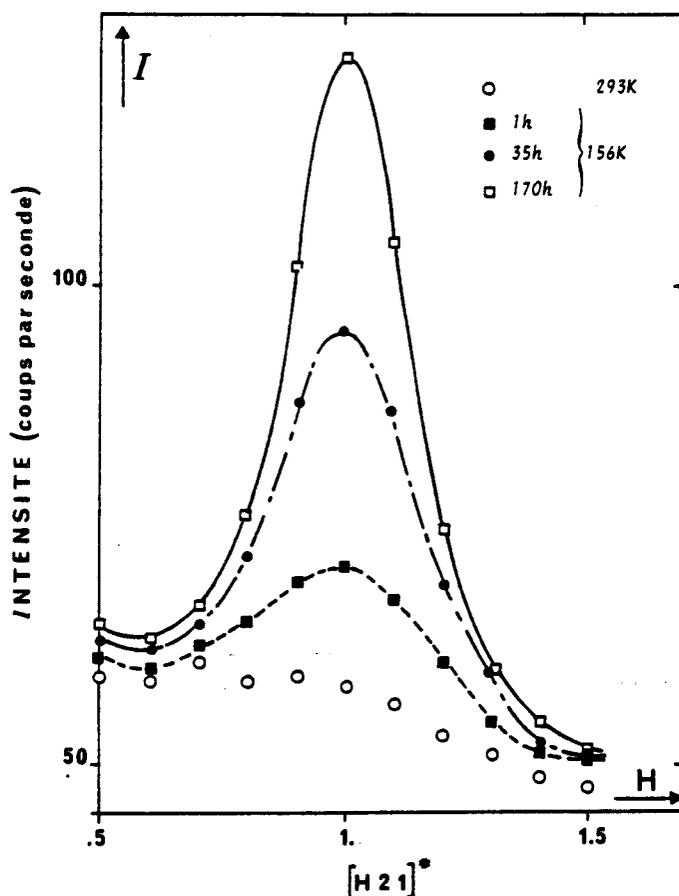


Fig. III-10 : Profil de la raie de surstructure (121) à différents instants d'un recuit à 156 K [4].

La figure III-11 représente l'évolution de l'intensité au pic de la raie de surstructure (121) au cours du temps. La croissance, immédiate mais lente, se ralentit progressivement de sorte que l'équilibre n'est pas atteint après huit jours de recuit.

Cette évolution traduit une mise en ordre orientationnelle des dipôles moléculaires dans un système monoclinique différent de celui de la phase stable basse température.

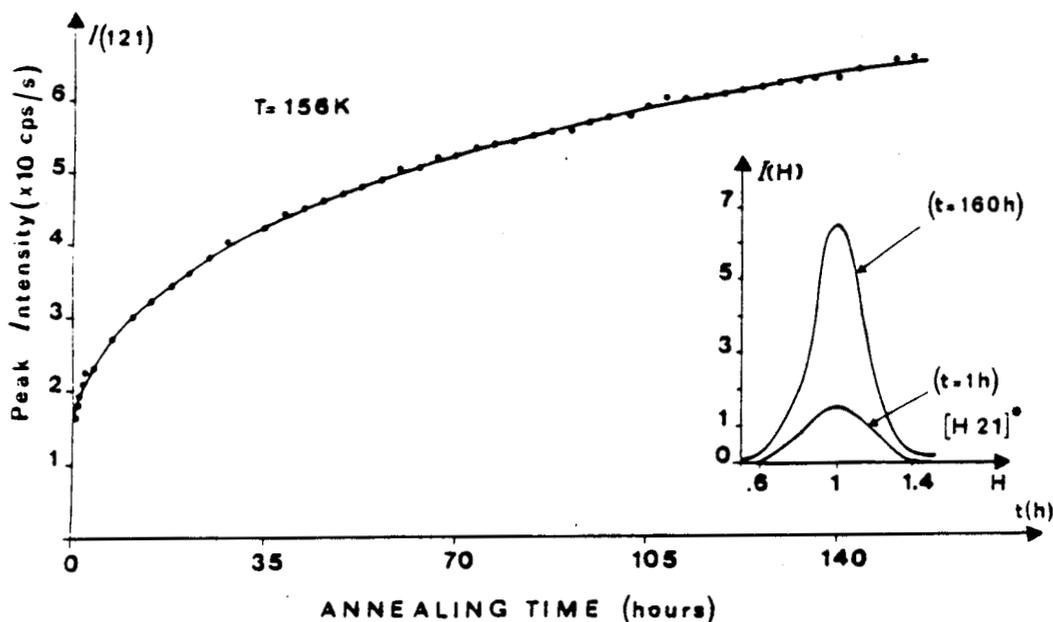


Fig. III-11 : Evolution de l'intensité au pic de la raie de surstructure (121) au cours d'un recuit à 156 K [4].

Ces réorientations des dipôles moléculaires ont des temps caractéristiques très longs (plusieurs dizaines d'heures) et apparaissent gelées à l'échelle de temps d'une expérience. Seule, la rotation uniaxiale est observée en IQNS avec des temps de corrélation largement distribués sur l'échelle de temps 10^{-10} s [6].

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Afin de mieux comprendre la dynamique de l'état vitreux, des expériences de diffusion incohérente des neutrons ont été effectuées sur le spectromètre IN10 (résolution: $3 \mu\text{eV}$ (FWHM), gamme de transfert d'énergie: -14 à $+14 \mu\text{eV}$, transfert de moment: $0,3$ à $2,0 \text{ \AA}^{-1}$). Après trempe dans l'azote liquide, la température de l'échantillon est abaissée à 4 K. L'intensité élastique $S(Q, \omega \approx 0)$ est mesurée en faisant varier la température de l'échantillon à la vitesse de 100 K/heure environ. Les spectres en énergie $S(Q, \omega)$ sont mesurés pendant la durée d'un vieillissement isotherme. Plusieurs recuits ont été effectués à différentes températures: 85 K, 140 K, 156 K, 158 K et 162 K, précisément. Pour ces

spectres, une durée de comptage de 3 heures est nécessaire pour atteindre une statistique suffisante. Dans la gamme de temps de l'expérience 10^{-11} - 10^{-9} s, le désordre orientationnel des dipôles moléculaires apparaît comme de la diffusion élastique et la rotation uniaxiale peut être considérée comme le seul mouvement visible.

III - EVOLUTION DE L'INTENSITE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

En chauffant le cyanoadamantane trempé, une forte diminution de l'intensité élastique est observée à partir de 50 K jusqu'à la température de cristallisation dans la phase monoclinique à 182-185 K (Fig. III-12). La chute est d'autant plus importante que le transfert de moment Q est élevé. A $T = 208$ K, l'intensité se stabilise rapidement et on retrouve une valeur légèrement inférieure à celle mesurée à 4 K.

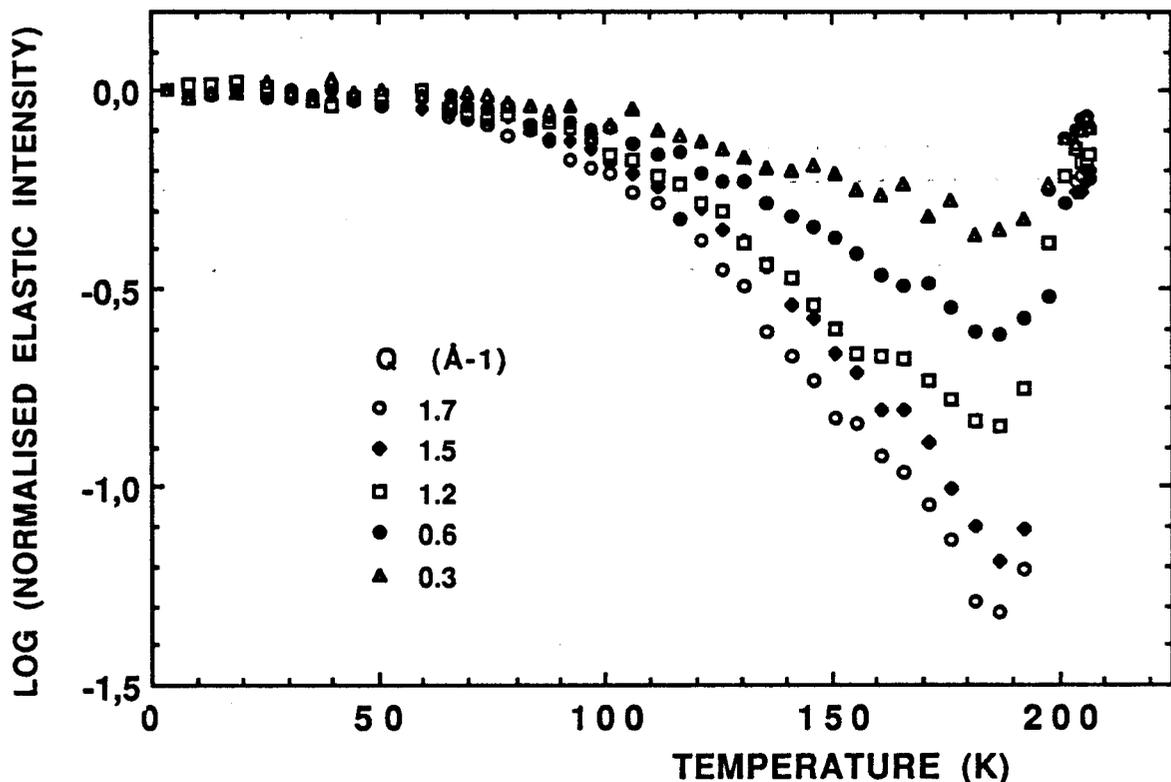


Fig. III-12 : Variation de l'intensité élastique dans le cyanoadamantane vitreux au cours d'une remontée en température, pour différentes valeurs de Q .

La figure III-13 représente l'évolution de l'intensité élastique pour $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ au cours de la remontée en température $4 \rightarrow 208 \text{ K}$ (identique à la figure III-12) puis une descente en température $208 \rightarrow 4 \text{ K}$ dans la phase monoclinique. On constate que l'intensité initiale mesurée à 4 K pour le cyanoadamantane vitreux est retrouvée pour la phase monoclinique.

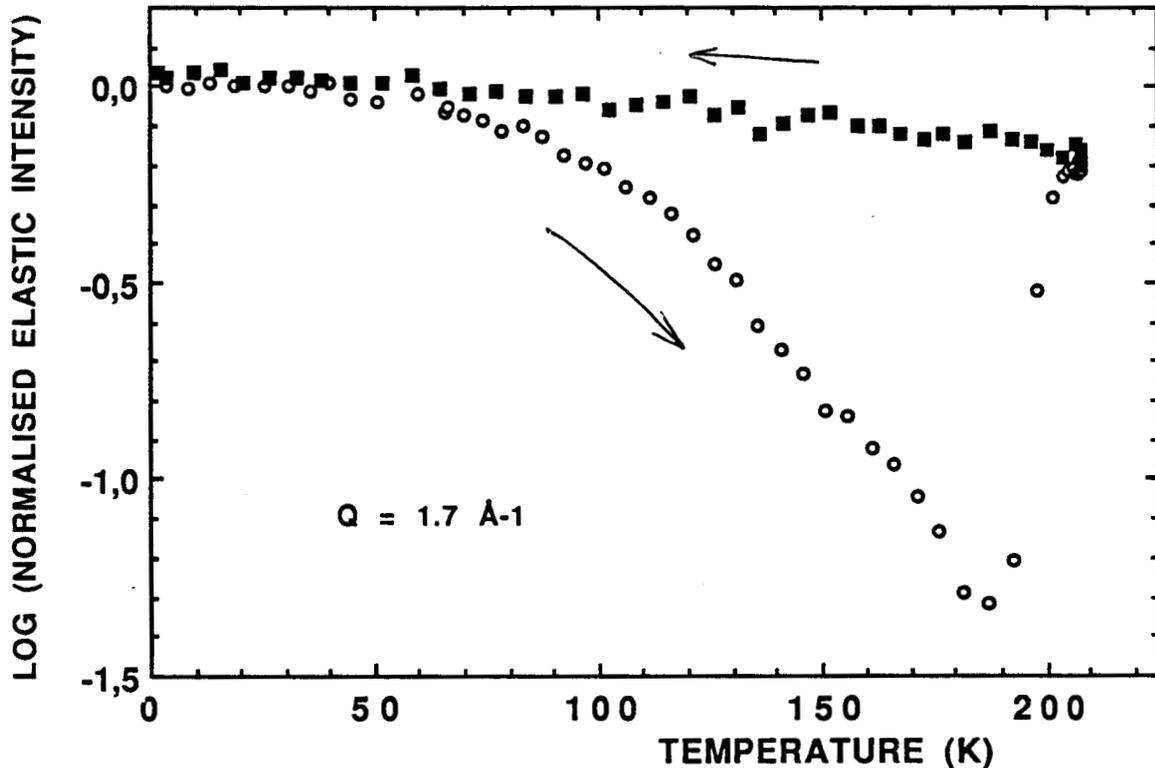


Fig. III-13 : Variation de l'intensité élastique pendant une remontée en température en phase vitreuse, puis une descente en température dans la phase monoclinique.

La diffusion $S(Q, \omega)$ a été mesurée dans la phase monoclinique à $T = 156 \text{ K}$. Celle-ci est purement élastique comme le montrent les quelques spectres de la figure III-14.

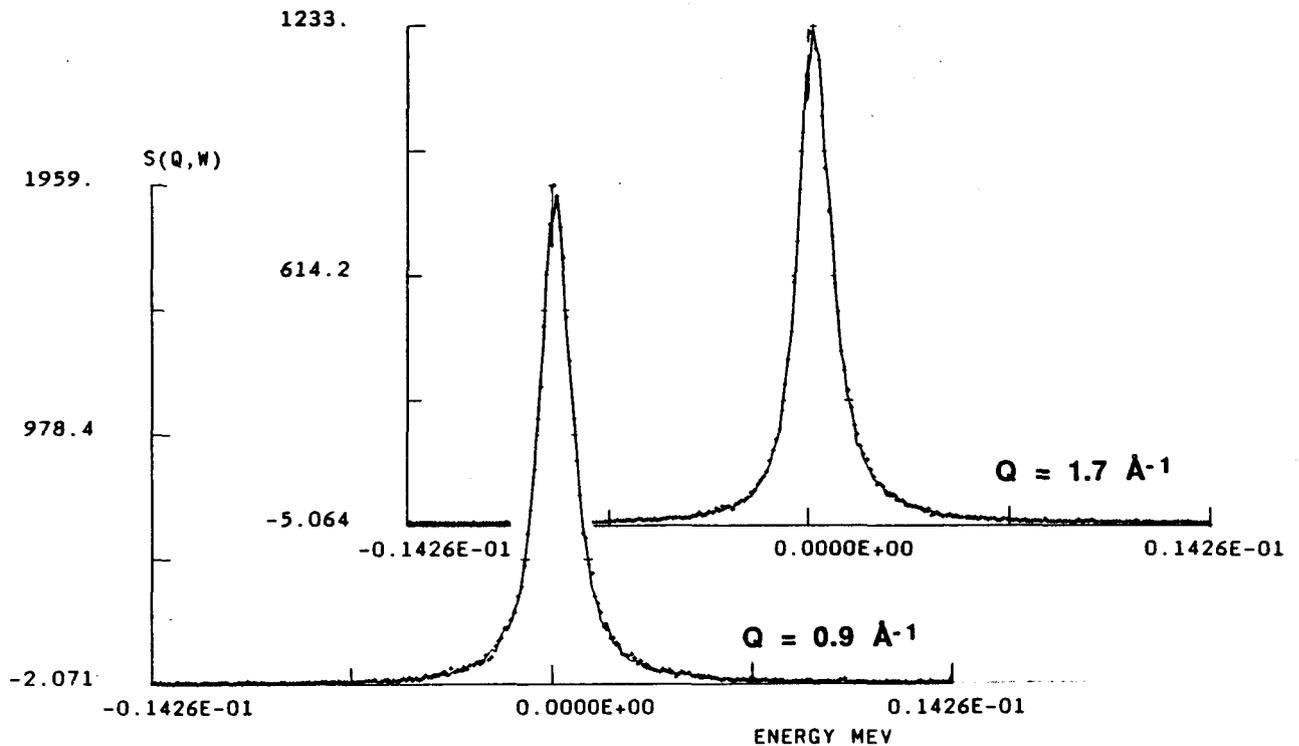


Fig. III-14 : $S(Q, \omega)$ dans la phase monoclinique à $T = 156$ K (+).
Le trait continu représente la fonction de résolution.

Puisqu'il n'y a pas d'élargissement quasiélastique dans la phase monoclinique, l'intensité élastique normalisée par rapport à celle mesurée à 4 K représente réellement le facteur de Debye-Waller $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$. La figure III-13 montre que le déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ dans la phase monoclinique varie pratiquement de façon linéaire avec la température comme le prévoit le modèle de Debye pour les solides harmoniques. $\langle u^2 \rangle$ reste petit dans toute la gamme de température. On a affaire à une phase ordonnée.

Dans la phase vitreuse, pour les températures étudiées $T \geq 140$ K, les spectres montrent un élargissement quasiélastique important qui correspond au mouvement de rotation uniaxiale (Fig. III-17). Cependant, une partie de la diminution d'intensité élastique peut probablement être attribuée au facteur de Debye-Waller puisque, à 85 K, la diffusion observée est purement élastique. L'analyse des données en rapport avec la théorie du mode couplage n'est pas immédiate.

L'évolution de l'intensité intégrée entre $-50 \mu\text{eV}$ et $+50 \mu\text{eV}$ mesurée sur MIBEMOL (Résolution $25 \mu\text{eV}$ FWHM) est reportée sur la figure III-15.

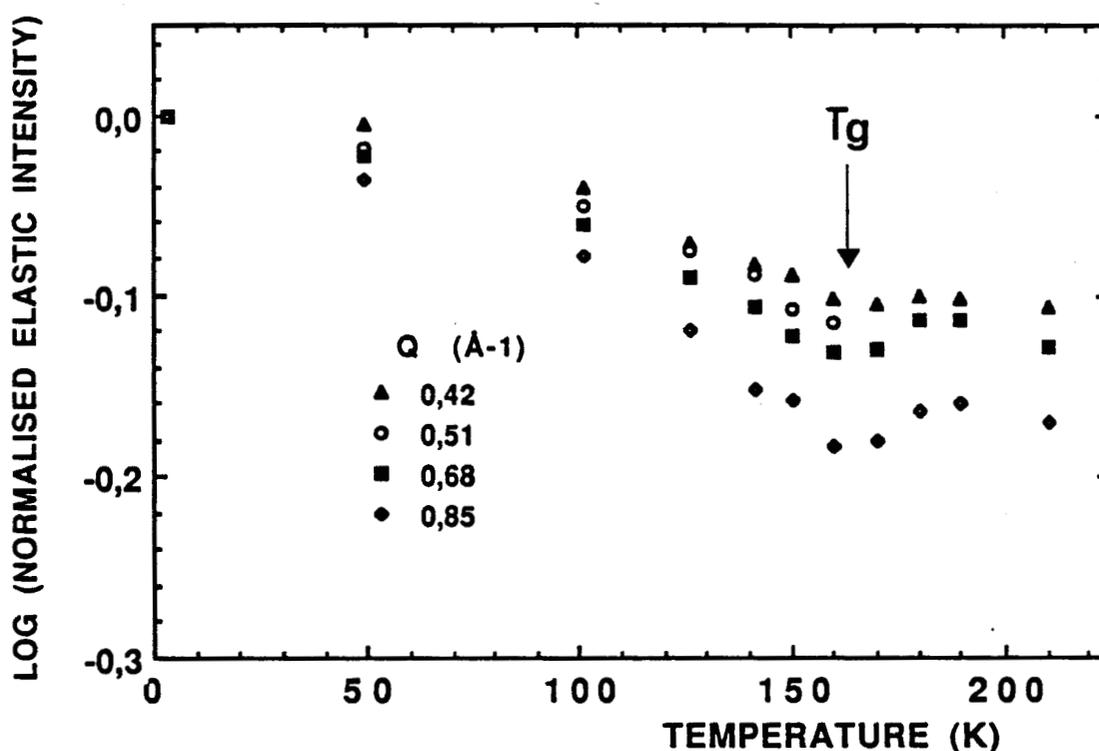


Fig. III-15 : Intensité intégrée entre $-50 \mu\text{eV}$ et $+50 \mu\text{eV}$ en fonction de la température (MIBEMOL).

Pour une même valeur de Q ($Q \approx 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ par exemple) et à la même température, la diminution d'intensité est beaucoup plus faible sur MIBEMOL que sur IN10. Deux phénomènes expliquent ces écarts. D'une part, la diffusion quasiélastique observée sur IN10 apparaît intégrée sur MIBEMOL. D'autre part, la durée des mesures sur MIBEMOL a provoqué des recuits successifs qui ont pu modifier fortement le système.

III - EFFETS D'UN RECUIT EN-DESSOUS DE T_g .

Les figures III-16 représentent les intensités élastiques en fonction de la température quand l'échantillon trempé subit différents traitements thermiques.

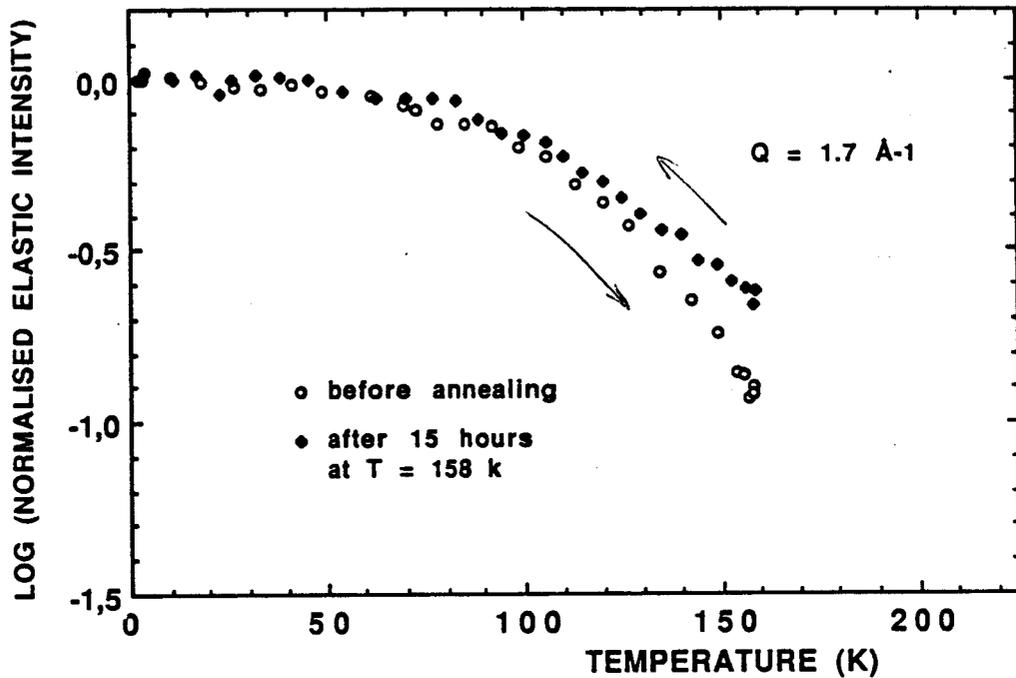


Fig. III-16a : Variation de l'intensité élastique avant et après recuit de 15 heures à 158 K.

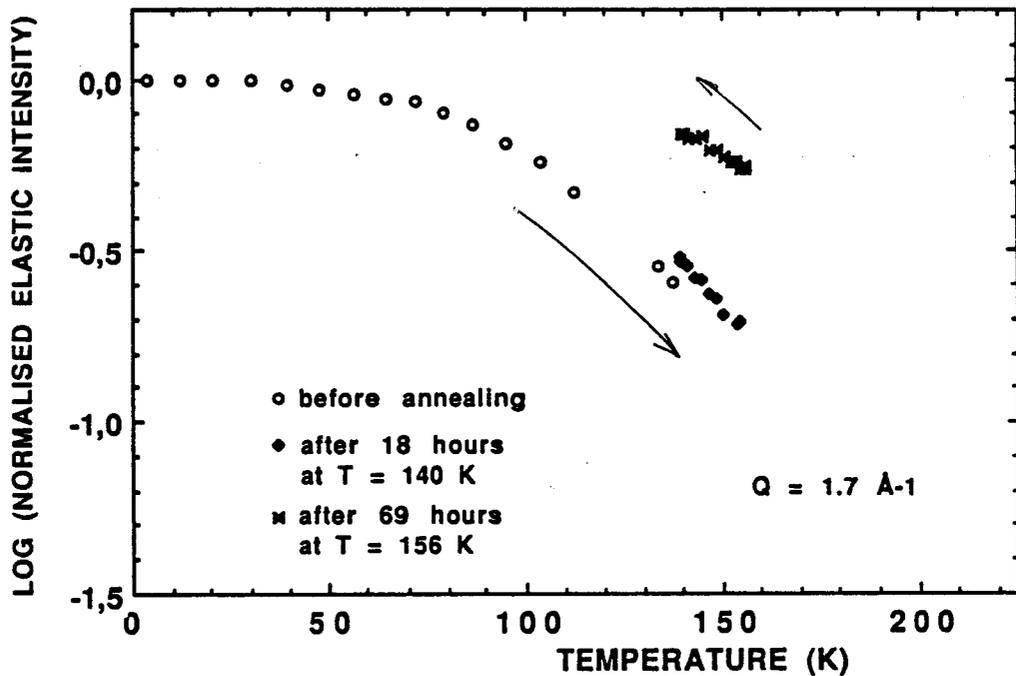


Fig. III-16b : Variation de l'intensité élastique avant recuit et après recuit de 18 heures à 140 K et de 69 heures à 156 K.

Sur la figure III-16a, on constate qu'après 15 heures de recuit à $T = 158$ K, l'intensité élastique a augmenté de 30% environ par rapport à celle mesurée avant recuit. Après un refroidissement lent ultérieur, on

retrouve l'intensité élastique mesurée préalablement à 4 K. L'intensité élastique récupérée pendant un recuit peut être très importante (pratiquement 50% pour le recuit à 156K) comme le montre la figure III-16b.

Les spectres quasiélastiques évoluent également de façon importante au cours du temps. La figure III-17 montre des exemples de spectres au cours de vieillissements isothermes à $T = 162$ K.

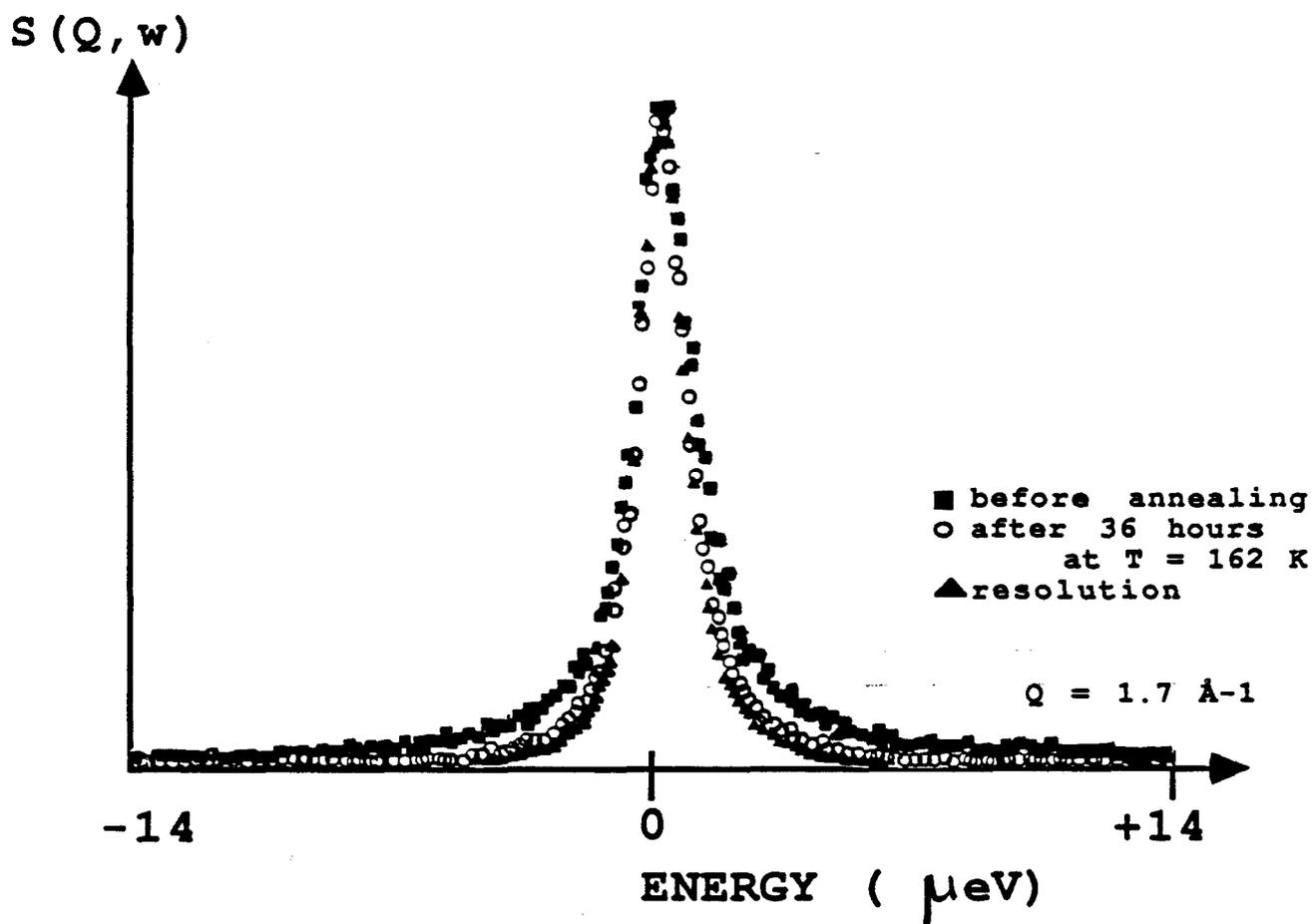


Fig. III-17 : $S(Q, \omega)$ à différents instants d'un recuit dans la phase vitreuse à $T = 162$ K.

On observe une diminution générale de l'élargissement quasiélastique au cours du temps. Les mouvements se ralentissent progressivement jusqu'à être intégrés dans le pic élastique. Simultanément, l'intensité totale (intégrée dans la gamme d'énergie de l'instrument) augmente fortement comme le montre la figure III-18.

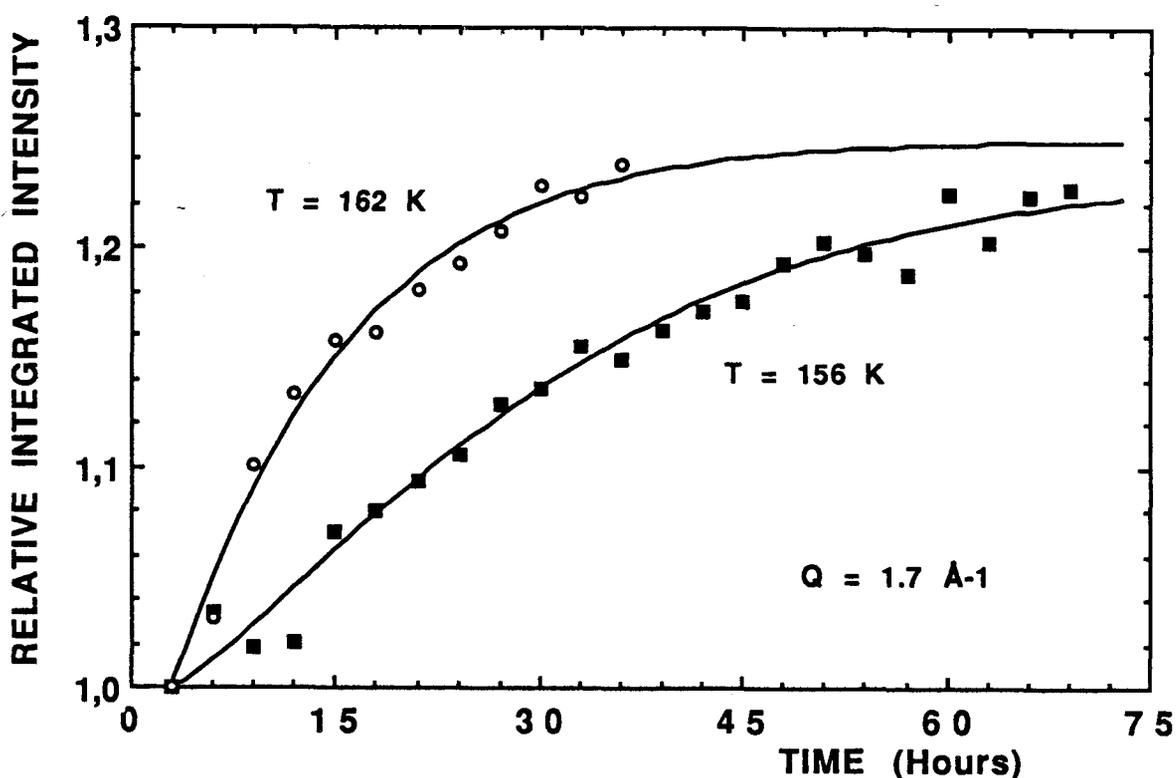


Fig. III-18 : Variation de l'intensité intégrée normalisée par rapport à celle mesurée au début du recuit (3 heures) en fonction du temps. Les courbes représentent le résultat d'un ajustement avec l'expression III-44.

La croissance est immédiate mais lente. La saturation n'est pas atteinte après plusieurs dizaines d'heures. Les cinétiques ressemblent très fortement aux évolutions d'intensité des pics de surstructure mesurées aux rayons X [1-5] qui correspondent à une mise en ordre locale progressive des dipôles moléculaires. Les changements de la dynamique sont probablement corrélés avec la mise en ordre des dipôles. Ce couplage se manifeste par un ralentissement du mouvement uniaxial rapide dû à des modifications des contraintes locales.

Les lois d'évolution temporelles peuvent être représentées par une expression de la forme (exponentielle étirée):

$$S(Q,t) = S(Q,\infty) - [S(Q,\infty) - S(Q,0)] \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \quad (\text{III-44})$$

Ce type de loi est souvent observé dans les systèmes qui relaxent lentement. Les ajustements donnent les paramètres suivants:

T (K)	$S(Q,\infty)/S(Q,0)$	τ (heures)	β
156	1,23	30	1,28
162	1,25	13	1,05

Les temps caractéristiques sont très longs et très sensibles à la température de recuit. Cependant, les deux évolutions apparaissent tendre vers la même limite, au facteur de Debye-Waller près.

Nous avons également ajusté une loi de puissance. L'intensité totale est représentée en échelle Log-Log sur la figure III-19. Une telle loi est bien vérifiée. Malheureusement, les données dont nous disposons s'étendent sur moins de deux décades. On constate que l'évolution de l'intensité totale est faiblement dépendante du temps.

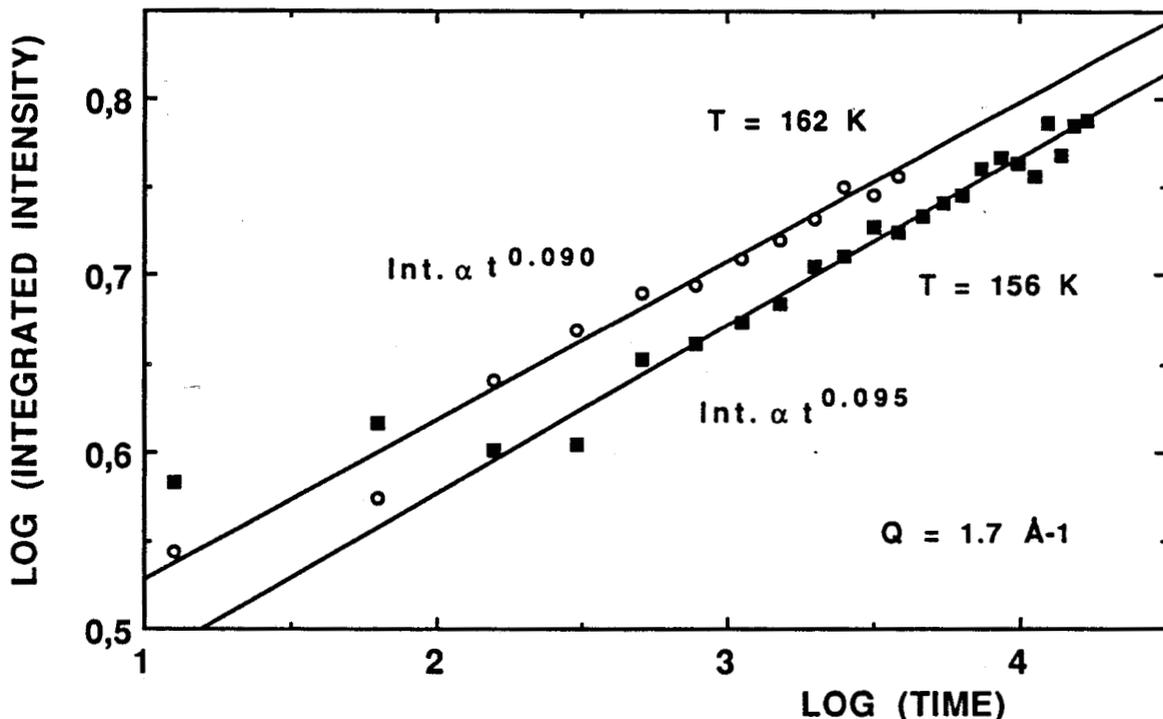


Fig. III-19 : Représentation en échelle logarithmique de l'intensité totale au cours de recuits (Les deux premiers points pour $T = 156 \text{ K}$ ne sont pas pris en compte dans l'affinement).

L'augmentation de l'intensité totale au cours du temps peut probablement être associée à l'intensité inélastique supplémentaire observée aux basses fréquences (0-5 meV) sur les spectromètres en temps de vol IN6 et MIBEMOL (chapitre II). Il serait particulièrement intéressant d'étudier l'évolution temporelle de l'intensité inélastique au cours de vieillissements isothermes. D'autre part, les mouvements lents seraient certainement visibles sur un spectromètre à échos de spin et par RMN.

En considérant la contribution quasiélastique de forme purement lorentzienne, la diffusion élastique a été séparée de la diffusion quasiélastique (Fig. III-20).

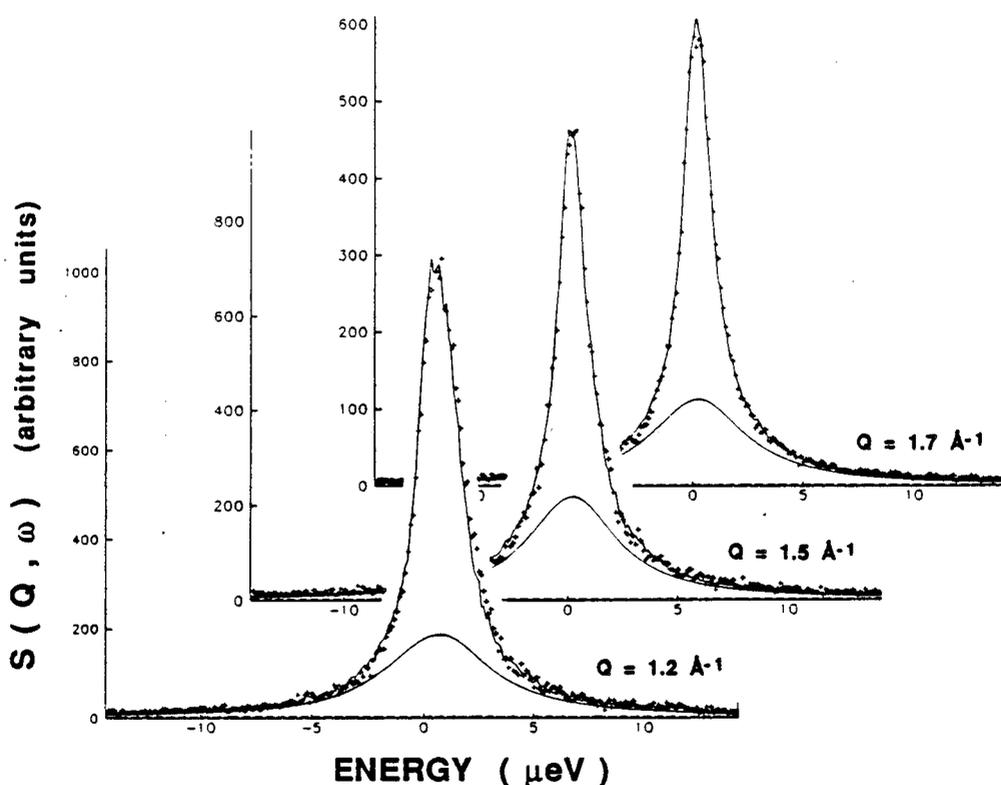


Fig. III-20 : Exemples de séparation des diffusions élastique et quasiélastique dans la phase vitreuse du cyanoadamantane à $T = 156$ K.

On constate que l'EISF ainsi obtenu augmente au cours du temps (Fig. III-21).

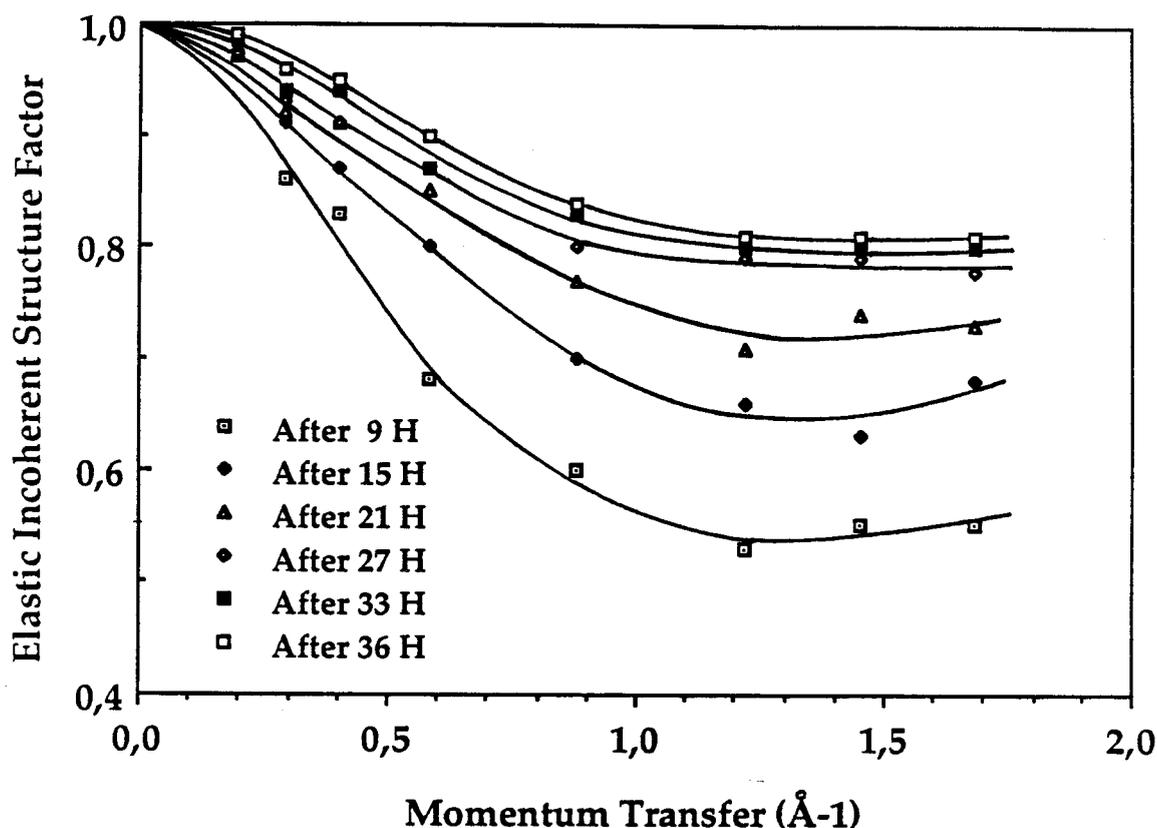


Fig. III-21 : EISF à différents instants d'un recuit à $T = 162$ K. Les traits sont un guide pour l'œil.

L'évolution apparente de l'EISF semble correspondre à des mouvements de plus en plus distribués. En fait, l'existence de corrélations change la forme de la composante quasiélastique et conduit à une amplitude plus élevée à $\hbar\omega = 0$ [7].

Schématiquement, deux mécanismes de mise en ordre local sont envisageables. La première hypothèse est celle d'un ordre se développant en moyenne de manière identique à partir de chaque molécule (régime de type spinodal), la seconde consiste en la croissance de domaines ordonnés de dimension finie à l'intérieur de la matrice désordonnée métastable (mécanisme de nucléation-croissance). Le second mécanisme est caractérisé par des évolutions temporelles sigmoïdales comme c'est le cas dans la phase métastable du mélange cyano/chloroadamantane [5]. Dans notre cas, les cinétiques observées dans la gamme de température étudiée ($T < T_g$) correspondrait plutôt au premier mécanisme, c'est-à-dire à une évolution spatiale des fluctuations qui implique le système dans son ensemble. Le système évolue progressivement vers une phase différente de la phase monoclinique stable basse température.

REFERENCES

- 1 - M. DESCAMPS
J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 7265.
- 2 - M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J.P. CAVROT et M. MULLER
J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) 4213-29.
- 3 - M. DESCAMPS, G. ODOU et J.C. CAUCHETEUX
J. Physique Lett. 46 (1985) L261-5.
- 4 - C. CAUCHETEUX
Thèse de l'Université de Lille I, 1987.
- 5 - J.F. WILLART
Thèse de l'Université de Lille I, 1991.
- 6 - M. BEE, M. FOULON, J.P. AMOUREUX, C. CAUCHETEUX et C. POINSIGNON
J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 337-49.
- 7 - J.M. SAUVAGE et M. DESCAMPS
Mol. Phys. 65 (1988) 1227.

CONCLUSION

Nous proposons dans ce chapitre de faire la synthèse des principaux résultats afin d'en dégager des perspectives. Ce travail a consisté essentiellement à étudier les propriétés dynamiques de systèmes gelés obtenus par trempe de systèmes mésomorphes. Il s'agit précisément de MBBA cristal liquide nématique et du cyanoadamantane cristal plastique.

Selon la vitesse de refroidissement de la phase cristal liquide nématique de MBBA, on produit deux séquences de phases distinctes. La trempe de la phase cristal liquide nématique provoque l'apparition d'une phase nématique gelée C_0 . Le réchauffement lent de la phase trempée C_0 fait apparaître plusieurs transitions de phases irréversibles. De cette manière sont obtenues successivement les phases smectiques C_1 et C_2 puis les phases cristallines C_3 et C_4 . Le refroidissement lent de la phase cristal liquide nématique conduit à la formation successive de deux phases cristallines C_6 puis C_5 .

Nous avons regardé l'influence de la pression (jusque 1 kbar) lorsqu'on réchauffe lentement la phase nématique gelée C_0 . La pression modifie peu le domaine de stabilité des phases smectiques C_1 et C_2 . Par contre, les phases cristallines C_3 et C_4 n'apparaissent plus pour des pressions supérieures à 500 bar environ et on obtient directement la transformation $C_2 \rightarrow C_6$. L'augmentation de la pression conduit à des changements importants au niveau de la stabilité de ces phases. Lors de cette étude, nous avons exploré le diagramme de phases (P,T) lors du réchauffement de la phase gelée C_0 . Des mesures complémentaires doivent être envisagées afin de préciser certains aspects du diagramme (stabilité des phases au voisinage des points triples et lors du refroidissement lent de la phase cristal liquide nématique).

A l'heure actuelle, on dispose d'informations essentielles concernant la structure des différentes phases (nature, longueurs de corrélation). Cependant, ces informations restent partielles. En particulier, on peut espérer préciser l'ordre transverse dans les phases smectiques. Il serait également intéressant de déterminer les structures des phases cristallines. Toutefois, les transformations monotropes ne permettent pas de travailler sur des échantillons monocristallins et il est nécessaire de disposer d'un diffractomètre ayant une bonne résolution pour envisager une détermination à partir d'une poudre.

L'étude de la cinétique des transformations devrait permettre de mieux comprendre la succession de phases métastables. Ce genre d'étude a été fait sur des substances voisines de MBBA: l'hydroxy-

méthoxy-benzylidène-butylaniline (OH-MBBA) qui présente une phase vitreuse et l'éthoxy-benzylidène-butylaniline (EBBA) qui, quelque soit la vitesse de refroidissement, ne présente pas de phase vitreuse [1-2]. Ces deux substances, comme MBBA, présentent plusieurs mésophases solides jusqu'à la température ambiante. Dans les deux cas, les cinétiques de transformation de phases suivent un processus de nucléation thermique. La différence de dimensionalité des transformations ($d = 1$ dans EBBA, $d = 2$ dans OH-MBBA) résulte de la différence d'ordre dans les deux composés.

Les densités d'états de vibrations ont été mesurées par diffusion incohérente des neutrons dans chacune des phases de MBBA et du cyanoadamantane. Dans les phases gelées, il apparaît une diffusion inélastique supplémentaire de basse fréquence dont la variation montre un écart important à la loi de Debye en ω^2 . C'est un phénomène universel caractéristique des verres qui peut être interprété comme une conséquence du ramollissement général de la structure.

Simultanément, dans les phases gelées, l'intensité élastique diminue fortement lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse. Cette intensité manquante apparaît directement liée à l'intensité supplémentaire de basse fréquence. La variation de l'intensité élastique a été analysée dans le cadre de la théorie du mode couplage. Dans le cas de MBBA, nous avons montré que la dépendance en température du facteur de Debye-Waller varie en $\sqrt{T_c - T}$ comme le prévoit la théorie.

La chute d'intensité élastique à l'approche de la température de transition vitreuse a également été observée dans la phase vitreuse du cyanoadamantane. Les spectres sont élargis par de la diffusion quasiélastique correspondant au mouvement de rotation uniaxiale visible dans la gamme de temps 10^{-11} - 10^{-9} s. Toutefois, une partie de la diminution d'intensité élastique peut probablement être attribuée au Debye-Waller.

En dessous de T_g , le cyanoadamantane vitreux est très sensible aux recuits. Nous avons mis en évidence les changements de la dynamique au cours d'un vieillissement isotherme. L'intensité élastique augmente lentement mais de façon importante et simultanément, les mouvements sont fortement ralentis. Les évolutions temporelles sont probablement liées à une mise en ordre local progressive des dipôles moléculaires. Des études par RMN devraient permettre de caractériser cette relaxation très lente.

Les spectres inélastiques mesurées dans MBBA par diffusion incohérente des neutrons ou par diffusion Raman montrent le plus souvent des modifications importantes aux transitions de phases.

L'ordre local est très voisin dans les phases C_0 et C_1 . Par contre, il est profondément modifié aux transitions de phases suivantes.

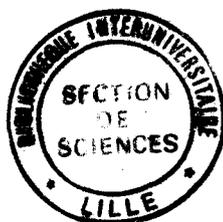
La partie haute fréquence relative aux vibrations intramoléculaires montrent des changements de conformation moléculaire. Une étude par diffusion Raman a permis de préciser les changements de conformation du cœur de la molécule et des chaînes latérales.

Par trempe de la phase cristal liquide nématique, on gèle le désordre, à la fois des centres de masse et des conformations moléculaires. Lors du réchauffement lent de la phase gelée, deux phénomènes entrent en compétition: d'une part, les centres de masse s'ordonnent de sorte que la séquence de phases reflète les différentes étapes d'une mise en ordre de la structure, d'autre part les molécules montrent un désordre dynamique plus important au fur et à mesure que la température augmente.

On peut envisager des études par diffusion Raman sous pression et des expériences sur des échantillons partiellement deutérés pour obtenir des informations complémentaires.

REFERENCES

- 1 - R. FOURET, A. ELOUATIB, C. GORS, M. MORE, G. PEPY et L. ROSTA
Phase Transitions 33 (1991) 209-225.
- 2 - A. ELOUTIB, C. GORS et R. FOURET
Liquid Crystals 9 (1991) 539-550.



RESUME

Ce travail a consisté à étudier les propriétés dynamiques de systèmes gelés obtenus par trempe de substances mésomorphes: cristaux liquides ou cristaux plastiques qui sont des systèmes désordonnés particuliers. Il s'agit précisément de la méthoxy-benzylidène-butyl-aniline (MBBA) et du cyanoadamantane.

Les densités d'états de vibrations dans les différentes phases de MBBA et du cyanoadamantane ont été mesurées par diffusion incohérente des neutrons. Dans les phases gelées, il apparaît une diffusion inélastique supplémentaire de basse fréquence dont la variation montre un écart important à la loi de Debye. C'est un phénomène universel caractéristique des verres qui peut être interprété comme une conséquence du ramollissement général de la structure. La variation de l'intensité élastique a été analysée dans le cadre de la théorie du couplage de modes. Dans le cas de MBBA, nous avons montré que le facteur de Debye-Waller varie comme le prévoit la théorie.

Les spectres inélastiques mesurés dans MBBA par diffusion incohérente des neutrons et par diffusion Raman montrent des changements importants aux transitions de phases, non seulement aux basses fréquences mais également au niveau des vibrations internes. Différentes étapes de la mise en ordre de la structure sont mises en évidence. Les modifications observées à haute fréquence révèlent que certaines transitions de phases affectent la chaîne butyl alors que d'autres sont connectées avec des changements de conformation du cœur de la molécule.