



HAL
open science

Étude par diffraction des rayons X des phases liquides et solides du toluène à la pression atmosphérique

Janine Bruneaux-Pouille

► **To cite this version:**

Janine Bruneaux-Pouille. Étude par diffraction des rayons X des phases liquides et solides du toluène à la pression atmosphérique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1979. Français. NNT : . tel-04636176

HAL Id: tel-04636176

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04636176v1>

Submitted on 5 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
présentée

à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris VI -

par

Janine BRUNEAUX

Pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

*Etude par diffraction des rayons X
des phases liquide et solides du toluène
à la pression atmosphérique*

Soutenue le 20 JUIN 1979

Devant le jury composé de :

M. H. CURIEN	Président
M. P. BARUCH	Examineur
M. L. BOSIO	"
M. A. DEFRAIN	"
M. I. EPELBOIN	"
M. R. FOURME	"
M. J. LASCOMBE	"
M. P. PAPON	"

Je remercie vivement Monsieur Le Professeur H. CURIEN qui a accepté de présider le jury de cette thèse et Messieurs les Professeurs J. LASCOMBE et P. PAPON qui ont bien voulu en être les rapporteurs.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS associé à l'Université Paris VI.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de recherche, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a toujours encouragé avec bienveillance.

Je remercie Monsieur Le Professeur A. DEFRAIN, Responsable de l'équipe dans laquelle j'ai pu effectuer ce travail, qui a toujours porté le plus grand intérêt à mes recherches.

Que Monsieur L. BOSIO, Maître de Recherche au CNRS, qui a constamment guidé mon travail de thèse, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui, que ce soit dans la phase expérimentale ou dans l'interprétation des résultats.

C'est grâce à la collaboration de Messieurs R. FOURME et D. ANDRE, Maîtres-Assistants à l'Université de Paris XII à Créteil, que les structures des phases cristallines du toluène ont pu être résolues, je leur exprime ici ma gratitude pour leur efficacité et les améliorations qu'ils ont apportées à ce texte.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance tous les chercheurs de l'équipe et plus particulièrement à Messieurs M. DUPONT et R. CORTES, Chargés de Recherche au CNRS, qui m'ont apporté une aide efficace.

Je suis aussi très reconnaissante à l'ensemble du personnel technique du laboratoire qui a toujours su répondre à mes demandes, notamment Monsieur G. FOLCHER, Mademoiselle F. HAUBERT et Monsieur S. MAURO qui ont participé respectivement à la réalisation des montages expérimentaux, aux calculs d'informatique et à l'exécution des dessins de ce mémoire.

Je ne saurais omettre Madame G. BAZERQUE qui a réalisé la typographie de ce manuscrit, je tiens à lui témoigner ma gratitude.

PLAN DE LA THESE

<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>PREMIER CHAPITRE : SUR LE POLYMORPHISME DES SUBSTANCES MOLECULAIRES ET LES PROPRIETES DU TOLUENE</i>	4
1 - Intérêt de l'étude structurale des composés moléculaires	4
2 - Conditions d'obtention des phases cristallines métastables à partir des différents états condensés non cristallins.	5
2-1- Liquide surfondu	5
2-2- Solide vitreux et solide amorphe	6
3 - Choix d'un composé moléculaire particulier : le Toluène	8
4 - Polymorphisme et propriétés du toluène	9
<i>DEUXIEME CHAPITRE : DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES SUBSTANCES MOLECULAIRES</i>	14
1 - Détermination de l'ordre moléculaire	17
1-1- Diffraction par les solides cristallins	18
1-1-a Méthodes opérant dans l'espace réel	23
1-1-b Méthodes directes	24
1-2- Diffraction par les liquides et les solides non cristallins	26
1-2-a Fonction de corrélation de paires atomiques totale	26
1-2-b Fonction de corrélation de paires intermoléculaires	29
2 - Détermination de l'ordre moléculaire dans les liquides et les solides non cristallins	34
<i>TROISIEME CHAPITRE : PREPARATION DES ECHANTILLONS DE TOLUENE ET DISPOSITIFS D'ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X</i>	37
1 - Préparation des échantillons cristallins	37
1-a- Elaboration des monocristaux de toluène α par fusion de zone	38
1-b-Elaboration des monocristaux de toluène β	38
2 - Toluène liquide et vitreux	42
2-a- Montage par réflexion	42
2-b- Montage par transmission	45
3 - Toluène amorphe	48

<i>QUATRIEME CHAPITRE</i> : STRUCTURE DES PHASES CRISTALLINES α et β DU TOLUENE	51
1 - Structure du toluène α	51
1-1- Détermination du réseau	51
1-2- Détermination de la structure atomique	52
1-3- Agitation thermique et structure moléculaire	56
2 - Structure du toluène β	63
2-1- Détermination du réseau	63
2-2- Détermination de la structure atomique	64
 <i>CINQUIEME CHAPITRE</i> : DETERMINATION DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE DU LIQUIDE , DU LIQUIDE SURFONDU, DU VERRE ET DU SOLIDE AMORPHE	 66
1 - Rappel des définitions énoncées dans le chapitre II	67
2 - Facteurs de structure	69
3 - Fonctions de corrélation de paires atomiques	79
4 - Fonction de corrélation de paires moléculaires	83
 <i>SIXIEME CHAPITRE</i> : COMPARAISON DES STRUCTURES DES DIFFERENTS ETATS CONDENSES DU TOLUENE	 99
1 - Comparaison des structures des phases cristallines α et β	99
2 - Comparaison des structures des phases cristallines aux phases condensées non cristallines.	105
 <i>CONCLUSION</i>	 114

INTRODUCTION

Les liquides et les solides non cristallins sont caractérisés par un ordre à courte distance, lié à des corrélations interparticulaires qui, surtout dans le cas des liquides peuvent varier avec la température ou la pression. La détermination de la structure du liquide en-dessous du point de fusion est fondamentale dans la mesure où l'arrangement local autour d'un atome ou d'une molécule est la préfiguration de l'ordre qui s'établit à la cristallisation. L'intérêt d'une telle étude est encore accru dans le cas où le liquide est susceptible de cristalliser suivant différentes phases ; on peut en effet penser que c'est la variété cristalline présentant la plus grande analogie structurale avec la phase originelle, qui apparaîtra préférentiellement.

Dans les liquides moléculaires, en plus des modes de vibrations internes, les molécules sont soumises à des réorientations qui se font essentiellement par sauts et diffusion rotationnelle. Le temps de relaxation entre deux réorientations est généralement plus grand que les périodes de vibrations intermoléculaires (comprises entre 10^{-12} et 10^{-13} seconde) et dépend de la structure du liquide, de la température et de la pression. Il y a désordre spatiotemporel et la comparaison entre l'état liquide et l'état solide est féconde parcequ'elle peut permettre de séparer les contributions dues au désordre de celles relatives aux mouvements des molécules.

Bien qu'il n'existe pas de définition précise de l'état solide non cristallin, il est admis de réserver le nom de verre (ou état vitreux) au solide obtenu en refroidissant le liquide en-dessous de la température T_g de transition vitreuse (la viscosité étant alors supérieure à 10^{13} poises) et le nom de solide amorphe, au solide non cristallin obtenu en déposant la vapeur sur un support refroidi à basse température.

Les substances moléculaires, beaucoup plus faciles à obtenir à l'état liquide surfondu ou à l'état solide non cristallin que les corps monoatomiques, ont aussi souvent l'avantage de posséder un polymorphisme plus varié à la pression atmosphérique. Notre choix s'est porté plus particulièrement sur le toluène à cause de sa richesse en états stables ou métastables, liquide ou solides : il est en effet relativement facile de l'obtenir à l'état amorphe ; s'il ne cristallise pas directement en solide stable, le liquide reste facilement en surfusion et peut passer à l'état vitreux ; de plus le liquide surfondu obtenu au réchauffement du verre et du solide amorphe cristallise dans une phase métastable β .

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude par diffraction des rayons X, de l'arrangement moléculaire dans toutes les formes condensées du toluène. Nous avons tout d'abord déterminé les structures des phases cristallines α et β . Malgré les difficultés rencontrées dans l'interprétation théorique des résultats relatifs aux phases non cristallines, nous pourrons ainsi comparer l'ordre à courte distance dans différents états condensés d'une même substance moléculaire.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons certaines propriétés physiques du toluène et son polymorphisme à la pression atmosphérique.

Nous décrirons ensuite les différentes méthodes utilisées dans la détermination des structures cristallines et non cristallines des substances polyatomiques.

Le troisième chapitre sera consacré aux dispositifs expérimentaux et aux divers problèmes pratiques que pose l'étude du toluène liquide, amorphe ou cristallin.

La description de la structure des phases cristallines fera l'objet du chapitre IV.

Le cinquième chapitre concerne la détermination des structures du liquide, du liquide surfondu, du verre et du solide amorphe.

La comparaison de l'ordre à courte distance dans les différentes phases condensées du toluène nous permettra au chapitre VI d'avancer des hypothèses sur les arrangements moléculaires prémonitoires à la cristallisation du liquide surfondu.

.../

CHAPITRE 1

SUR LE POLYMORPHISME DES SUBSTANCES MOLECULAIRES

ET LES PROPRIETES PHYSIQUES DU TOLUENE

1- INTERET DE L'ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES POLYMORPHES

L'intéret suscité par les propriétés physiques des liquides et des solides non cristallins a nécessité le développement des méthodes d'étude de l'ordre à courte distance. Malgré des difficultés pratiques et théoriques assez importantes, les configurations atomiques de nombreux gaz rares, métaux et métalloïdes à l'état liquide ou solide non cristallin ont pu être déterminées par les méthodes de diffraction de rayons X, d'électrons ou de neutrons. L'introduction de techniques de simulation numérique a permis de vérifier sur un certain nombre de modèles, la validité de théories plus ou moins approchées faisant ainsi progresser considérablement la connaissance des milieux condensés non cristallins. Des études de même type relatives aux substances moléculaires se heurtent encore à de grandes difficultés d'interprétation : en effet, les renseignements que l'on obtient par les mesures de diffraction contiennent à la fois des informations sur la structure interne des molécules et sur leurs positions relatives ; la détermination de l'environnement moléculaire nécessite l'utilisation d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Les modèles simples de sphères dures utilisés dans le cas des métaux doivent être remplacés par des modèles beaucoup plus complexes tels que le modèle R.I.S.M. (Rigid Interaction Site Model) qui tient compte des corrélations d'orientation entre molécules. Ces modèles n'ont été appliqués jusqu'à présent qu'à des molécules relativement symétriques (par exemple CCl_4 , C_6H_6) (LOWDEN et CHANDLER, 1974).

Mais les substances moléculaires possèdent souvent, à la pression atmosphérique, un polymorphisme plus varié que les métaux et de plus les conditions d'obtention des phases métastables ou des états hors d'équilibre (tels que les verres ou les solides amorphes) sont moins critiques. La détermination de l'arrangement moléculaire par diffraction des rayons X, même approximative permet d'une part de comparer les structures des phases cristallines stables ou métastables à celles des liquides ou des solides non cristallins au sein desquels elles apparaissent, d'autre part de suivre l'évolution de l'ordre local dans un liquide, en fonction de la température. C'est pourquoi nous avons voulu étudier par diffraction des rayons X, une substance moléculaire pouvant exister à la pression atmosphérique sous différents états condensés :

- cristallin stable et cristallin métastables
- liquide au-dessus et en-dessous du point de fusion
- solides non cristallins.

2- CONDITIONS D'OBTENTION DES PHASES CRISTALLINES METASTABLES A PARTIR DES DIFFERENTS ETATS CONDENSES NON CRISTALLINS

2- 1 Liquide surfondu

Les phases cristallines métastables sont le plus souvent obtenues par cristallisation du liquide maintenu en surfusion et les processus de germination et de croissance sont généralement conditionnés par la présence dans le liquide d'impuretés non solubles qui provoquent la cristallisation. L'élimination de ces impuretés par fractionnement de l'échantillon en fines gouttelettes permet d'augmenter le domaine de température où le liquide reste en surfusion et favorise l'apparition de phases métas-

tables, par germination homogène (DUMAS, 1976). Mais la formation de gouttelettes nécessite d'adjonction dans l'échantillon liquide d'un émulsifiant dont le pouvoir diffractant, souvent important, complique considérablement l'interprétation des données expérimentales de diffraction. Ce procédé n'est donc pas favorable à une étude structurale des composés moléculaires.

2 - 2 Solide vitreux et solide amorphe.

Les phases métastables cristallines peuvent apparaître par transformation des états solides hors d'équilibre formés le plus couramment par dépôt de vapeur à basse température ou solidification des liquides. En accord avec un certain nombre d'auteurs (TOOL, 1946, SHEN, EISENBERG, 1967, MAZIERES, 1978), nous réserverons le terme de verres aux solides non cristallins préparés par refroidissement du liquide (refroidissement lent ou trempe rapide). On obtient un verre quand la viscosité du liquide atteint 10^{13} poises (KAUZMANN, 1948). La transition vitreuse est caractérisée par un changement de pente des courbes représentant les variations du volume spécifique, de l'enthalpie (figure 1.1) et de la capacité calorifique en fonction de la température (MAZIERES, 1978).

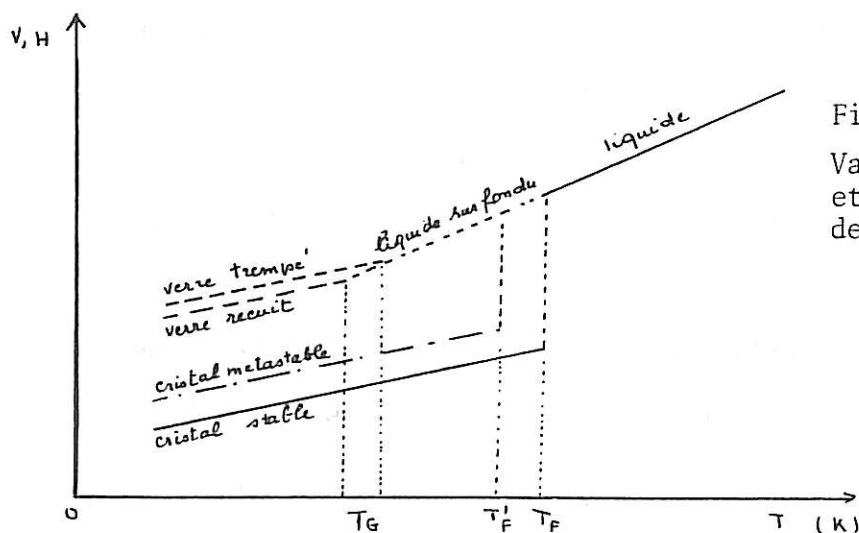


Figure I-1

Variation du volume spécifique et de l'enthalpie en fonction de la température.

.../

La température de transition vitreuse T_g dépend de la vitesse de refroidissement du liquide : quelque soit son mode de préparation, l'entropie d'un verre est toujours supérieure à celle des différentes phases cristallines.

Nous utiliserons le terme de solides amorphes pour caractériser les échantillons non cristallins obtenus par dépôt de la vapeur sur un support froid. Tant que la température de celui-ci est inférieure à une limite qui dépend de la nature de l'échantillon et de la vitesse de condensation (BRUNEAUX, POULLE, DEFRAIN, LINH, 1972), il ne peut s'établir d'ordre à longue distance. A très basse température, les molécules sont figées à leur point d'impact, leur arrangement relatif restant aléatoire comme dans le flux de vapeur. A plus haute température, la migration par diffusion superficielle peut provoquer un regroupement des molécules et l'établissement d'un ordre local différent.

La cinétique de transformation des états hors d'équilibre (tels que le verre ou le solide amorphe) vers l'état d'équilibre (le cristal) est très lente à basse température. Elle dépend de la façon dont les mouvements moléculaires ont été figés au cours du refroidissement. Tout se passe comme si ces solides existaient sous différents états de non équilibre dont les paramètres et très probablement la configuration moléculaire sont liés au mode de préparation des échantillons (LINH, 1971). Des mesures de diffraction effectuées sur des solides non cristallins obtenus dans différentes conditions devraient permettre de déterminer si les variations dans l'arrangement moléculaire se manifestent sur les proches voisins ou à plus longue distance.

.../

3 - CHOIX D'UN COMPOSE MOLECULAIRE PARTICULIER : LE TOLUENE

Pour notre étude structurale, nous avons donc cherché une substance moléculaire pouvant exister dans différents états condensés : cristallin stable et cristallins métastables, liquide en surfusion amorphe et vitreux.

Différentes substances polymorphes étaient susceptibles de nous intéresser : l'orthocrésol, l'acétamide, la glace, le phénol et le toluène. Nous avons donc étudié les conditions de formation des états métastables de ces différentes phases.

Nous avons réussi à préparer l'orthocrésol et l'acétamide à l'état amorphe (DEFRAIN, LINH, POULLE, 1968,1969) : en outre nous avons précisé les conditions de formation et de cristallisation des dépôts amorphes de phénol et de glace (BRUNEAUX-POULLE, DEFRAIN, LINH 1969). L'acétamide et la glace amorphes cristallisent bien en une phase métastable mais aucun de ces composés ne peut être obtenu à l'état vitreux, c'est-à-dire que le liquide cristallise toujours au cours du refroidissement (BRUNEAUX-POULLE, DEFRAIN, LINH, 1972). Le phénol ne se vitrifie pas par refroidissement du liquide ; l'orthocrésol se vitrifie mais ne cristallise pas en phase métastable. Le tétrachlorure de carbone qui appartient à la classe des composés globulaires semblait un matériau intéressant ; cependant après avoir précisé les conditions de formation des différentes phases cristallines (BADIALI, BRUNEAUX-POULLE, DEFRAIN, 1976) nous n'avons pas réussi à l'obtenir à l'état vitreux ; il a été obtenu à l'état amorphe mais dans des conditions expérimentales délicates, à la température d'ébullition de l'hélium liquide (WENZEL, 1976).

Seul le toluène s'est avéré comme une substance de choix : il reste facilement en surfusion, il s'obtient à l'état vitreux (à partir du liquide) et amorphe (à partir de la vapeur) ; et le liquide surfondu, issu des phases amorphe et vitreuse peut cristalliser en une variété métastable : le toluène β .

4 - POLYMORPHISME ET PROPRIÉTÉ DU TOLUÈNE

Des domaines d'existence des différentes phases du toluène sont représentées sur le diagramme de la figure I-2 . Le tableau I rassemble quelques unes de ses propriétés physiques. Le toluène $C_6H_5CH_3$ est liquide à la température ambiante. Le point de fusion de la phase cristalline stable α est 178 K

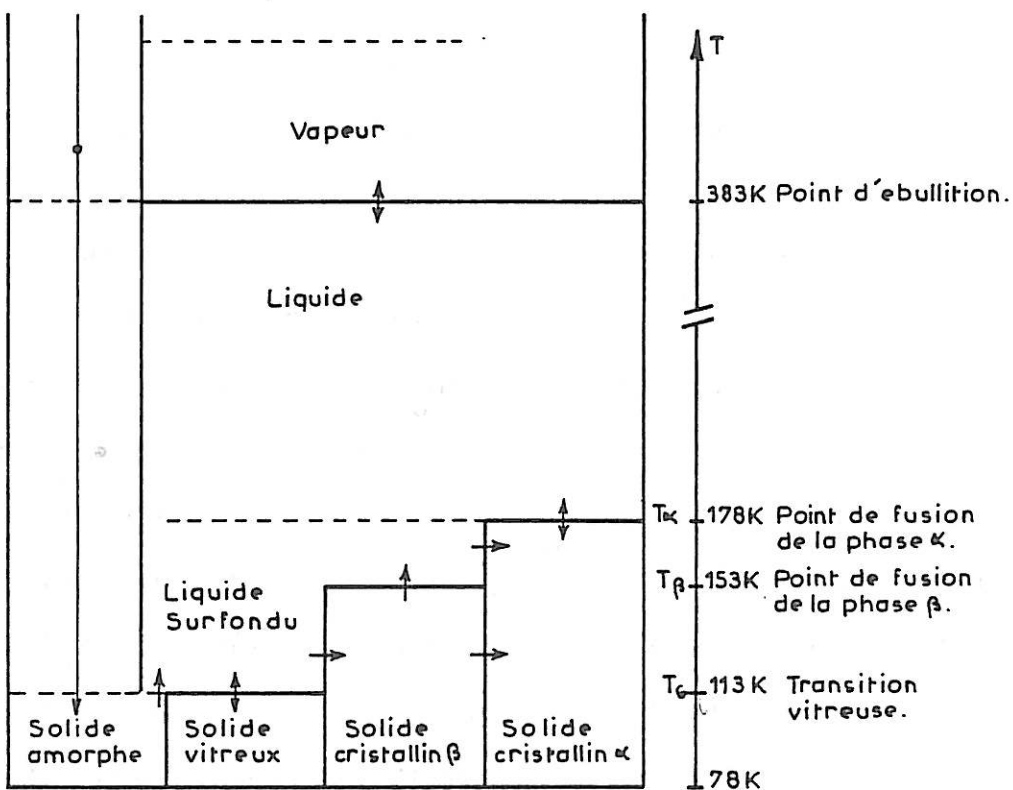


FIGURE II-1 Transitions de phases et polymorphisme du toluène à la pression atmosphérique.

La viscosité du liquide surfondu croît très rapidement quand la température diminue (tableau 1b) et la transition vitreuse se produit aux environs de 113 K. Cette transition est réversible et au réchauffement, le liquide surfondu, obtenu par transformation du verre peut cristalliser en une phase métastable β . La fusion de cette phase est très difficile à observer car le toluène β se transforme le plus souvent spontanément en phase stable α . La température de fusion de la phase β a cependant pu être mesurée lors d'expérience réalisées sur des échantillons de très faible masse (DUPONT, 1968, DUPONT, DEFRAIN, JAMET, LINH, 1968) : elle est de 153 K ; la chaleur latente de fusion est environ moitié de celle de la phase α (tableau 1a). Si aucun germe cristallin n'apparaît dans le liquide surfondu provenant de l'état vitreux, ce liquide peut être maintenu en équilibre métastable jusqu'à la température de fusion normale du cristal α .

Pour que des germes cristallins métastables β apparaissent il semble obligatoire que l'échantillon soit passé par l'état solide non cristallin. On n'observe en effet jamais dans ce cas la cristallisation directe du liquide surfondu en phase stable α qui n'apparaît que par transformation de la phase β . Ce sont par contre toujours des germes de cristal α qui se développent au sein du liquide si l'échantillon cristallise au cours du refroidissement avant d'atteindre l'état vitreux.

Le solide amorphe, obtenu par condensation lente de la vapeur sur un support maintenu en dessous de 113 K, se comporte au réchauffement comme le verre : la cristallisation du liquide surfondu, si elle se produit, a lieu en phase métastable β .

En résumé, la phase β apparaît par cristallisation du liquide surfondu issu des solides non cristallins, la phase α s'établit toujours par cristallisation directe au cours du refroidissement du liquide.

On peut se demander si l'arrangement moléculaire caractéristique de la phase β métastable ne préexiste pas déjà dans l'état non cristallin puis dans le liquide en surfusion.

Les résultats de RMN (BAUER, ALMS, BRAUMAN, PECORA, 1974), et de diffusion Rayleigh dépolarisée (BERTUCCI, BURNHAM, ALMS, FLYGARE, 1977) montrent que les corrélations d'orientation de paires moléculaires sont relativement faibles dans le toluène dont le moment dipolaire est peu élevé. Les expériences de diffusion Rayleigh effectuées sous pression, à la température ambiante donnent la variation des temps de relaxation de réorientation en fonction de la viscosité du liquide. Dans le domaine de pression exploré (2 à 0,1 Kbars, tableau 1c), la viscosité du toluène reste comparable à celle du liquide à la pression atmosphérique entre 195 et 293 K (tableau 1b) et aucune mesure n'a été faite jusqu'à présent dans le liquide surfondu à proximité de la transition vitreuse.

En utilisant la diffraction des rayons X, nous nous proposons donc de suivre l'évolution en fonction de la température de l'ordre à courte distance dans le toluène liquide de part et d'autre du point de fusion du solide stable, de préciser l'influence du mode de préparation des solides non cristallins sur les corrélations entre molécules et de vérifier l'hypothèse d'une analogie structurale entre les formes cristallines et la phase liquide à différentes températures au sein de laquelle elles apparaissent.

1a - Quelques propriétés physiques du toluène

Point d'ébullition	383 K
Point de fusion α	178,15 K
Point de fusion β	153 K
Masse molaire	92,13 g
Chaleur latente de fusion α	71,89 KJ/Kg
Chaleur latente de fusion β	35,85 KJ/Kg
Chaleur de vaporisation	355 KJ/Kg
Conductivité thermique à 293 K	0,15 watt/m/K
Moment dipolaire	0,37 Debye

Propriétés au point critique

Température	593,75 K
Pression	40,795 bars
Masse volumique	0,2913 g/cm ³

1b - Variation avec la température de quelques propriétés

Température (K)	Masse volumique g/cm ³ (a) (b)	Viscosité poise (c) (d)	Chaleur molaire Joules/mole/K		Dilatation thermique, x10 ³	Compressibilité cm ² /dyne
			liquide	solide		
113	1,04	10 ¹³	143,3	64,79 (f) veine	-	-
178	0,975	0,162	132,7 (e)	81,51 _{α} (e)	-	4,15
250	0,905	13 10 ⁻³	144,2		1,01	6,7
293	0,866	5,8 10 ⁻³	158,84		1,075	9,0
353	0,81	3,2 10 ⁻³	171,38 (f)		1,71	-
393	0,77	2,3 10 ⁻³	188,1		1,2	-

(a) - (GALLANT, 1969)

(b) - (BOSIO et al, 1976)

(c) - (BARLOW et al, 1969)

(d) - (ISLAM et al, 1976)

(e) - (KENNETH, 1929)

(f) - (DWORKIN, 1972)

.../

1 c - Masse volumique et viscosité à différentes pressions
(T = 293 K)

Pression bars	Masse volumique g/cm ³	Viscosité (h) poises
2000	0,957	10 10 ⁻³
1500	0,9415	13,5 10 ⁻³
1000	0,921	10,03 10 ⁻³
500	0,897	7,75 10 ⁻³
300	0,884	6,8 10 ⁻³
200	0,874	6,35 10 ⁻³
100	0,872	5,9 10 ⁻³

(h) - (BERTUCCI et al , 1977)

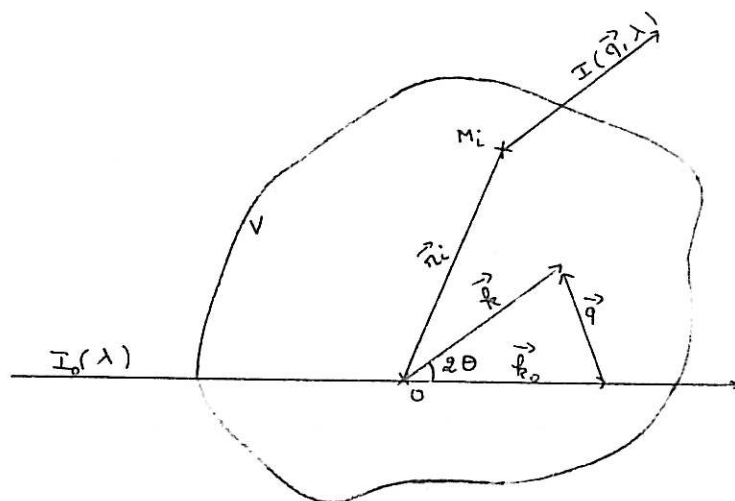
.../

DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES SUBSTANCES MOLECULAIRES

Le phénomène de diffraction (des rayons X, des neutrons ou des électrons), utilisé dans l'étude des états condensés, est le résultat des interactions entre l'onde incidente et le milieu irradié. Les diagrammes de diffraction des rayons X donnent des informations sur la distribution des électrons. Dans un cristal, on peut généralement en déduire la position des atomes dans la maille élémentaire, alors que dans un liquide ou un solide non cristallin, les fonctions de distribution radiale atomique que l'on obtient ne sont qu'une moyenne dans le temps et l'espace, ramenée à une dimension, des structures tridimensionnelles instantanées.

La figure II-1 schématise la diffraction des rayons X par un ensemble de particules. Considérons un volume V , comprenant N particules, irradié par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 , se propageant dans la direction du vecteur d'onde \vec{k}_0

FIGURE II-1 Diffraction des rayons X par la matière.



.../

L'amplitude diffractée par ce volume dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} faisant un angle 2θ avec celle du faisceau incident, est la somme des amplitudes diffractées dans cette direction par les N particules du volume V .

Une particule quelconque i (atome ou molécule) dont le centre de masse M_i est situé à l'extrémité du vecteur $\vec{OM}_i = \vec{r}_i$, a son orientation repérée par un vecteur $\vec{\Omega}_i$ défini par les trois angles d'Euler $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ dans le système de référence choisi. L'amplitude diffractée par cette particule dépend du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ et dépend aussi, si la particule n'est pas sphérique, de l'orientation du vecteur $\vec{\Omega}_i$ dans le système de référence choisi.

L'amplitude diffractée par le volume V s'écrit :

$$A(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N a_i(\vec{q}, \vec{\Omega}_i) \cdot \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{II-1})$$

et l'intensité totale diffractée est :

$$I_t(\vec{q}) = A(\vec{q}) \times A^*(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N a_i(\vec{q}, \vec{\Omega}_i) \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N a_j^*(\vec{q}, \vec{\Omega}_j) \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{II-2})$$

Si les amplitudes a_i sont les transformées de Fourier des distributions électroniques de chaque atome du volume V , (c'est-à-dire les facteurs de diffusion atomique), l'expression (II-2) permet de déterminer, à partir de l'intensité expérimentale, la distribution des atomes.

Une telle interprétation est délicate dans le cas des composés moléculaires non cristallins, car il est difficile de distinguer les contributions spécifiques de chaque type d'atomes et en particulier de mettre en évidence les corrélations intermoléculaires. Cependant,

dans certaines conditions que nous préciserons, le traitement de l'intensité expérimentale peut être fait en considérant que les éléments diffusants sont les molécules ; l'interprétation des données fournit alors des indications sur leur environnement moyen.

Nous présenterons dans ce qui suit, les traitements adoptés pour décrire l'ordre atomique et moléculaire dans les différentes phases cristallines et non cristallines, solides et liquide du toluène.

.../

1 - DETERMINATION DE L'ORDRE ATOMIQUE

Pour interpréter l'expression (II-2) en termes de distribution atomique, il faut admettre que la répartition électronique autour des atomes étant supposée sphérique, les facteurs de diffusion atomiques f_i ne dépendent pas de la position de $\vec{\Omega}_i$ dans le système de référence choisi. Si le milieu étudié est un composé moléculaire, cette hypothèse implique que les liaisons de valence ne modifient pas trop la répartition radiale de la densité électronique autour des atomes de la molécule : cette approximation des atomes indépendants a été vérifiée pour quelques molécules comme l'eau, NH_3 , HF (BLUM, 1971, BLUM, TORRUELLA, 1972). L'amplitude diffractée par les N atomes du volume V est donnée par l'expression (II-1) où $f_i = a_i$. L'intensité devient :

$$I_t(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N f_i(q) \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N f_j(q) \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{II-3})$$

Dans le cas des cristaux où la répartition des atomes est tri périodique, les amplitudes diffractées sont nulles (aux phonons et à la diffusion thermique près), sauf pour certaines directions \vec{k} définies par la relation de Bragg. Les intensités des réflexions de Bragg dépendent de la position des atomes dans la maille et la détermination des intensités diffractées par les différents plans réticulaires permet de déterminer la structure atomique du cristal.

Dans le cas des liquides ou des solides non cristallins, toutes les orientations sont également probables. La répartition de l'intensité diffractée admet une symétrie de révolution autour du faisceau incident ; l'intensité diffractée ne dépend que du module vecteur de

diffusion \vec{q} et sa valeur moyenne observable expérimentalement s'exprime par la relation de Debye :

$$\bar{I}_t(q) = \langle I_t(q) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(q) f_j(q) \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \quad (\text{II-4})$$

où r_{ij} représente la distance entre les atomes i et j , la moyenne étant effectuée sur toutes les directions de l'espace.

Nous résumerons dans ce qui suit les méthodes de recherche des structures atomiques dans des composés cristallins et non cristallins.

1 - 1 - DIFFRACTION PAR LES SOLIDES CRISTALLINS

L'amplitude diffractée par le cristal dans la direction \vec{k} est donnée par la relation (II-1); elle est égale au facteur de structure F_{hkl} de la maille pour le plan de diffraction d'indices $h k l$

La relation (II-1) s'écrit alors :

$$A(q) = F_{hkl} = \sum_{i=1}^m f_i(q) \exp [2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i)] \quad (\text{II-5})$$

où m représente le nombre d'atomes par maille,

x_i, y_i, z_i les coordonnées réduites de l'atome i et

$f_i(q)$ son facteur de diffusion

En réalité les atomes du cristal vibrent autour de leur position d'équilibre et le facteur de structure dépend de la température T : si $B_i(T)$ est l'amplitude du facteur d'agitation thermique à la température T , le facteur de structure est donné par la relation :

$$F_H = \sum_{i=1}^m f_i(q) \exp(2\pi i \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}_i) \exp\left(-\frac{B_{i(T)} \cdot \sin^2 \theta_H}{\lambda^2}\right) \quad (\text{II-6})$$

Dans cette écriture symbolique, \vec{H} représente les indices du plan hkl de diffraction, θ_H l'angle de Bragg associé à ce plan et \vec{r}_i les coordonnées de l'atome i .

Résoudre une structure cristalline consiste à déterminer :

- les paramètres cristallins de la maille,
- le nombre d'atomes par maille,
- le groupe spatial et le nombre d'atomes indépendants dans l'unité asymétrique,
- la position \vec{r}_i de l'atome i et son facteur d'agitation thermique $B_{i(T)}$

Les diagrammes Debye-Scherrer effectués sur des échantillons polycristallins ne permettent de déterminer les paramètres du réseau et le nombre d'atomes par maille que dans le cas de structures très simples, par exemple pour un réseau cubique ou hexagonal. Il n'est pas étonnant que le réseau orthorhombique proposé par BISWAS et SIRKAR (1957) pour le toluène α à partir de clichés Debye-Scherrer enregistrés sur films, se soit révélé inexact : à titre d'exemple, la figure (II-2) montre un des meilleurs diagrammes de diffraction d'un échantillon de toluène enregistré à l'aide d'un diffractomètre à axe vertical décrit dans le chapitre suivant ; on voit que la superposition de certaines raies de diffraction rend difficile l'interprétation des diagrammes ; de plus l'échantillon comporte généralement quelques gros cristaux et l'intensité relative des raies est faussée par les orientations préférentielles.

En dehors des cas très simples, une structure ne peut être résolue qu'à partir des mesures des intensités des taches de diffraction obtenues avec des monocristaux. L'indexation de ces taches conduit aux

I (unités arbitraires)
 λ Cu K α

104011_102

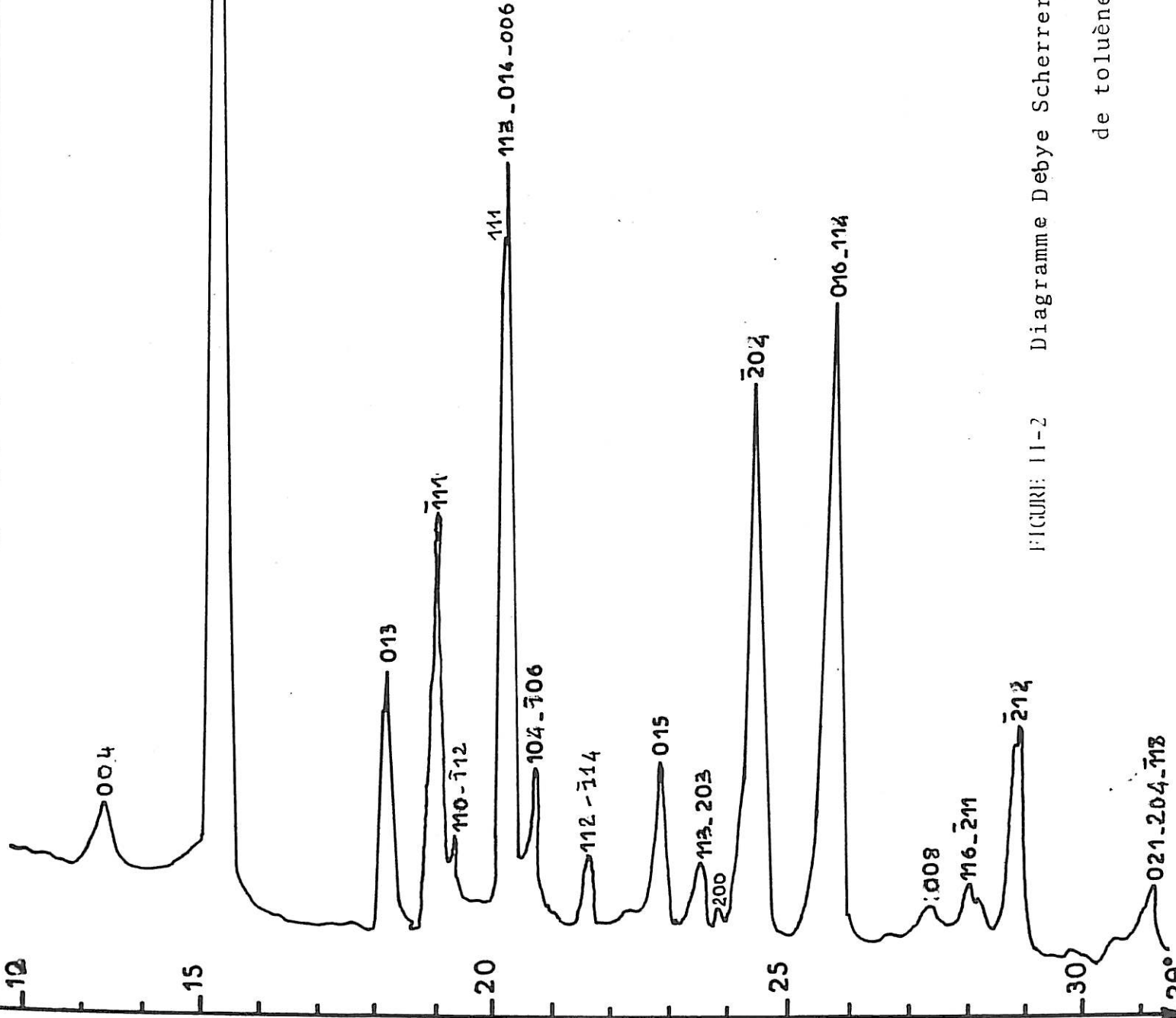


FIGURE 11-2 Diagramme Debye Scherrer d'un échantillon polycristallin de toluène α

paramètres du réseau et permet de choisir les groupes d'espace compatibles avec les extinctions systématiques observées. La détermination du réseau est relativement simple si les monocristaux peuvent être orientés suivant les axes principaux de la maille et l'interprétation des données de diffraction se fait sans ambiguïté. Ce n'est pas le cas si le monocristal a une orientation quelconque. C'est pourtant dans ces conditions que nous avons effectué les premières mesures sur des monocristaux de toluène α qui semblaient conduire à un réseau orthorhombique dont la symétrie s'est révélée par la suite incompatible avec les intensités mesurées (BOSIO et al , 1973).

Pratiquement on dispose de l'intensité I_H^{obs} des taches de diffraction. I_H^{obs} est relié au module du facteur de structure calculé $|F_H|$ par un facteur d'échelle K qui tient compte des conditions expérimentales :

$$|F_H| = K (I_H^{obs})^{1/2} \quad (II-7)$$

Le facteur d'échelle K et le facteur d'agitation thermique B commun à tous les atomes sont déterminés par la méthode de Wilson.

On trace, à partir des relations (II-6) et (II-7), en fonction de

$\left\langle \frac{\sin^2 \theta_H}{\lambda^2} \right\rangle$, la droite d'équation :

$$\text{Log} \frac{\langle I_H^{obs} \rangle}{m \langle \sum_{i=1}^Z f_i^2(q) \rangle} = \text{Log} K^2 - 2B \left\langle \frac{\sin^2 \theta_H}{\lambda^2} \right\rangle$$

où les termes entre crochets $\langle \rangle$ désignent les valeurs moyennes prises dans des couches sphériques concentriques du réseau réciproque, centrées sur l'origine.

.../

K et \bar{B} sont respectivement déterminés par l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

D'après l'expression (II-5) nous pouvons écrire :

$$F_H = |F_H| \exp(i \phi_H)$$

où ϕ_H est la phase du facteur de structure du plan

L'expérience ne conduisant qu'au module du facteur de structure (relation II-7), le problème consiste à déterminer les positions r_i des atomes dans la maille ou, ce qui revient au même, la phase ϕ_H . Les différentes méthodes capables de résoudre le problème des phases, comparent les facteurs de structure observés aux facteurs de structure calculés dans différentes hypothèses structurales.

Le nombre d'atomes indépendant dans l'unité asymétrique est réduit de moitié par la présence d'un centre de symétrie ; si celui-ci n'a pu être mis en évidence par l'examen des extinctions systématiques, on utilise un test statistique en comparant la distribution théorique des facteurs de structure "normalisés" $|E_H|$ à la distribution expérimentale. Les facteurs de structure sont normalisés par la relation :

$$|E_H| = \frac{|F_H|}{\sigma_2} \quad \text{avec} \quad \sigma_2 = \frac{m}{\sum_{i=1}^m f_j^2(q)}$$

Les valeurs théoriques statistiques ci-dessous donnent les distributions des $|E_H|$ pour les groupes centrés et non centrés.

	Groupe centré	Groupe non centré
$\langle E_H \rangle$	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736

Il reste à résoudre le problème des phases en choisissant pour le cristal l'un des groupes d'espace possibles, compatibles avec les tests statistiques. Ceci peut être fait par plusieurs méthodes dont l'efficacité dépend de différents facteurs (tels que la composition de la molécule, la présence d'atomes lourds, le nombre et la répartition des données expérimentales) :

- la méthode de Patterson qui permet de mettre facilement en évidence toutes les distances interatomiques. Dans le cas du toluène, les fonctions de Patterson calculées, se sont avérées inexploitable à cause du grand nombre d'atomes de carbone de poids identique et de l'indiscernabilité des distances inter et intramoléculaires.
- les méthodes opérant dans l'espace réel qui donnent directement les coordonnées $(x, y, z)_i$ des atomes dans la maille en partant de positions générées de façon aléatoire.
- les méthodes directes qui, dans l'espace réciproque, utilisent un certain nombre de relations plus ou moins probables entre les phases des facteurs de structure.

Grâce à la collaboration de R. FOURME et D. ANDRE du laboratoire de Physicochimie Structurale de l'UER de Sciences de CRETEIL Val de Marne, ce sont ces deux dernières méthodes qui nous ont permis de résoudre respectivement les structures des phases β et α du toluène. Nous en résumerons les principaux éléments.

.../

1-1 a - Méthodes opérant dans l'espace réel.

On recherche l'accord entre un modèle structural donné et les résultats expérimentaux, par l'intermédiaire d'une fonction des paramètres structuraux. La convergence vers la solution réelle est mesurée par les

facteurs résiduels R ou WR tels que :

$$R = \frac{\sum w \left| |F_H^{\text{obs}}| - |F_H| \right|}{\sum w |F_H^{\text{obs}}|} \quad wR = \frac{\left[\sum w \left| |F_H^{\text{obs}}| - |F_H| \right|^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum w |F_H^{\text{obs}}|^2 \right]^{1/2}}$$

où w est le poids statistique attaché à la réflexion H, F_H^{obs} et F_H étant les facteurs de structures observés et calculés.

Le choix des coordonnées de départ pose des difficultés quand la maille contient un grand nombre d'atomes dont les positions doivent être générés de façon aléatoire par la méthode de Monte-Carlo. Pour abaisser le nombre de paramètres structuraux on utilise la notion de groupe rigide. Le programme PYTHIE mis au point par D. ANDRE, A. FOURME et M. RENAUD (1972) a permis de résoudre ainsi la structure du toluène β en prenant la molécule comme groupe rigide.

Le nombre des paramètres structuraux de chaque groupe rigide est réduit à 6 : trois paramètres d'orientation et trois de translation.

Les paramètres du groupe rigide, tirés au hasard sont affinés par un algorithme de minimisation du facteur résiduel en n'utilisant qu'un petit nombre de réflexions sélectionnées (de façon à limiter le temps de calcul). Si le facteur résiduel est inférieur à un seuil d'acceptation fixé à l'avance, les paramètres sont affinés ; le nombre de réflexions utilisées est augmenté à chaque cycle d'affinement, jusqu'à une certaine limite. Au bout de cet affinement, si le facteur résiduel est inférieur à un résiduel d'acceptation fixé à l'avance, le modèle structural est retenu pour un affinement ultérieur avec l'ensemble des données expérimentales.

1 - 1 - b Méthodes directes

Ces méthodes permettent de trouver directement les phases à partir de considérations mathématiques sur les valeurs expérimentales des modules des facteurs de structure normalisés. En utilisant le fait que la densité électronique se définit comme une série de Fourier toujours positive, on obtient des inégalités entre les modules des facteurs de structures normalisés les plus élevés, donc des relations entre leurs phases.

La structure du toluène α a été résolue par la méthode d'addition symbolique : en avançant des hypothèses sur le signe d'un nombre restreint de phases prises comme origine on déduit celui de toutes les autres en éliminant progressivement les hypothèses de départ incompatibles avec l'ensemble des données.

Pratiquement, la procédure est la suivante :

1 - Attribution de l'origine et choix de quelques réflexions symboliques

On fixe l'origine de la maille à l'aide de quelques réflexions en leur attribuant une phase nulle et on sélectionne en plus quelques plans auxquels on affecte une phase symbolique. Dans le cas de structures centrosymétriques, le problème est simplifié du fait que ϕ_H ne peut prendre que deux valeurs (0 et π). On choisit de préférence des plans de facteur de structure intense utilisés dans de nombreuses relations de Sayre (1957) telles que

$$\phi_H = \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \quad \text{ou} \quad \phi_H = \langle \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \rangle_{H'}$$

dans la seconde relation, H est un vecteur fixe et H' varie sur tous les vecteurs réciproques pour lesquels H-H' existe.

2 - Exécution d'un cycle d'addition symbolique

Les signes des phases déterminés à ce stade par les relations de Sayre se présentent le plus souvent comme des produits de symboles.

3 - Détermination par la fonction des phases des valeurs numériques

les plus probables des phases des réflexions symboliques.

Ce sont celles qui rendent maximum la fonction des phases définie par RICHE (1972). Notons que plusieurs solutions peuvent conduire à des valeurs comparables de cette fonction de phases.

4 - Affinement des solutions les plus probables

La où les solutions les plus probables sont soumises à un affinement des phases par la formule des tangentes (KARLE, HAUPTMAN, 1956) :

$$\operatorname{tg} \phi_H = \frac{\sum_{H'} |E_{H'} \cdot E_{H-H'}| \sin(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})}{\sum_{H'} |E_{H'} \cdot E_{H-H'}| \cos(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})}$$

ou son équivalent :

$$E_H = \frac{\sigma_2^{3/2}}{\sigma_3} \langle E_{H'} \cdot E_{H-H'} \rangle \quad \text{où} \quad \sigma_n = \sum_{j=1}^m f_j^n \quad (q)$$

Un facteur de mérite est calculé pour chaque solution.

5 - Synthèses de Fourier correspondant aux solutions les plus probables

Elles sont calculées et analysées par extraction des pics de densité les plus élevés.

.../

Une version modifiée du système du programme "X RAY 70" (STEWART, KUNDELL, BALDIW, 1970) est utilisée pour les différents calculs. Le programme PHASDT (ZECHMEISTER, 1969) pour les étapes 1 et 4, le programme DEVIN (RICHE, 1972) pour les étapes 2 et 3. Les programmes ORION (ANDRE, FOURME, RENAUD, 1971) et ORTEP (JOHNSON, ORTEP, 1965) permettent l'affinement de la structure et le tracé des illustrations.

1 - 2 - Diffraction par les liquides et les solides non cristallins

1 - 2a - Fonction de corrélation de paires atomiques totales

L'expression (II-4) tient compte des interactions de tous les atomes les uns avec les autres ; on peut isoler le terme relatif à la diffraction par un même atome ($i = j$). L'intensité devient alors, pour les N molécules contenant chacune m atomes :

$$\overline{I}_t(q) = N \sum_{i=1}^m f_i^2(q) + N \sum_{i=1}^m \sum_{j \neq i}^{m.N} f_i(q) \cdot f_j(q) \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}}$$

Les sommations sont effectuées sur tous les atomes de la molécule pour i , sur tous les atomes de l'échantillon pour j (sauf $j = i$).

Le second terme de l'équation représente donc seulement l'intensité due aux interactions entre paires atomiques, le premier terme étant la diffusion indépendante pour les atomes de la molécule.

Si ρ_{ij} est la distribution de paire des j atomes environnant les atomes i , le nombre d'atomes j contenus entre r et dr , dans une couche sphérique centrée sur i , est $4 \pi r^2 \rho_{ij}$. La sommation sur les N molécules de l'échantillon peut être remplacée par une intégrale et l'intensité rapportée à une molécule se met sous la forme :

$$I(q) = \sum_{i=1}^m f_i^2(q) + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i(q) \cdot f_j(q) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{qr} dr \quad (\text{II-8})$$

Si la molécule contient plusieurs espèces atomiques, il n'est pas possible de séparer les contributions à la diffraction des différents types d'atomes et la fonction de distribution ρ_{ij} ne peut être calculée à partir de l'expression (II-8) : on ne peut, à l'aide d'une seule mesure de diffraction décrire la structure d'un milieu contenant plusieurs constituants ; il est cependant possible de calculer une fonction de distribution radiale en admettant que les facteurs de diffusion $f_i(q)$ des différents types d'atomes sont dans un rapport constant dans l'intervalle du vecteur de diffusion étudié.

On introduit alors un facteur de diffusion électronique moyen

$$f_e(q) \text{ calculé par l'une des expressions suivantes :}$$

$$f_e(q) = \frac{\sum_{i=1}^m f_i(q)}{\sum_{i=1}^m Z_i} \quad (\text{a}), (\text{b}) ; f_e(q) = \left[\frac{\sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\sum_{i=1}^m Z_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{c})$$

(a) (WARREN, 1969) ; (b) (NARTEN, 1966)

(c) (FILIPOVICH, 1953)

Si les facteurs de diffusion ne sont pas exactement dans un rapport constant, ce qui est généralement le cas, les nombres effectifs d'électrons $K_i(q) = f_i(q) / f_e(q)$ des différents types d'atomes varient avec q . Toutefois si cette variation n'est pas trop importante, on peut calculer dans l'intervalle des mesures 0 - q_m du vecteur de diffusion, un nombre moyen d'électrons par la relation :

$$\overline{K_i} = \frac{1}{q_m} \int_0^{q_m} K_i(q) \cdot dq = \frac{1}{q_m} \int_0^{q_m} \frac{f_i(q)}{f_e(q)} dq$$

Le nombre moyen $\overline{K_i}$ est proche du nombre réel d'électron Z_i de l'atome i .

Avec ces approximations, l'expression (II-8) peut se mettre sous la forme :

$$I(q) = \sum_{i=1}^m f_i^2(q) + (f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \quad (\text{II-9})$$

Aux grandes valeurs de r , la distribution ρ_{ij} des atomes j autour des atomes i tend vers la valeur ρ_0 de la densité moléculaire du milieu ; il est alors avantageux de faire apparaître le terme $r \cdot (\rho_{ij}(r) - \rho_0)$ qui tend rapidement vers zéro et de mettre $I(q)$ sous la forme :

$$I(q) = \sum_{i=1}^m f_i^2(q) + (f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2 \left[\int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\rho_{ij}(r) - \rho_0) \frac{\sin(q \cdot r)}{qr} dr + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(q \cdot r)}{qr} dr \right]$$

En négligeant le dernier terme qui représente l'intensité de la diffusion centrale non observable expérimentalement, $I(q)$ s'écrit :

$$I(q) = \sum_{i=1}^m f_i^2(q) + (f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \frac{\sin(q \cdot r)}{qr} dr \quad (\text{II-10})$$

où $g(r)$ est la superposition des fonctions de corrélations de paires de chaque type d'atomes : $g(r)$ tend vers 1 pour les grandes valeurs de r . La convergence de l'intégrale étant assurée, on peut calculer $g(r)$ par la transformée de Fourier inverse de l'intensité réduite $i(q)$ en écrivant l'expression (II-10) sous la forme :

$$i(q) = \frac{\sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{(f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2} = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \frac{\sin(q \cdot r)}{qr} dr \quad (\text{II-11})$$

.../

L'intensité réduite $i(q)$ caractérise le degré d'ordre de l'ensemble des atomes et contient les contributions intra et intermoléculaires; $g(r)$ est relié à $i(q)$ par la relation :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2 \pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_m} q \cdot i(q) \cdot \sin(q \cdot r) dq \quad (\text{II-12})$$

et la fonction de distribution radiale atomique $D(r)$ est :

$$D(r) = 4 \pi r^2 \rho_0 g(r)$$

Le fait d'avoir affecté à chaque type d'atomes un facteur de diffusion électronique moyen entraîne que la fonction de corrélation de paires accessible par l'expression (II-12) est convoluée (LEVY, DANFORD, NARTEN, 1966), par la fonction :

$$T_{ij}(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f_i(q) \cdot f_j(q)}{(f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2} \cos(q \cdot r) dq$$

Nous avons préféré utiliser l'expression : $f_e(q) = \frac{\left[\sum_{i=1}^m f_i^2(q) \right]^{1/2}}{\left[\sum_{i=1}^m Z_i^2 \right]}$

qui, dans le cas du toluène, minimise la fonction $T_{ij}(r)$ et rend mieux compte des distances C-C en affectant au carbone un nombre \bar{K}_i d'électrons très proche du nombre réel Z_i . Le détail des différents calculs qui nous ont permis d'établir ce choix est donné en annexe 1.

1 - 2b - Fonction de corrélation de paires atomiques intermoléculaires

On peut profiter du fait que la distribution des distances interatomiques à l'intérieur de la molécule est connue pour mettre en évidence les corrélations entre atomes de molécules différentes. Avec l'hypothèse que la molécule isolée se déforme peu dans les différents états de la matière et que seule l'agitation thermique dépend de l'état physique

du système, on peut calculer l'intensité moyenne $\langle F^2 \rangle$ résultant des corrélations entre atomes appartenant à une même molécule supposée isolée. La différence entre l'intensité $I_t(q)$ mesurée expérimentalement et l'intensité moyenne $N \langle F^2 \rangle$ diffractée par les N molécules du volume V , sera due uniquement aux interactions entre atomes appartenant à des molécules différentes.

Des travaux récents (BLUM, TORRUELLA, 1971, 1972), ont montré que l'intensité moyenne $\langle F^2 \rangle$ pouvait être calculée à partir d'un développement en série d'harmoniques sphériques de la densité électronique autour d'une origine donnée, dans la molécule :

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l 2(l+1) a_{\mu}^l(q)^2 \quad (\text{II-13})$$

où le terme a_{μ}^l représente les différentes amplitudes de diffusion définies par STEEL et PECORA (1966) et utilisées par BLUM, NARTEN (1976) par l'expression :

$$a_{\mu}^l(q) = i^l (2l+1)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^m f_{\alpha}(q) \cdot J_l(\vec{q} \cdot \vec{r}_{\alpha}) \cdot D_{\mu 0}^l(\hat{r}_{\alpha})$$

où $f_{\alpha}(q)$ est le facteur de diffusion de l'atome α , repéré par le vecteur \vec{r}_{α} et l'angle polaire \hat{r}_{α} , μ et l sont reliés par la symétrie de la molécule et m est le nombre d'atomes dans celle-ci. Les termes $D_{\mu 0}^l(\hat{r}_{\alpha})$ sont les harmoniques sphériques généralisées de Wigner et $J_l(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre l .

.../

Les facteurs de structure définis par la relation (II-13) ont été calculés pour quelques molécules lorsque la série est rapidement convergente. A notre connaissance, les amplitudes $a_u^p(q)$ n'ont pas été déterminées dans le cas du toluène. Nous avons donc calculé $\langle F^2 \rangle$, toujours dans l'approximation des atomes indépendants, par la relation :

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i(q) \cdot f_j(q) \cdot \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \exp(-b_{ij} q^2) \quad (\text{II-14})$$

où r_{ij} est la distance moyenne entre les atomes i et j d'une même molécule et $(2 b_{ij})^{1/2}$ la fluctuation quadratique moyenne autour de la position d'équilibre.

Le terme $\langle F^2 \rangle$ est calculé par l'expression (II-14) en donnant dans un premier temps à r_{ij} et b_{ij} les valeurs résultant des expériences de diffraction des électrons sur le toluène gazeux (SEIP, SCHULTZ, HAGITTAI, SZABO, 1977). Dans le cas où le potentiel de paires moléculaires, essentiellement régi par des forces de Van der Waals, est faible par rapport aux liaisons de valence intramoléculaires, les contributions des interactions intermoléculaires deviennent négligeables aux grandes valeurs de q devant l'intensité diffractée par les molécules prises isolément et l'intensité expérimentale devient alors égale à $N \langle F^2 \rangle$. En ajustant, aux grandes valeurs de q , la fonction $N \langle F^2 \rangle$ sur l'intensité expérimentale, on peut déterminer les paramètres r_{ij} et b_{ij} spécifiques de la molécule dans le milieu considéré.

Notons ici que Narten a obtenu récemment (1977), un excellent accord, aux grandes valeurs de q , entre les valeurs calculées $N \langle F^2 \rangle$ et les mesures

expérimentales relatives au benzène liquide en utilisant le facteur de diffusion du groupement \geq C-H plutôt que ceux des atomes de carbone et d'hydrogène séparément. Cela revient à tenir compte de la modification des distributions électroniques radiales dues aux liaisons de valence. La présence du radical CH_3 dans le toluène ne nous permettant pas d'appliquer de façon simple cette méthode de calcul, nous avons dû nous contenter de l'approximation des atomes indépendants utilisée primitivement par NARTEN (1968) dans le cas du benzène.

L'intensité réduite $i_{\text{dist}}(q) = \frac{I(q) - \langle F^2 \rangle}{(f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2}$ caractérise le degré d'ordre atomique intermoléculaire. La transformée de Fourier de $i_{\text{dist}}(q)$ donne la fonction de corrélation de paires atomiques entre molécules distinctes g_{dist} et la fonction de distribution atomique distincte, D_{dist} :

$$g_{\text{dist}}(r) = 1 + \frac{1}{2 \pi^2 r \rho_0} \int_0^{\infty} q \cdot i_{\text{dist}}(q) \sin(qr) dq \quad (\text{II-15})$$

$$D_{\text{dist}}(r) = 4 \pi r^2 \rho_0 g_{\text{dist}}(r)$$

Les valeurs de $g(r)$ données par la relation (II-12) et de $g_{\text{dist}}(r)$ seront égales au-delà de la distance r pour laquelle il n'existe plus que des corrélations intermoléculaires. La fonction différence $g_m(r) = g(r) - g_{\text{dist}}(r)$ caractérise donc l'ensemble des distances C-C, C-H, et H-H à l'intérieur d'une même molécule. On peut calculer directement $g_m(r)$ par la transformée de Fourier de l'intensité

réduite relative à une molécule isolée :

$$i_m(q) = \frac{\langle F^2 \rangle - \sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{(f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2}$$

soit :

$$g_m(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \frac{\rho_0}{r} \int_0^\infty q \cdot i_m(q) \sin(q \cdot r) dq \quad (\text{II-16})$$

Le calcul de cette fonction ne tenant évidemment pas compte des effets de covolume, $g_m(r)$ est translatée pour les faibles valeurs de r , d'une quantité égale à la transformée de Fourier d'une sphère dont le rayon, difficile à calculer exactement, serait de l'ordre de grandeur du rayon moyen d'une molécule (DANG UNG VAN, SANDOR, 1975).

2 - DETERMINATION DE L'ORDRE MOLECULAIRE DANS LES LIQUIDES ET LES SOLIDES NON CRISTALLINS

Pour interpréter la relation(II-2) en terme de distribution inter moléculaire, il faut considérer que les entités diffusantes sont les molécules. Les amplitudes a_i représentent alors les facteurs de diffusion des molécules,celles-ci étant repérées par leur centre de masse. En toute rigueur, la distribution électronique autour de chaque centre de masse doit avoir une symétrie sphérique pour que les amplitudes a_i soient indépendantes de l'orientation $\vec{\Omega}_i$ de la molécule par rapport au système de référence. Aucun composé moléculaire ne possède une telle symétrie caractéristique des corps mono atomiques, cependant des molécules comme celles des composés globulaires (C Cl₄, Ti Cl₄, REGIS,1971) ou celles constituées d'un atome relativement lourd lié à des atomes plus légers (H₂O,NARTEN,1972) ont pu être considérés comme effectivement sphériques.

Le cas des molécules ne possédant pas la sphéricité effective peut être traité dans l'hypothèse d'une sphéricité dynamique (en l'absence de corrélations intermoléculaires), c'est-à-dire en supposant qu'une molécule d'orientation $\vec{\Omega}_i$ n'a aucune incidence sur l'orientation $\vec{\Omega}_j$ d'une molécule voisine.

Si les variables $\vec{\Omega}_i$, $\vec{\Omega}_j$, \vec{r}_{ij} caractérisant les orientations relatives des molécules sont indépendantes, c'est-à-dire dans l'hypothèse d'une sphéricité effective ou dynamique, l'intensité moyenne diffractée par N molécules identiques de facteur de diffusion F est donnée par la relation :

$$\overline{I}_t(q) = \sum_{i,j}^N \langle F_i(\vec{q}, \vec{\Omega}_i) \cdot F_j(\vec{q}, \vec{\Omega}_j) \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \quad \text{peut s'écrire :}$$

$$I_t(q) = N \langle F^2 \rangle + N \langle F \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 G(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \quad (\text{II-17})$$

où $G(r)$ est la fonction de corrélation de paire des centres moléculaires.

Si la molécule a la symétrie sphérique effective et dans l'approximation des atomes indépendants (paragraphe I) on a :

$$\langle F \rangle^2 = \langle F^2 \rangle = \sum_{i,j}^N f_i(q) \cdot f_j(q) \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \quad (\text{II-18})$$

Dans le cas général où la molécule n'a pas la symétrie sphérique, le facteur de structure moyen $\langle F \rangle$ est calculé par la relation

$$\langle F \rangle = \sum_{i=1}^m f_i(q) \frac{\sin(q \cdot r_i)}{q \cdot r_i} \quad (\text{II-19})$$

où r_i représente la distance de l'atome i au centre de masse choisi de telle sorte que $\sum_{i=1}^m f_i(0) \cdot \vec{r}_i = 0$ (m étant le nombre d'atomes dans la molécule).

De nombreux auteurs (FOURNET, 1957, DEVRIES, 1967) ont discuté de la validité de la relation (II-19) mais dans la plupart des cas, $\langle F \rangle^2$ présente des minima nuls de sorte que le calcul de $G(r)$ par inversion de Fourier de la relation (II-17) devient impossible. On est donc contraint d'utiliser l'approximation $\langle F \rangle^2 \approx \langle F^2 \rangle$ donnée par la relation (II-18)

La fonction $G(r)$ se calcule par inversion de Fourier de la relation (II-17) en identifiant $I_t(q)$, aux valeurs expérimentales.

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2 \pi^2 r \rho_0} \int_0^q q \cdot i_M(q) \cdot \sin(q \cdot r) dq \quad (\text{II-20})$$

où $i_M(q)$ est l'intensité réduite relative à une molécule :

$$i_M(q) = \frac{I(q) - \langle F^2 \rangle}{\langle F \rangle^2} \equiv \frac{I(q) - \langle F^2 \rangle}{\langle F^2 \rangle} \quad (\text{II-21})$$

et la fonction de distribution radiale des centres moléculaires s'écrit :

$D_M(r) = 4 \pi r^2 \rho_0 G(r)$. E. REGIS (1971) a montré que l'utilisation de la relation (II-18) pour des molécules non sphériques dans un milieu ne présentant pas de corrélations d'orientation revient à négliger parmi les différentes orientations possibles, toutes celles qui ne sont pas parallèles. L'hypothèse de sphéricité effective a donc l'inconvénient d'introduire des corrélations d'orientation qui n'existent pas.

Mais en réalité, les composés moléculaires ne possèdent vraiment la sphéricité dynamique qu'aux grandes valeurs de r , quand les corrélations deviennent négligeables. Ainsi la fonction $G(r)$ donnée par la relation (II-20) prend bien en compte certaines orientations préférentielles locales mais surestime l'ordre à grande distance.

Malgré ces restrictions, nous avons traité le cas du toluène dans le cadre de l'hypothèse de sphéricité effective de la molécule. Cette approximation étant faite avec les mêmes réserves dans les différentes phases solides non cristallines et liquides du toluène, la détermination de la fonction de corrélation de paires moléculaires nous permet une comparaison de ces différents états.

CHAPITRE III

PREPARATION DES ECHANTILLONS DE TOLUENE ET DISPOSITIFS D'ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Dans ce chapitre, nous énoncerons les méthodes expérimentales mises en oeuvre pour étudier les phases cristallines, le liquide et les solides non cristallins ; seules seront décrites en détail les techniques que nous avons dû adapter au cas particulier du toluène.

Toutes nos expériences sont effectuées en utilisant du toluène de pureté origine 99,5 %, que nous avons distillé et conservé sur ruban de sodium.

1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS CRISTALLINS

La croissance de monocristaux de toluène α et β de dimensions convenables pour une étude par diffraction des rayons X à basse température nécessite une technique particulière permettant le refroidissement de l'échantillon et son maintien à température constante pendant plusieurs jours. Le dispositif utilisé est analogue à celui décrit par M. RENAUD et R. FOURME (1966) ; un jet d'azote gazeux froid, produit par ébullition de l'azote liquide contenu dans un cryostat à niveau constant, est amené par l'intermédiaire d'une canne de transfert souple, au niveau de l'échan-

tillon; à la sortie, la température du jet d'azote est réglée à ± 0.5 K et la circulation sensiblement laminaire du gaz empêche la formation du givre sur l'échantillon. Le Toluène est contenu dans un capillaire scellé en verre de Lindemann, de 0,3 mm de diamètre, disposé sur la tête goniométrique maintenue à la température ambiante par une résistance de chauffage.

L'obtention des monocristaux de toluène α ou β est une opération longue et délicate : la masse de liquide contenue dans les capillaires est de l'ordre de quelques milligrammes et le refroidissement d'échantillons de cette masse conduit toujours à la formation de la phase vitreuse. De plus, la cristallisation du liquide surfondu est très rarement observée au réchauffement. Il a donc été nécessaire de sélectionner par de nombreux essais, les échantillons qui présentaient une forte probabilité à cristalliser.

1 - a - Elaboration des monocristaux de toluène α par fusion de zone

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, quand le liquide surfondu, obtenu par réchauffement du toluène vitreux, cristallise, on obtient toujours la variété métastable β qui se transforme le plus souvent en phase stable α à plus haute température. Les diagrammes Debye-Scherrer réalisés alors montrent l'existence d'un très grand nombre de cristallites résultant de la transition irréversible $\beta \rightarrow \alpha$.

Pour obtenir un monocristal, on fait progresser l'échantillon, à partir de l'extrémité libre du capillaire, à l'intérieur d'une spire

.../

chauffante (RENAUD, FOURME, 1967) ; la totalité des cristallites est fondue à l'exception d'un germe cristallin contenu dans la pointe du capillaire que l'on observe au microscope en lumière polarisée. La croissance du monocristal à partir de ce germe est alors réalisée en déplaçant lentement le capillaire à l'intérieur de la spire.

Les monocristaux ayant fortement tendance à se cliver sous l'action de tensions internes, il a été nécessaire de définir les conditions optimales de croissance : des cristaux de bonne qualité peuvent être obtenus lorsque la croissance est effectuée à 160 K à la vitesse de 0,2 mm/h.

Les premières mesures relatives au toluène α ont été faites avec une chambre normalisée de Weissenberg, munie de son dispositif mécanique d'intégration de taches de diffraction (rayonnement CuK_{α} filtre) après que le monocristal ait été orienté selon la méthode de KRATKY et KREBS (1936) ; les données ont été complétées par des mesures sur le diffractomètre automatique de l'Université de Paris XII à CRETEIL (rayonnement MoK_{α} monochromatique) en collaboration avec R.FOURME.

1 - b - Elaboration des monocristaux de toluène β

Nous avons signalé dans le chapitre I, qu'il est exceptionnel d'obtenir la fusion de la variété β car la transformation irréversible $\beta \rightarrow \alpha$ se produit avant que la température de fusion $T_F \beta = 153 \text{ K}$ ne soit atteinte, il est alors exclu d'obtenir des monocristaux de toluène β par fusion de zone.

.../

Lorsqu'on réchauffe le toluène vitreux au-dessus de $T_g = 113$ k (la température de transition vitreuse) une observation en lumière polarisée montre, si l'échantillon a été retenu pour son aptitude à cristalliser, l'apparition de germes de toluène β au sein du liquide surfondu, germes dont le nombre croît en fonction du temps. Nous avons mis à profit le fait qu'à cette température, la vitesse de croissance du cristal est très légèrement supérieure à la vitesse de germination pour obtenir, dans des cas très exceptionnels, un cristal suffisamment isolé des autres pour permettre une étude de diffraction. Nous avons dû nous contenter de cristaux de faible taille, dont la croissance avait été stoppée en refroidissant l'échantillon en dessous de T_g .

A titre d'exemple les clichés de cristal tournant de la figure III-1 montrent l'évolution et l'environnement d'un monocristal après trois tentatives de croissance.

A cause des difficultés d'élaboration des monocristaux de cette phase cristalline, nous avons renoncé à effectuer des mesures sur le diffractomètre automatique et nous nous sommes contentés des seules données issues des mesures sur film (rayonnement Cu K_{α} filtré).

Comme pour le toluène α , les intensités des taches de diffraction sont "intégrées" mécaniquement sur une surface de 1 mm^2 et mesurées au microdensitomètre optique.

.../

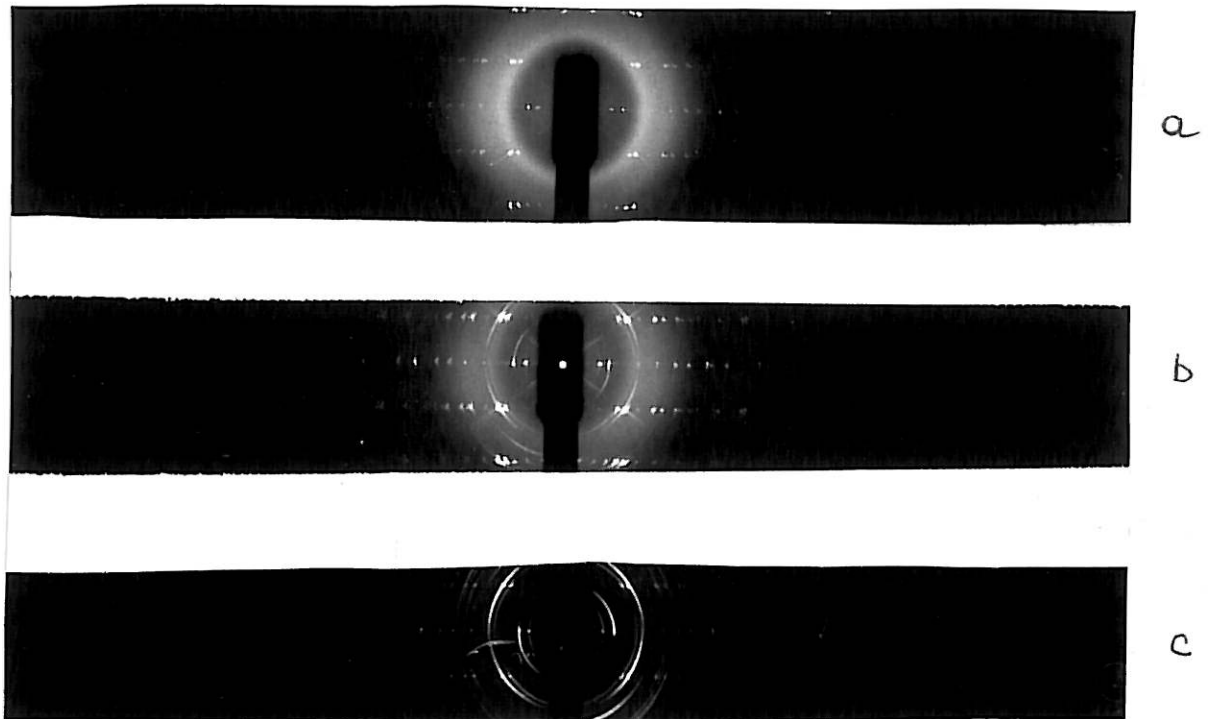


Figure III-1 : Sur le cliché a, on remarque les taches de diffraction relatives à un monocristal isolé dont la croissance a été stoppée en refroidissant l'échantillon en dessous de la température T_g de transition vitreuse, les halos sont caractéristiques de la phase vitreuse qui entoure le cristal.

A un deuxième stade de croissance (cliché b), le monocristal est entouré de plusieurs autres petits germes cristallins ; la phase vitreuse a en partie disparue.

Le cliché c a été enregistré après cristallisation complète de l'échantillon dans la phase β : on observe les raies Debye-Scherrer caractéristiques d'un échantillon polycristallin avec des orientations préférentielles.

.../

2 - TOLUENE LIQUIDE ET VITREUX

Compte-tenu du facteur d'absorption du toluène ($\mu = 4,25 \text{ cm}^{-1}$ et $\mu = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ respectivement pour les rayonnements Cu K_α et Mo K_α), les mesures de diffraction pouvaient être effectuées aussi bien par réflexion que par transmission ; les mérites et les inconvénients de ces deux méthodes ont été abondamment décrits dans la littérature (REGIS, 1971, NARTEN, 1968). Les corrections d'absorption, de diffusion multiple et de diffusion Compton, importantes dans le cas du toluène, et les corrections qu'entraîne éventuellement la présence d'un porte-échantillon, s'expriment différemment selon le dispositif expérimental choisi ; aussi avons-nous, pour augmenter la précision sur la détermination des intensités, utilisé deux types de diffractomètres opérant selon le mode de réflexion ou de transmission.

Dans les deux cas, la technique de comptage pas à pas a été adoptée, le pas variant, suivant le domaine du vecteur de diffusion exploré, de $0,02$ à $0,08 \text{ \AA}^{-1}$. Afin de minimiser les éventuelles dérives dans le temps, du générateur et de la chaîne de comptage, les intensités diffractées, dans un domaine angulaire donné, ont été mesurées plusieurs fois et les coups accumulés jusqu'à ce que l'erreur statistique soit inférieure à $0,5 \%$.

2 - a - MONTAGE PAR REFLEXION -

Le diffractomètre θ - θ à axe horizontal mis au point au laboratoire (BIZID, BOSIO, CORTES, DEFRAIN, 1977) est équipé d'un monochromateur arrière à cristal Li F . Dans ce type de diffractomètre,

l'échantillon liquide, maintenu horizontal, reste fixe ; la source et le compteur se déplacent à la même vitesse mais en sens opposé de sorte que l'angle d'incidence est égal à l'angle d'émergence (figure III-2)

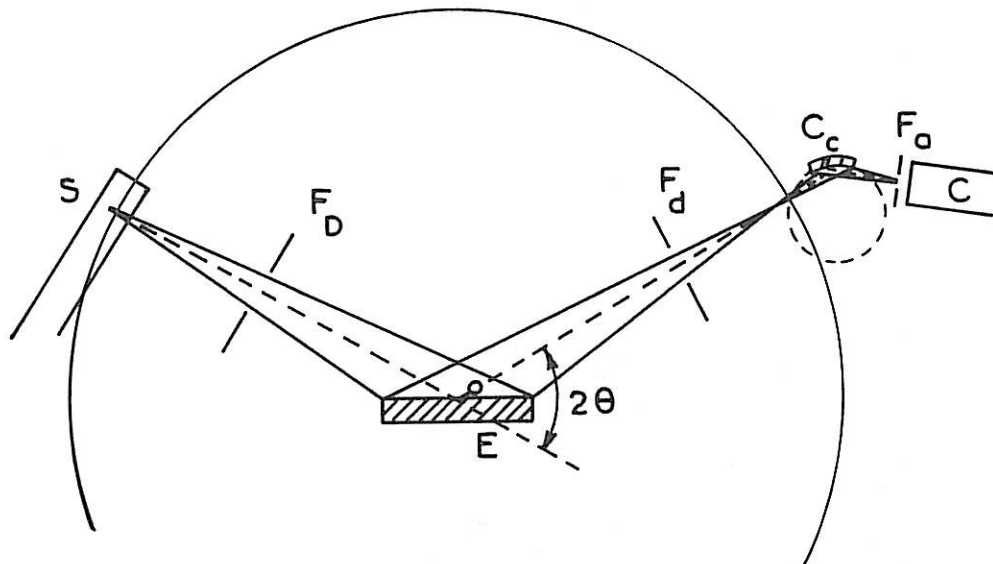


Figure III-2 Géométrie du montage par réflexion - Diffractomètre θ - θ

- S - Source-foyer du tube à rayons X
- E - Echantillon fixe
- O - Trace de l'axe horizontal de rotation de la source et du compteur C
- C_c - Cristal courbe du monochromateur
- 2θ - Angle de diffusion.

Le principal avantage d'un tel diffractomètre est qu'il permet d'effectuer les mesures sur la surface libre du liquide, évitant ainsi les diffractions parasites qu'entraînent inévitablement les fenêtres indispensables lorsque l'échantillon liquide se déplace. D'un emploi extrêmement commode pour les liquides fortement absorbants,

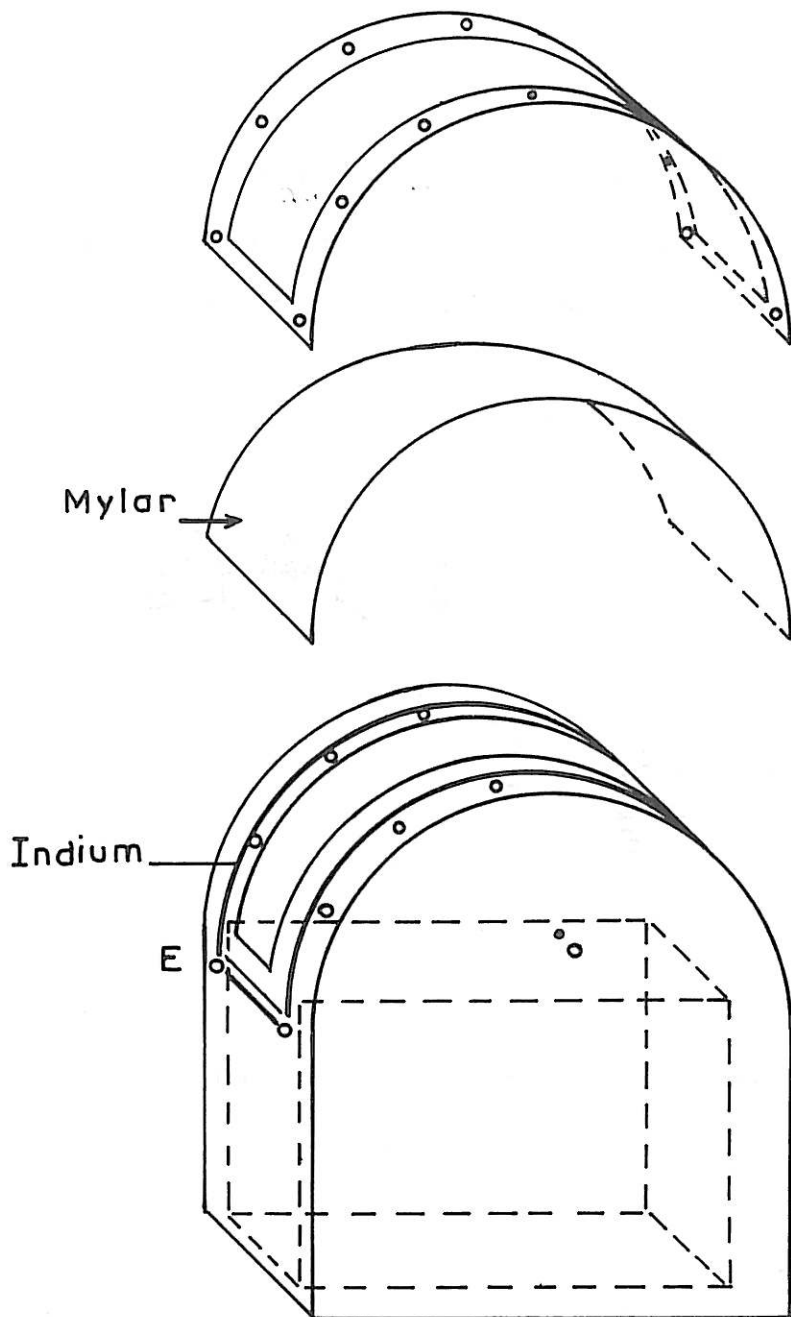


Figure III-3 Cellule porte-échantillon utilisée dans le montage par réflexion. Le remplissage de la cellule est assuré par l'orifice O, de façon que le liquide affleure le niveau E. La largeur et la profondeur utiles sont respectivement de 35 et 40 mm. La fenêtre en mylar est ajustée sur la cellule par des arceaux semi circulaires, l'étanchéité étant assurée par des joints d'indium.

le diffractomètre $\theta - \theta$ exige une bonne définition des fentes de divergence et de diffusion pour les substances faiblement absorbantes comme le toluène : le volume irradié dépend en effet de la géométrie des faisceaux incidents et diffractés (c.f annexe 2 et 3).

Nous avons utilisé, pour les rayonnements $\text{Cu } K_{\alpha}$ et $\text{Mo } K_{\alpha}$, un porte-échantillon ayant une profondeur de 40 mm dont l'étanchéité est assurée par une fenêtre en mylar (d'épaisseur 0,1 mm), semi-cylindrique n'entraînant aucune diffusion parasite (figure III-3). La cellule porte-échantillon, placée sous vide, est solidaire d'un cryostat équipant normalement le diffractomètre.

2 - b - MONTAGE PAR TRANSMISSION :

Un diffractomètre $\theta - 2\theta$ à axe vertical est équipé d'un monochromateur à cristal courbe de quartz situé sur le faisceau incident (figure III-4).

Le toluène est contenu dans une cellule munie de deux fenêtres parallèles en beryllium (épaisseur 0,2 mm), l'étanchéité étant assurée par des joints d'indium (figure III-5).

Nous avons utilisé deux cellules différentes : l'une, d'épaisseur optimale ($e = (\mu\rho)^{-1} = 22 \text{ mm}$) pour l'étude par transmission du toluène avec le rayonnement $\text{Mo } K_{\alpha}$, mais dont l'encombrement limite les mesures aux angles 2θ inférieurs à 40° ; l'autre, d'épaisseur plus faible (3mm),

.../

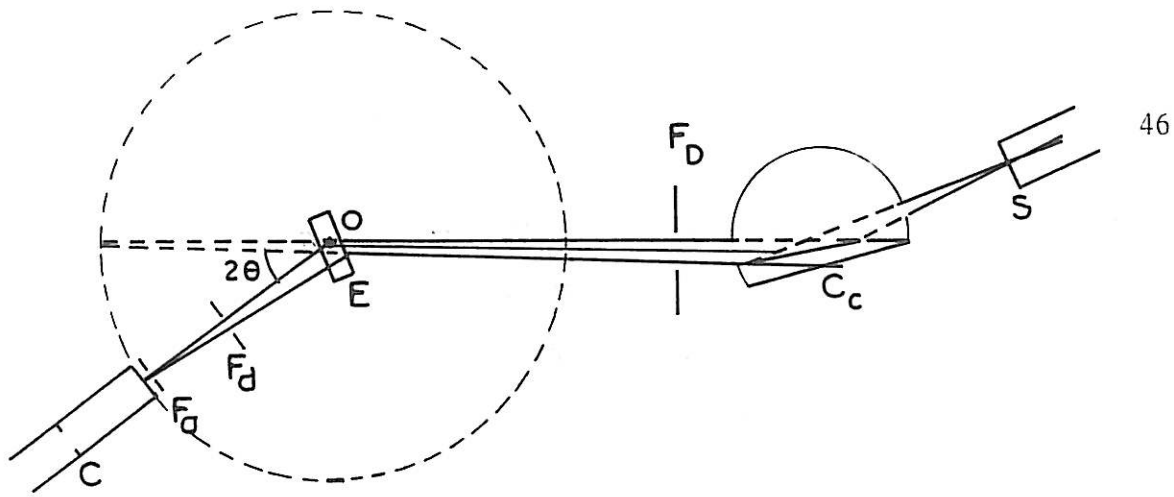


Figure III-4 Géométrie du montage par transmission-Diffractomètre $\theta - 2\theta$ à axe vertical.

- S Source-foyer du tube à rayons X
- E Echantillon mobile
- C Compteur
- O Trace de l'axe vertical de rotation
- F_D , F_d , F_a Fentes de divergence, de diffusion et d'analyse.
- C_c Cristal courbe du monochromateur
- 2θ Angle de diffusion.

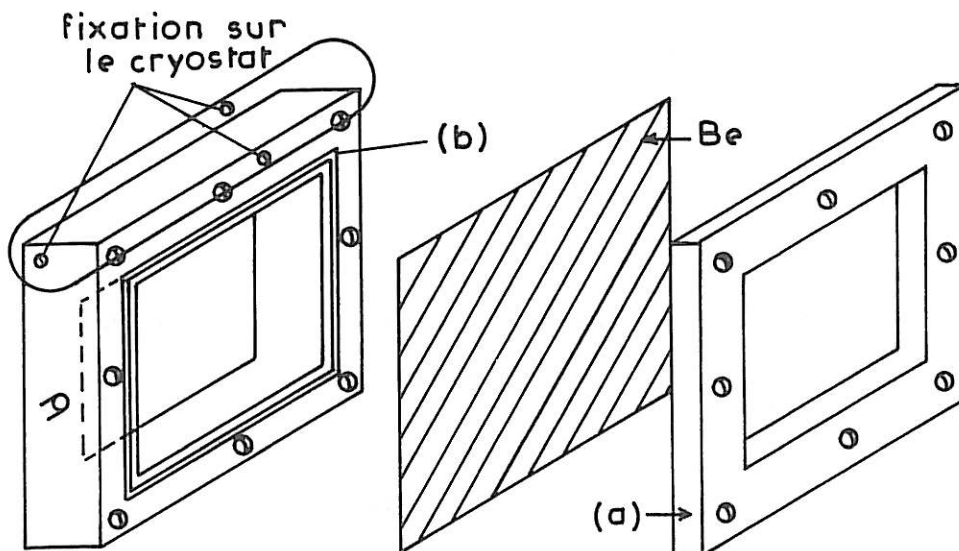


Figure III-5 Cellule porte échantillon utilisée dans le montage par transmission. Les fenêtres en béryllium sont fixées par des cadres métalliques (a). L'étanchéité est assurée par des joints d'indium (b) ; la cellule est fixée à l'extrémité du cryostat basse température schématisé sur la figure III-6

permet d'effectuer les mesures jusqu'à des angle $2\theta = 140^\circ$.
En outre elle convient mieux à l'étude du toluène surfondu et vitreux puisque la cristallisation du liquide est d'autant moins probable que les échantillons sont de faible volume.

Les cellules porte-échantillons sont fixées à l'extrémité d'un cryostat posé sur la table goniométrique (figure III-6). Pour éviter toute variation en cours de mesure de la position du porte échantillon, le niveau du liquide cryogénique servant à refroidir le cryostat est maintenu constant.

Comme nous le verrons au chapitre suivant, les résultats obtenus à 293 K avec les deux dispositifs de diffraction que nous venons de décrire ont montré un accord satisfaisant après les diverses corrections. Pour les raisons que nous avons évoquées (condition d'obtention du toluène en surfusion et à l'état vitreux), les résultats relatifs aux mesures effectuées à basse température ont été obtenues par transmission seulement, dans la cellule de plus faible dimension ; les corrections développées en annexe 3 ont permis de tenir compte du fait que l'épaisseur de l'échantillon est nettement inférieure à la valeur optimale. On donne en annexe 2 , le détail des corrections nécessitées par la diffraction parasite des fenêtres en béryllium.

.../

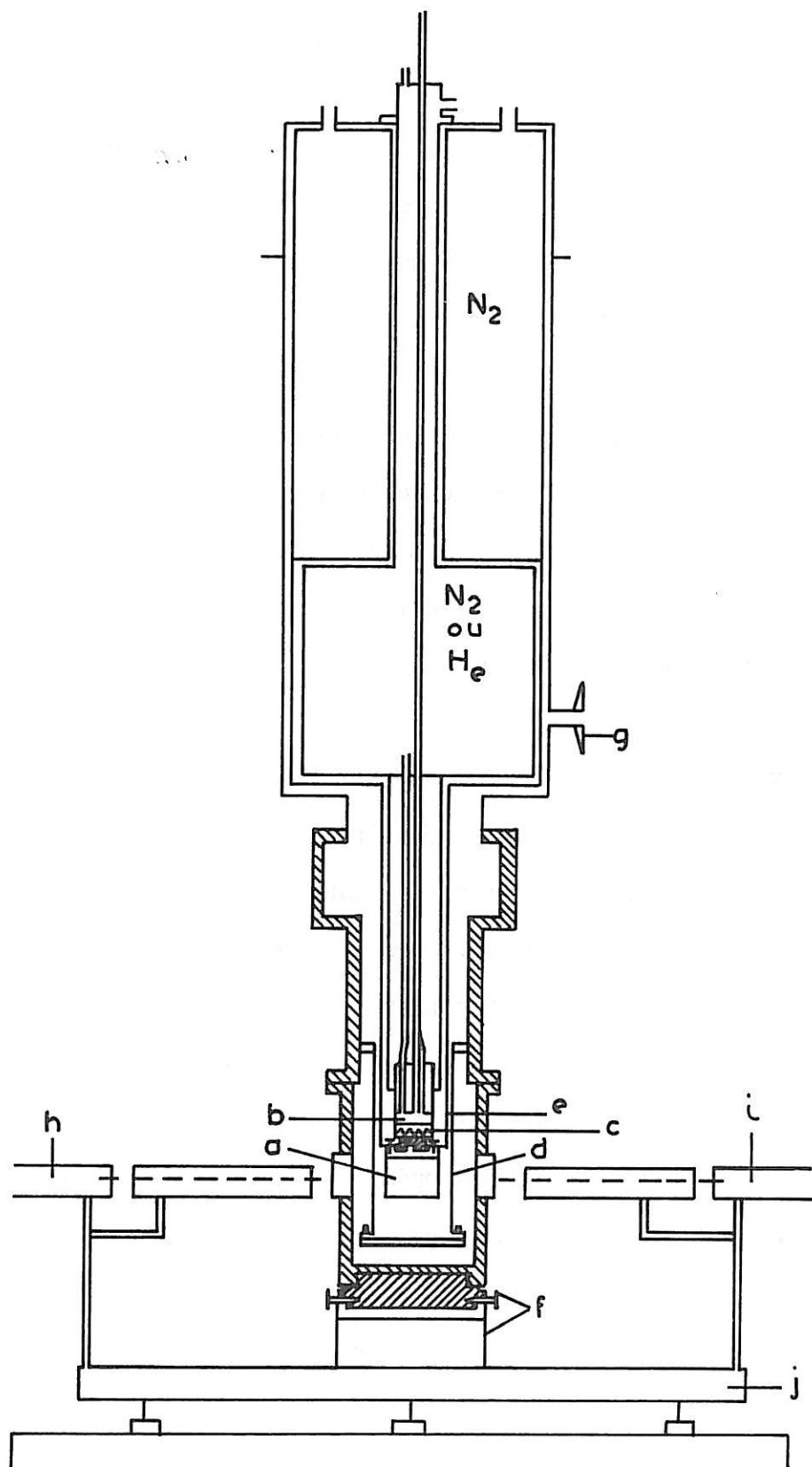


Figure III-6 Cryostat basse température placé sur la table goniométrique du montage par transmission utilisant le diffractomètre $\theta-2\theta$

- | | | |
|----------------------|---------------------|--------------------------------|
| a - support | b - échangeur | c - résistance |
| d - fenêtre en mylar | e - garde d'azote | f - centrage par mouvement x,y |
| g - raccord pompage | h - source rayons X | i - compteur |
| j - goniomètre | | |

.../

3 - TOLUENE AMORPHE

Le toluène amorphe obtenu par condensation de la vapeur sur un support vertical a été étudié par réflexion et transmission dans le diffractomètre $\theta - 2\theta$ décrit au paragraphe 2. Le support, fixé à l'extrémité du cryostat vertical équipant le diffractomètre, est constitué d'un bloc métallique plan ou d'une plaque de béryllium d'épaisseur 0,2 mm maintenue dans un cadre rigide (figure III-7)

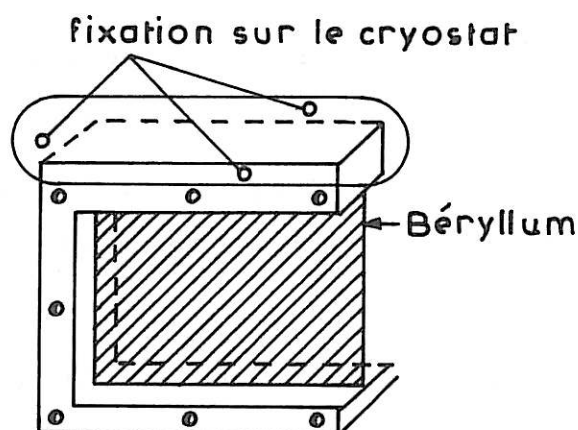


Figure III-7 Support utilisé pour l'étude du toluène amorphe par transmission. La plaque de béryllium est maintenue dans un cadre métallique rigide. Le toluène amorphe est condensé sur les deux faces de la plaque.

Le cryostat est muni d'un dispositif permettant d'obtenir sous un vide de 10^{-5} torr, des dépôts amorphes par condensation lente sur un support maintenu à basse température, de la vapeur de toluène issue de la sublimation d'un échantillon solide maintenu à 193 K. La vitesse

de condensation, et l'épaisseur du dépôt sont calculées en mesurant l'absorption par l'échantillon du faisceau direct de rayons X et l'atténuation des raies de Bragg diffractées par le support, en admettant que la masse volumique du toluène amorphe est voisine de 1 g/cm^3 .

Bien qu'il soit relativement facile d'obtenir le toluène amorphe, la préparation d'un échantillon homogène, d'épaisseur constante nécessite quelques précautions. Pour éviter la formation d'amas irréguliers, la vitesse de condensation doit être faible et constante (de l'ordre de $40 \mu\text{m}/\text{minute}$) et il est nécessaire d'interposer des écrans dans le flux de vapeur. A cause de la mauvaise conductivité thermique du toluène, l'épaisseur du dépôt ne peut dépasser quelques millimètres sans risque de cristallisation partielle en surface.

La première série de mesures relatives au toluène amorphe a été obtenue par réflexion (ANDERSON, BOSIO, BRUNEAUX, FOURME (1977)). Etant donné la faible épaisseur du dépôt, les mesures ont été effectuées avec le rayonnement $\text{Cu } K_{\alpha}$; mais la limitation à 7 \AA^{-1} du vecteur de diffusion rend l'interprétation des données imprécise.

L'étude par transmission du toluène amorphe déposé sur les deux faces du support en beryllium a été effectuée avec le rayonnement $\text{Mo } K_{\alpha}$ monochromatisé.

Dans les deux séries de mesures, nous avons dû tenir compte de la diffraction par le support dont la contribution à l'intensité

expérimentale n'est pas négligeable quand l'échantillon est d'épaisseur faible. On trouvera en annexe 2 le détail des corrections nécessitées par la présence du support.

Remarque : Le dépôt amorphe a un aspect granuleux et blanchâtre ; par échauffement de l'échantillon à une température légèrement supérieure à T_g et refroidissement brutal, l'échantillon devient vitreux ; il est alors translucide.

.../

STRUCTURE DES PHASES CRISTALLINES α ET β DU TOLUENE1 - STRUCTURE DU TOLUENE α .1-1 Détermination du réseau

La préparation des monocristaux de toluène α a été décrite au chapitre III. Les mesures sont effectuées sur le cristal maintenu à 165 K. Une première série de clichés réalisés en faisant osciller le cristal autour de l'axe du capillaire montre qu'il existe le plus souvent un axe de zone peu incliné sur celui-ci. Des clichés de Laue indiquent la présence d'un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe et permettent de classer le cristal au moins dans le groupe ponctuel $2/m$. Les clichés de Weissenberg enregistrés par rotation autour de l'axe de symétrie repéré par les indices $[010]$ confirment l'hypothèse du réseau monoclinique et conduisent aux paramètres cristallographiques. L'indexation de la strate $k = 0$ met en évidence la présence d'un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe \vec{b} (extinctions systématiques des plans $h0l$ si $l = 2n + 1$). Les strates $k = 1, 2, 3$ ont été enregistrées en équinclinaison. Les strates d'indices supérieures à 3 n'ont pu être enregistrées à cause de la dimension du paramètre b . Malgré l'absence des taches 010 et 030 , on ne peut affirmer la présence d'un axe hélicoïdal parallèle à \vec{b} . Les groupes spatiaux possibles sont donc Pc , $P2/c$, $P2_1/c$.

.../

Les paramètres cristallins ont été affinés en traitant par la méthode des moindres carrés les valeurs 2θ correspondant aux réflexions obtenues sur le diffractomètre automatique à quatre cercles ; on trouve :

$$a = 7,666 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad b = 5,832 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 26,98 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

$$\beta = 105,73 \pm 0,03^\circ \quad V = 1161,05 \text{ \AA}^3$$

En plaçant huit molécules dans la maille, la densité calculée est égale à $1,052 \text{ g/cm}^3$, valeur voisine de celle mesurée par BISWAS et SIRKAR (1957). Aucun des trois groupes spatiaux possibles ne permet de placer 8 molécules dans la maille à partir d'une seule molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. L'analyse des structures des composés moléculaires décrites dans la littérature et les extinctions 010 et 030 observées, ont orienté notre choix plus particulièrement sur le groupe spatial $P 2_1/c$, ce qui nous a permis de décrire la structure du toluène α à partir de deux molécules indépendantes.

1-2 Détermination de la structure atomique.

Les facteurs d'échelle et de température étant calculés par la méthode de Wilson, la recherche du centre de symétrie est effectuée par le programme "NORMSF" de la version locale du "X RAY SYSTEM".

La distribution des facteurs de structure normalisés E est proche de celle prévue pour une structure centrée: en effet, on trouve $\langle |E| \rangle = 0,798$ et $\langle |E^2 - 1| \rangle = 0,968$ (paragraphe 1-1 du chapitre II).

.../

Les facteurs de structure $|E|$ les plus intenses ($|E| > 1.2$) des 214 plans sont classés par valeurs décroissantes et par ordre de parité. Les trois réflexions fixant l'origine des phases doivent correspondre aux valeurs de $|E|$ les plus élevées : il faut de plus que leurs phases soient linéairement indépendantes mais reliées à beaucoup d'autres réflexions intenses de telle sorte que les produits $E_{H'} \cdot E_H \cdot E_{H'-H}$ soient grands. On ajoute 6 réflexions à phases symboliques constituant l'ensemble de départ suivant :

Réflexion	$ E $	Phase
5 3 2	3,08	0
1 1 21	2,38	0
3 2 10	2,82	0
		} phases originés
4 1 8	2,73	a
4 2 19	2,46	b
3 3 7	2,38	c
2 0 18	2,32	d
0 1 13	2,29	e
3 3 16	3,5	f
		} phases symboliques

L'exécution de deux cycles d'addition symbolique et la détermination, par la fonction des phases \mathcal{F} , des valeurs numériques les plus probables, conduisent aux 8 solutions suivantes :

N	\mathcal{F}	a	b	c	d	d	f
1	56,43	0	1	0	1	0	0
2	56,43	0	1	0	0	1	1
3	55,73	1	1	1	0	0	1
4	55,73	1	1	1	1	1	0
5	53,67	1	1	0	1	1	0
6	53,67	1	1	0	0	0	1
7	52,97	0	1	1	0	1	1
8	52,97	0	1	1	1	0	0

.../

Les valeurs de f obtenues par les différentes solutions sont voisines; aussi les 9 phases initiales de toutes ces solutions ont-elles été soumises à 10 cycles d'extension/affinement par l'utilisation de la formule des tangentes jusqu'à l'obtention de 200 phases. La solution 6 conduit directement après calcul d'une synthèse de Fourier au squelette des deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique, dans le groupe spatial $P 2_1/c$. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par la méthode de série différence de Fourier; pour chaque groupement méthyle les positions de deux atomes d'hydrogène ont été fixées a priori à partir du troisième, de position mieux définie sur la série différence.

Les paramètres obtenus ont servi de point de départ à un traitement par moindres carrés en utilisant les données diffractométriques. L'étude du profil des réflexions a révélé un chevauchement partiel des réflexions aux petites valeurs des angles de Bragg; cet effet résulte de l'utilisation du rayonnement $Mo K_\alpha$, du volume relativement élevé de l'échantillon et de la longueur du paramètre c ; seules 1487 réflexions d'angles de Bragg supérieur à $\theta = 12,5^\circ$ ont été retenues pour les cycles d'affinement (celles dont l'intensité est supérieure à 2 fois l'écart type). Les coordonnées atomiques, l'agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes de carbone, l'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène et le facteur d'échelle sont soumis à trois cycles d'affinement avec un schéma de pondération attribuant un poids $w = 1/\sigma^2$ à toutes les réflexions (σ étant l'écart-type).

.../

Dans les derniers cycles d'affinement, chaque méthyle a été traité comme un groupe rigide, mobile autour de la liaison C-C.

Les facteurs résiduels pondérés et non pondérés sont respectivement égaux à 0,064 et 0,065. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont rassemblés dans les tableaux IV-1 et IV-2.

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (11)	1 900 (5)	7 516 (5)	- 181 (1)	1 873 (71)	3 354 (80)	152 (4)	- 210 (63)	115 (15)	109 (13)
C (12)	2 299 (4)	6 125 (4)	300 (1)	1 093 (50)	2 667 (64)	135 (3)	- 293 (43)	45 (11)	18 (10)
C (13)	3 212 (4)	4 043 (4)	339 (1)	1 437 (57)	2 709 (67)	157 (4)	- 139 (49)	81 (13)	- 62 (11)
C (14)	3 576 (5)	2 758 (5)	782 (1)	1 648 (71)	2 611 (73)	208 (5)	37 (58)	21 (16)	77 (13)
C (15)	3 039 (5)	3 523 (5)	1 201 (1)	1 734 (70)	3 915 (85)	150 (4)	- 420 (64)	- 42 (14)	249 (14)
C (16)	2 125 (5)	5 572 (5)	1 170 (1)	1 673 (61)	4 187 (87)	125 (3)	- 401 (61)	71 (12)	- 3 (13)
C (17)	1 770 (4)	6 868 (5)	728 (1)	1 413 (57)	2 871 (71)	156 (4)	- 62 (51)	108 (12)	- 19 (11)
C (21)	2 716 (5)	2 619 (6)	3 848 (1)	2 033 (70)	3 561 (83)	148 (4)	- 345 (62)	189 (15)	- 35 (13)
C (22)	2 539 (4)	4 260 (4)	3 408 (1)	1 253 (52)	2 615 (62)	125 (3)	- 212 (45)	55 (11)	- 10 (10)
C (23)	1 348 (4)	6 101 (5)	3 332 (1)	1 500 (64)	3 644 (84)	152 (4)	380 (55)	54 (13)	- 176 (13)
C (24)	1 237 (6)	7 623 (5)	2 927 (1)	2 221 (86)	3 040 (77)	192 (4)	750 (69)	- 86 (17)	- 99 (14)
C (25)	2 315 (5)	7 340 (5)	2 602 (1)	2 183 (80)	3 075 (73)	148 (4)	- 298 (62)	- 25 (15)	46 (13)
C (26)	3 480 (5)	5 512 (5)	2 669 (1)	1 640 (63)	4 025 (84)	137 (4)	- 176 (60)	85 (13)	45 (13)
C (27)	3 592 (5)	3 994 (5)	3 071 (1)	1 394 (54)	3 017 (71)	147 (3)	229 (51)	113 (11)	- 10 (11)

TABLEAU IV-1

Coordonnées atomiques réduites ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^5$) des atomes de carbone

$$B = \exp \left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \right].$$

Atome	x	y	z	B (Å ²)
H (111)	2 788	7 094	- 362	4 26
H (112)	655	7 238	- 426	5 87
H (113)	1 950	9 116	- 80	6 10
H (13)	3 698	3 563	51	2 51
H (14)	4 187	1 372	799	2 55
H (15)	3 326	2 692	1 515	2 69
H (16)	1 627	6 014	1 449	3 56
H (17)	1 115	8 350	692	2 64
H (211)	2 207	3 362	4 098	4 60
H (212)	3 991	2 235	3 978	7 88
H (213)	2 069	1 221	3 749	7 54
H (23)	623	6 257	3 562	2 27
H (24)	416	8 977	2 872	3 87
H (25)	2 209	8 312	2 311	3 13
H (26)	4 188	5 297	2 432	2 70
H (27)	4 444	2 679	3 130	2 03

TABLEAU IV-2

Coordonnées atomique réduite ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique isotrope ($\times 10^2$) des atomes d'hydrogène.

.../

1 - 3 Agitation thermique et structure moléculaire.

La molécule de toluène n'étant pas centrosymétrique, ses déplacements sont exprimés à l'aide de deux tenseurs symétriques T et L, respectivement liés aux mouvements de translation et de libration, et d'un tenseur S non symétrique qui traduit le couplage entre la translation et la rotation. Les tenseurs T, L et S représentent les déplacements globaux de la molécule considérée comme un groupe rigide. Cette approximation néglige les mouvements intramoléculaires, la cohésion de la molécule étant maintenue par des forces de covalence supposées beaucoup plus fortes que les liaisons intermoléculaires qui sont du type Van der Waals.

Les six mouvements pouvant servir à décrire le comportement d'ensemble d'un groupe rigide sont :

- trois translations qui correspondent aux valeurs propres du tenseur L,
- trois mouvements hélicoïdaux caractérisés par les valeurs propres du tenseur L et les rapports $\sigma_{ii} = \frac{S_{ii}}{L_{ii}}$ déterminant le caractère hélicoïdal le long de chaque axe.

Pour tester la validité du modèle des tenseurs moléculaires on peut comparer les ellipsoïdes d'agitation thermique calculés à partir de ce modèle à ceux obtenus aux cours de l'affinement de la structure. Les critères de comparaison sont définis par BURNS, FERRIER et Mc MULLAN (1973). Les tenseurs moléculaires T, L et S obtenus sont indiqués dans le tableau IV-3, les calculs étant effectués dans le système référentiel d'inertie du squelette carboné de chacune des molécules (fig. IV-1).

.../

	Molécule I	Molécule II
$T (\text{Å}^2) \times 10^4$ (système d'inertie de la molécule)	$\begin{bmatrix} 444 & -33 & -30 \\ & 506 & -15 \\ & & 261 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 538 & -44 & -31 \\ & 425 & -25 \\ & & 279 \end{bmatrix}$
$L (\text{deg}^2)$ (système d'inertie de la molécule)	$\begin{bmatrix} 28,2 & -1,7 & -0,5 \\ & 14,4 & 1,2 \\ & & 23,0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 43,6 & -3,2 & 13,3 \\ & 13,9 & -1,7 \\ & & 22,1 \end{bmatrix}$
(Système des vecteurs propres du tenseur de libration)	$\begin{bmatrix} 28,5 & 0 & 0 \\ & 14,1 & 0 \\ & & 23,0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 50,3 & 0 & 0 \\ & 13,5 & 0 \\ & & 15,7 \end{bmatrix}$
Trace du tenseur de libration diagonalisé	$65,6 \text{ deg.}^2$	$79,5 \text{ deg.}^2$
$S (\text{Å} \times \text{rad}) \times 10^4$ (système d'inertie de la molécule)	$\begin{bmatrix} 2 & 17 & -3 \\ 18 & 0 & -7 \\ -11 & 48 & -2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 20 & -29 & 3 \\ -15 & -8 & 4 \\ 48 & -48 & -12 \end{bmatrix}$

TABLEAU IV-3

Tenseurs d'agitation thermique moléculaire

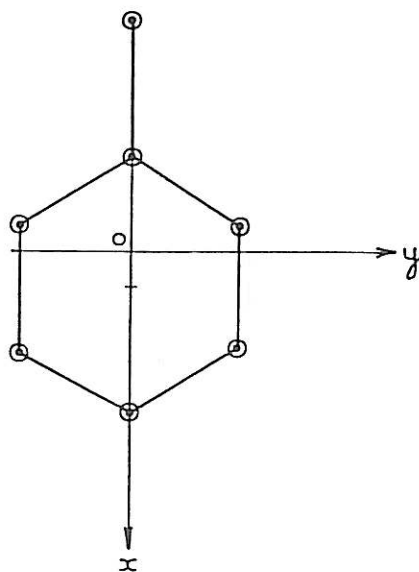


Fig. IV-1 Squelette carboné et axes d'inertie de la molécule de toluène. (L'origine du système d'axes est déplacé d'environ 0,4 Å vers le méthyle par rapport au centre de l'hexagone).

.../

L'écart entre les paramètres d'agitation thermique.

expérimentaux et les valeurs recalculées à partir de T, L et S est de l'ordre de grandeur des écarts type sur les valeurs expérimentales.

L'examen des résultats permet de conclure que le modèle proposé rend compte de manière satisfaisante de l'agitation thermique des atomes des deux molécules de l'unité asymétrique. Les distances interatomiques ont donc été corrigées de l'effet de libration, correction d'autant plus nécessaire que le cristal est étudié à une température proche du point de fusion. Les distances intramoléculaires corrigées et non corrigées sont indiquées sur la figure IV-2 (a et b) pour les deux molécules de l'unité asymétrique. La figure IV-2 c donne la moyenne des distances corrigées entre atomes de carbone. On note dans les deux molécules, l'effet du substituant qui se traduit par une légère déformation du cycle.

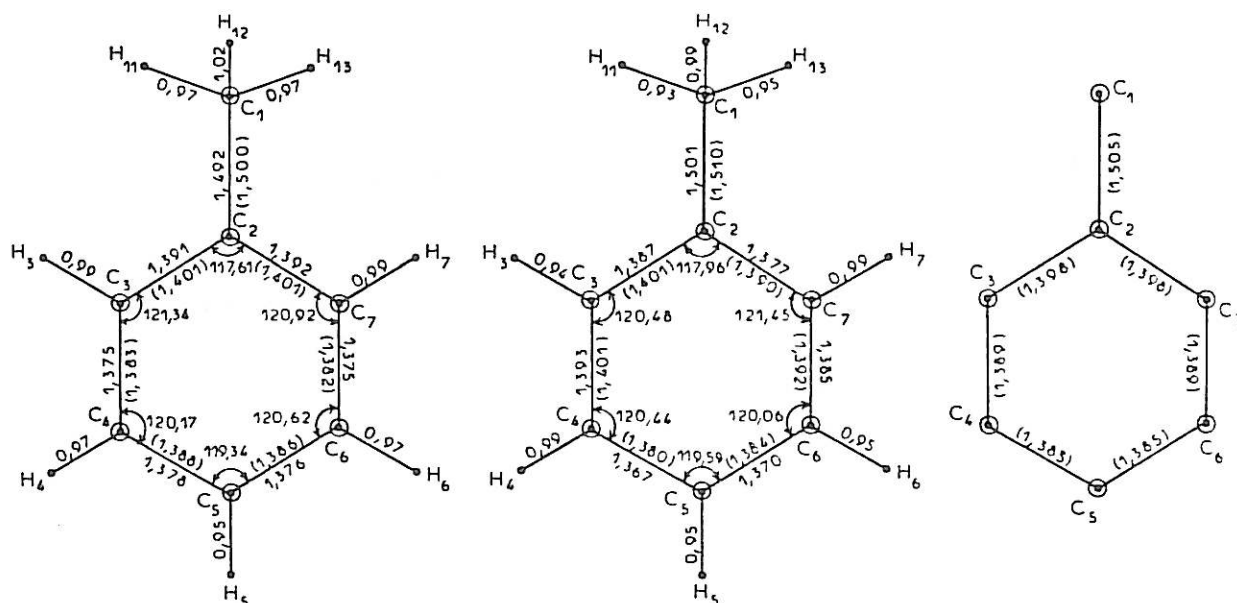


Figure IV-2 -Géométrie moléculaire

- Molécule I
- Molécule II avec, entre parenthèses, les distances corrigées de l'effet de libration.
- Molécule moyenne, les distances indiquées étant corrigées de l'effet de libration.

.../

Le comportement des deux molécules de l'unité asymétrique n'est pas tout-à-fait identique ; les axes du tenseur L de la molécule I coïncident approximativement avec les axes du système d'inertie ; les amplitudes moyennes de libration autour des axes ox , oy , oz du système d'inertie sont respectivement 5.3 , 3.8 , et 4.8° . Pour la molécule II, le système des axes principaux peut se déduire du système d'inertie par une rotation de 26° autour de l'axe oy avec une amplitude de libration moyenne plus élevée que celle de la molécule I. Ceci peut être mis au compte d'un réseau de contact intermoléculaire plus serré entre la molécule I et ses voisines. L'unité asymétrique est représentée sur la figure IV-3. L'examen des distances intermoléculaires permet de dire que l'empilement est lâche ; il est représenté en vue stéréoscopique sur la figure IV-4, et les distances les plus courtes entre atomes de molécules distinctes sont regroupées dans le tableau IV-4 :

On peut noter que les atomes de la molécule I sont sensiblement en contact avec l'un des atomes d'hydrogène du méthyle d'une molécule I voisine (6 distances entre 3 et $3,1 \overset{\circ}{\text{Å}}$) ; un atome d'hydrogène du méthyle d'une molécule II est en situation analogue de l'autre côté du cycle (6 distances entre $2,9$ et $3,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

.../

Atome 1	Atome 2	Code	Distance (Å)
C (11)	C (12)	3	3,79
	C (17)	3	3,79
C (12)	C (12)	3	3,70
	H (113)	3	3,08
	H (212)	6	3,60
C (13)	H (111)	4	3,12
	H (113)	3	3,12
	H (212)	6	3,40
	H (212)	6	3,05
C (14)	C (17)	2	3,69
	H (113)	3	3,12
	H (212)	6	3,05
C (15)	H (113)	3	3,06
	H (212)	6	2,90
C (16)	H (113)	3	2,99
	H (212)	6	3,08
C (17)	H (113)	3	3,00
	H (212)	6	3,42
C (24)	H (213)	1	2,99
C (26)	H (15)	5	3,09
C (26)	H (27)	5	2,49

TABLEAU IV-4

Distances intermoléculaires courtes dans le toluène α

Code :	1	x	1 + y	z
	2	x	- 1 + y	z
	3	- x	1 - y	- z
	4	1 - x	1 - y	- z
	5	1 - x	0,5 + y	0,5 - z
	6	- x	0,5 + y	0,5 - z

.../

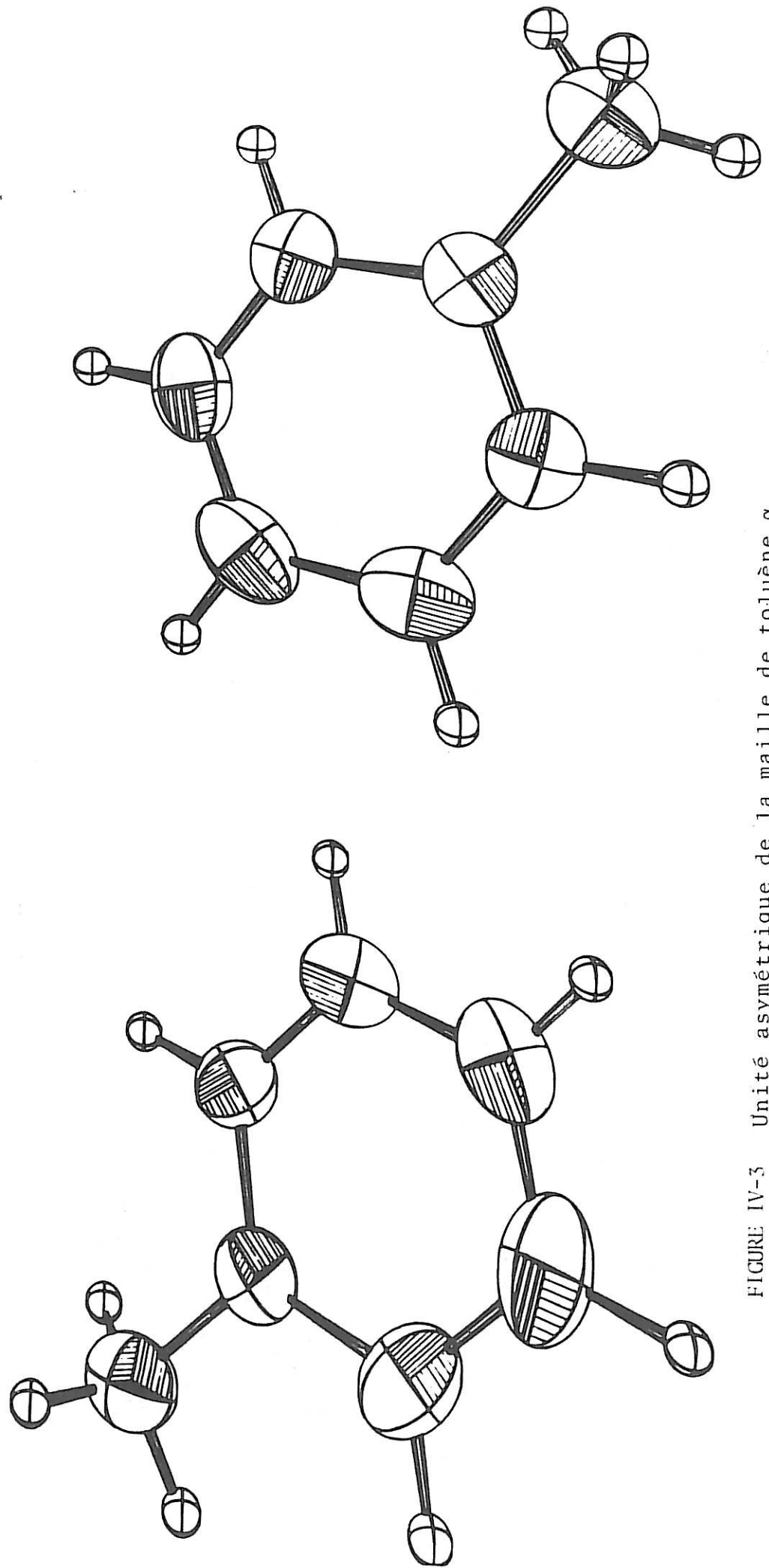


FIGURE IV-3 Unité asymétrique de la maille de toluène α

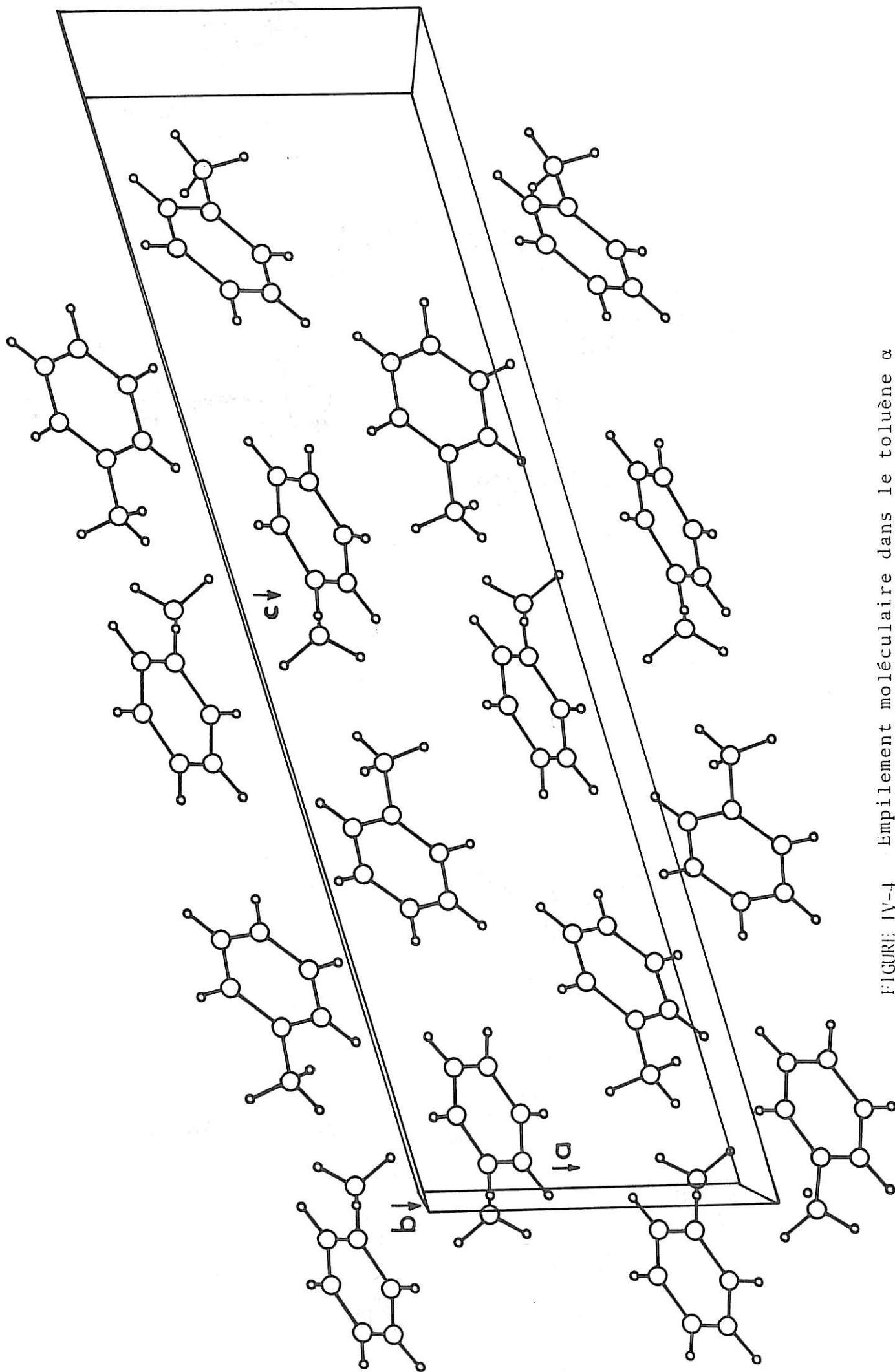


FIGURE IV-4 Empilement moléculaire dans le toluène α

2 - STRUCTURE DU TOLUENE β

2 - 1 Détermination du réseau

La préparation des monocristaux de toluène β est, pour les raisons que nous avons précisées au paragraphe 2 du chapitre III, une opération délicate; en procédant comme pour le toluène α , on peut orienter le cristal suivant un axe de zone que les clichés de Laue permettent d'identifier à un axe de symétrie de la maille. L'interprétation des clichés de Weissenberg enregistrés en rotation autour de l'axe de symétrie repéré par les indices $[001]$ font apparaître un réseau réciproque orthonormé. L'indexation de la strate $l = 0$ enregistrée en incidence normale et celle des strates $l = 1, 2, 3$ en équinclinaison mettent en évidence les extinctions systématiques pour les plans suivants :

$h00$	si $h = 2n + 1$ ($2_1 // \vec{a}$)
$00l$	si $l = 2n + 1$ ($2_1 // \vec{c}$)
$h0l$	si $l = 2n + 1$ (miroir $c \perp \vec{b}$)
$0kl$	si $k = 2n + 1$ (miroir $b \perp \vec{a}$)
$hk0$	si $h + k = 2n + 1$ (miroir $n \perp \vec{c}$)

Le seul groupe spatial compatible avec ces extinctions systématiques est le groupe Pbcn.

Les paramètres du réseau cristallin ont été déterminés à partir des données enregistrées à 110 K :

$$a = 13,85 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad , \quad b = 11,42 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$V = 1169 \text{ \AA}^3$$

.../

En plaçant 8 molécules dans la maille, la densité calculée est $d = 1,045 \text{ g/cm}^3$. On peut résoudre la structure avec une seule molécule par unité indépendante.

2 - 2 - Détermination de la structure.

Le nombre de réflexions observées est trop faible pour que les méthodes directes soient applicables; après un certain nombre d'essais infructueux la structure a été résolue par la méthode de Monté-Carlo.

En supposant que la forme de la molécule est identique dans les deux phases cristallines, on prend comme groupe rigide le squelette carboné du toluène α (figure IV-1). Si l'unité asymétrique est constituée d'une seule molécule cette dernière ne peut être placée en position spéciale dans la maille; il faut donc déterminer les trois paramètres d'orientation et les trois paramètres de translation du groupe rigide pour déterminer l'empilement moléculaire et obtenir une solution de départ convenant pour un affinement automatique. On utilise les réflexions les plus intenses pour déterminer la structure : le calcul initial, après tirage des paramètres est effectué sur un nombre restreint de plans. Si le facteur résiduel est inférieur à 0,6, l'affinement en groupe rigide est poursuivi en étendant progressivement le nombre de réflexions jusqu'à inclure la suite fondamentale. Si au cours de cet affinement le facteur résiduel est inférieur à une valeur fixée ici à 0,2, la solution est retenue pour un examen ultérieur.

2 - 3 . Affinement de la structure.

Les paramètres de la solution retenue ont été affinés avec 127 plans et un paramètre d'agitation thermique global initial de 2,18. Les coordonnées des 7 atomes de carbone et de 5 atomes d'hydrogène du cycle benzénique sont données dans le tableau IV-5 avec les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants. L'affinement en groupe rigide a conduit à des facteurs résiduels pondérés et non pondérés $WR = 0,14$ et $R = 0,13$. Le tableau (IV-6) donne les facteurs résiduels correspondants aux différentes strates ainsi que les nombres de réflexions utilisées pour chacune de ces strates.

Un affinement des différents facteurs d'agitation thermique des atomes de carbone effectuée en molécule rigide ne diminue pas significativement les facteurs résiduels. La précision et le volume des données expérimentales ne permettent d'aller au delà de l'analyse dans son état actuel, qui est d'ailleurs suffisante pour préciser sans ambiguïté l'empilement moléculaire dans la phase β .

	x	y	z	B
C ₁	0,3852	0,3941	0,5732	2,25
C ₂	0,2791	0,3803	0,5366	2,25
C ₃	0,2284	0,4631	0,4349	2,25
C ₄	0,1303	0,4503	0,4011	2,25
C ₅	0,087	0,3545	0,4682	2,25
C ₆	0,1296	0,2714	0,5693	2,25
C ₇	0,2277	0,2842	0,6031	2,25
H ₃	0,2633	0,5328	0,3855	12,5
H ₄	0,095	0,5106	0,3280	12,5
H ₅	0,0102	0,3453	0,4439	12,5
H ₆	0,9424	0,2020	0,6182	12,5
H ₇	0,2622	0,2235	0,6764	12,5

TABLEAU IV-5 . Coordonnées réduites des atomes de carbone et d'hydrogènes (liés au cycle benzenique) - facteurs d'agitation thermique.

	Nombre de réflexions	WR	R
0	27	0,14	0,11
1	38	0,13	0,13
2	42	0,17	0,16
3	20	0,10	0,08

TABLEAUX IV - 5 Nombre de réflexions utilisées par strate et facteurs résiduels pondérés et non pondérés.

CHAPITRE V

DETERMINATION DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE DU LIQUIDE, DU LIQUIDE SURFONDU, DU VERRE ET DU SOLIDE AMORPHE

Ce chapitre est consacré à la description des données structurales issues des mesures de diffraction dont les détails expérimentaux sont décrits précédemment.

Pour obtenir des informations sur l'évolution de l'ordre à courte distance du toluène liquide en fonction de la température, les mesures ont été effectuées à la température ambiante, puis à 183 K (température très proche de point de fusion de la phase α), enfin dans le domaine de la surfusion à 153 K (point de fusion de la phase β). La comparaison des phases vitreuse et amorphe a été faite à 77 K.

Pour alléger la présentation des résultats, nous nous sommes limités à l'énoncé des méthodes de calcul et des corrections nécessaires au traitement des données. On trouvera en annexe les détails concernant les différentes étapes permettant de déterminer les facteurs de structure du liquide et des solides non cristallins à partir des intensités mesurées.

.../

1 - RAPPEL DES DÉFINITIONS ÉNONCÉES DANS LE CHAPITRE II

q - Module du vecteur de diffusion : $q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$

$I(q)$ - Intensité cohérente calculée à partir de l'intensité I_{obs} expérimentale, après correction et mise à l'échelle en unité électronique grâce à la méthode de KROGH-MOE, NORMAN en utilisant les facteurs de diffusion cohérente et incohérente donnés par les tables internationales (1959). Le calcul de $I(q)$ à partir de I_{obs} est développé en annexe 2 .

$\sum_{i=1}^m f_i^2(q)$ - Diffusion indépendante par les atomes de la molécule.
Pour le toluène, on a $\sum_{i=1}^m f_i^2(q) = 7f_C^2(q) + 8f_H^2(q)$.

$f_e(q)$ - Facteur de diffusion électronique moyen :

$$f_e(q) = \left[\frac{\sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\sum_{i=1}^m Z_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{avec, pour le toluène :}$$

$$\sum_{i=1}^m Z_i^2 = 260$$

Le choix de l'expression utilisée pour calculer $f_e(q)$ est justifié en annexe 1 .

$\sum_{i=1}^m \bar{K}_i$ - Somme sur l'unité de composition (molécule) des nombres effectifs moyens d'électrons des atomes i . Le calcul des \bar{K}_i est détaillé en annexe 1.

$\langle F^2 \rangle$ - Intensité moyenne diffusée par la molécule isolée, calculée dans l'approximation des atomes indépendants par la relation :

$$\langle F^2 \rangle = \sum_i \sum_j f_i(q) \cdot f_j(q) \sin(q \cdot r_{ij}) / q \cdot r_{ij} \cdot e^{-b_{ij} \cdot q^2} \dots /$$

ou r_{ij} et b_{ij} représentent respectivement la distance entre les atomes i et j et la fluctuation quadratique moyenne de cette distance.

$i(q)$ - Intensité réduite caractérisant toutes les corrélations interatomiques :

$$i(q) = \frac{\int_{\pi} I(q) - \sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\left[f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right]^2}$$

$i_m(q)$ - Intensité réduite caractérisant les corrélations interatomiques dans la molécule :

$$i_m(q) = \frac{\langle F^2 \rangle - \sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\left[f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right]^2}$$

$i_{\text{dist}}(a)$ - Caractérise uniquement les corrélations interatomiques entre molécules distinctes : $i_{\text{dist}}(q) = i(q) - i_m(q)$.

$i_M(q)$ - Intensité réduite relative aux corrélations de paires moléculaires. Dans l'hypothèse de sphéricité effective $i_M(q) = (I(q) - \langle F^2 \rangle) / \langle F^2 \rangle$

$D(r)$ - Fonction de distribution radiale qui donne la probabilité pour que des paires distinctes d'entités diffusantes de type i et j se trouvent séparées par une distance r ; si ρ_0 est la densité moléculaire on a :

$$D(r) = 4 \pi r^2 \rho_{ij} = 4 \pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi_0} \int_0^{\infty} q \cdot i(q) \sin(qr) dq$$

$g(r)$ - Fonction de corrélation de paires atomiques. C'est la superposition des fonctions de paires de chaque type d'atomes : $g(r) = \rho_{ij} / \rho_0$ si les entités diffusantes i et j sont les atomes.

$G(r)$ - Fonction de corrélation de paires moléculaires $G(r) = \rho_{ij} / \rho_0$ si les entités diffusantes i et j sont les molécules

2 - FACTEURS DE STRUCTURE

2 - 1 On ne peut obtenir des informations valables sur la structure des composés liquides ou solides non cristallins qu'à partir des mesures précises des intensités diffractées dans un grand domaine du vecteur de diffusion. Dans l'étude du toluène, nous nous sommes heurtés à un certain nombre de difficultés dues essentiellement à sa forte transparence au rayonnement X. Outre les corrections de polarisation bien connues, le traitement des données expérimentales nécessite la prise en compte des effets d'absorption et de diffusion multiple. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, les conditions d'obtention du liquide en surfusion, du verre et des dépôts amorphes imposent l'étude par transmission sur des échantillons d'épaisseur inférieure aux valeurs optimales. Dans ce cas, les corrections d'absorption sont importantes pour les grandes valeurs du vecteur de diffusion, alors que dans ce domaine, au contraire, elles sont relativement faibles si les mesures sont faites par réflexion sur des échantillons épais. Le détail des corrections nécessitées par les effets d'absorption, et de diffusion multiple est donné dans les annexes 3 et 4. On a pu tester la validité des traitements effectués en analysant les résultats relatifs au toluène liquide à 293 K, étudié successivement par les deux techniques de diffraction. La Figure V-1 donne les intensités corrigées et mises à la même échelle obtenues dans les conditions suivantes :

.../

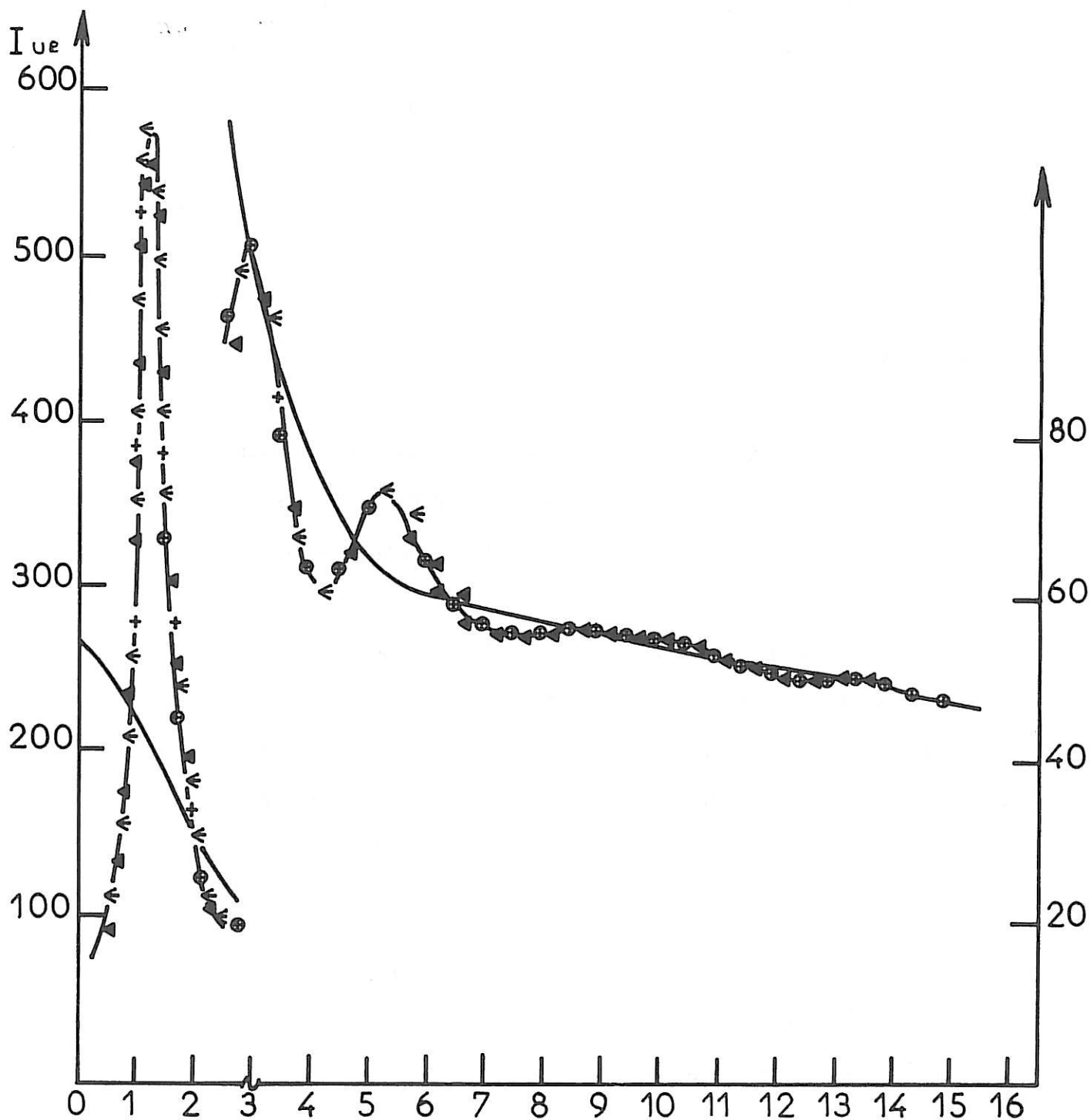


Figure V-I

INTENSITE EXPERIMENTALE

- Montage par réflexion : × rayonnement Cu K_{α}
 ● rayonnement Mo K_{α}
- Montage par transmission : ◀ cellule mince
 ← cellule épaisse

.../

- Montage par réflexion sur un échantillon liquide de 40 mm d'épaisseur avec les rayonnements Mo K_α et Cu K_α limitant respectivement les mesures dans les domaines du vecteur de diffusion :

$$0,6 < q < 16,3 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{et} \quad 0,3 < q < 7,5 \text{ \AA}^{-1}$$

- Montage par transmission avec le rayonnement Mo K_α et les deux cellules porte-échantillon d'épaisseur 22 et 3 mm dans les domaines respectifs $0,4 < q < 7 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,4 < q < 13,5 \text{ \AA}^{-1}$.

Les écarts entre les différentes mesures sont inférieurs à 2 % pour les vecteurs de diffusion q supérieur à 8 \AA^{-1} et ne dépassent pas 5 % pour les faibles valeurs de q . Cet accord satisfaisant montre la cohérence des résultats et justifie l'étude entreprise à basse température malgré les limitations imposées par les conditions expérimentales.

2 - 2. Les intensités diffractées par le toluène liquide à 293, 183 et 153 K, le toluène amorphe et vitreux à 77 K, ont été corrigées et mises à l'échelle en unité électronique (annexe 2). Les valeurs de $I(q)$ correspondant aux très faibles valeurs de q résultent d'une extrapolation jusqu'à la valeur limite en $q = 0$ donnée par la relation :

$$I(0) = k.T. \rho_0 \cdot \chi_T \cdot Z^2$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température,

ρ_0 la densité moléculaire, χ_T la compressibilité isotherme et

Z le nombre d'électron dans la molécule.

Les valeurs de ρ_0 , χ_T , $I(0)$, sont indiqués dans le tableau V-I en fonction de la température T .

.../

T K	ρ g/cm ³	ρ_0 mol/cm ³ x10 ⁺³	χ_T 10 ¹¹ cm ³ /dyne	I(0) unité élec- tronique
293	0.866	5.694	8.95	51.3
183	0.968	6.3374	4.2	16.8
153	0.991	6.4878	3.1	10.6
77	1.0	6.5467	1.0	1.76

TABLEAU V-1

Valeurs de ρ_0 , ρ , χ et I(0) pour les différentes températures (Z=50)

Les intensités cohérentes I(q) caractéristiques des différents états du toluène sont reportées sur la figure V-2. Comme cela a été observé pour différents liquides (NARTEN, 1972), les oscillations de I(q) autour de la fonction $\sum_{i=1}^m f_i^2(q)$ (tableau V-2) sont de plus en plus prononcées aux grandes valeurs de q, quand la température diminue. La dissymétrie du premier maximum s'accroît également, pour devenir un épaulement situé environ à $q_{00} = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ dans le verre ou le solide amorphe.

On note un déplacement de la position q_0 du premier maximum de I(q) en fonction de la température, selon une relation linéaire de la forme $q_0 = 6,8 \cdot 10^{-4} T + 1,38$ (figure V-3).

.../

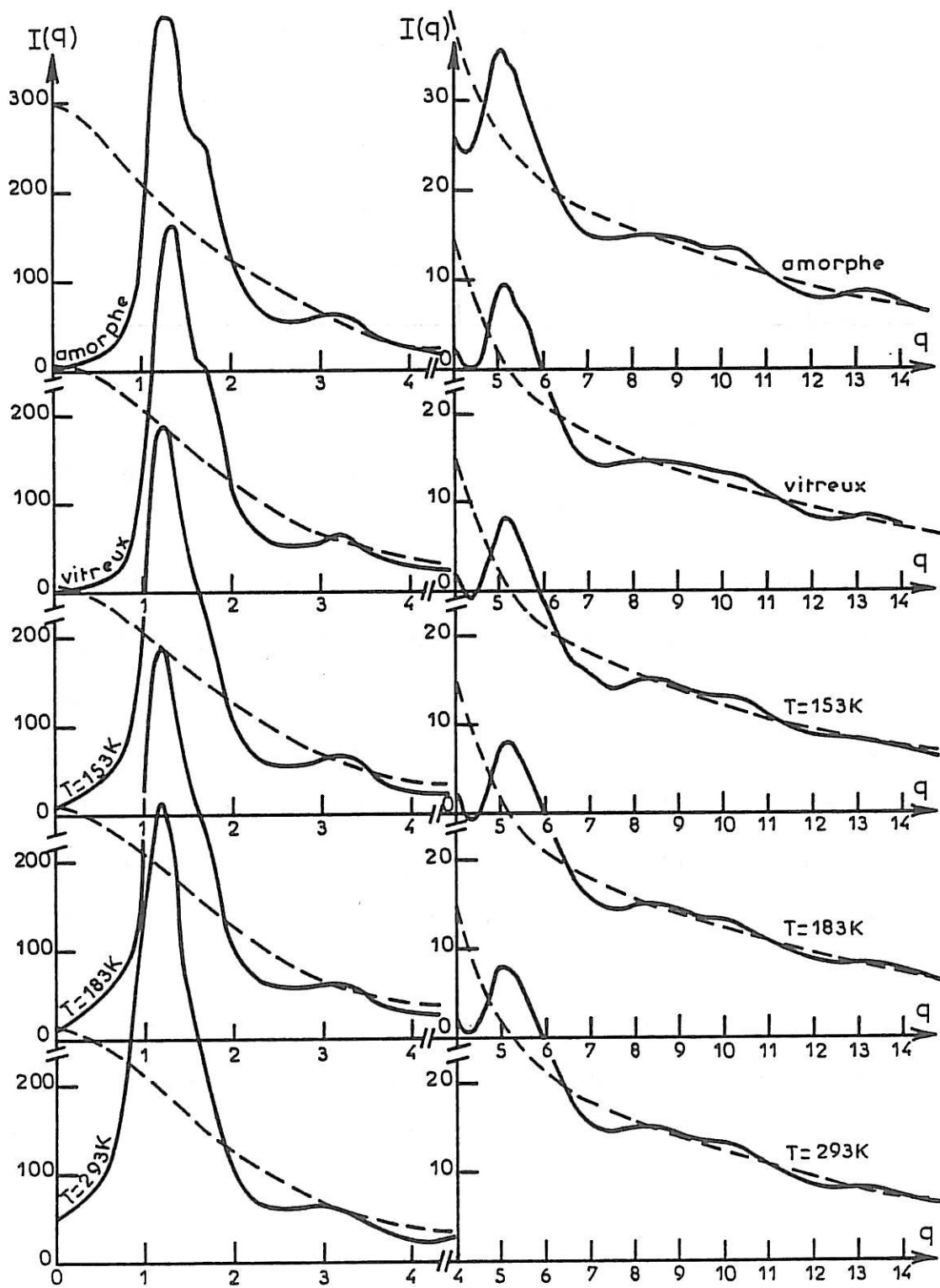


FIGURE V-2 Intensité cohérente $I(q)$

$$\sum_{i=1}^m f_i^2(q) \quad (\text{en pointillés})$$

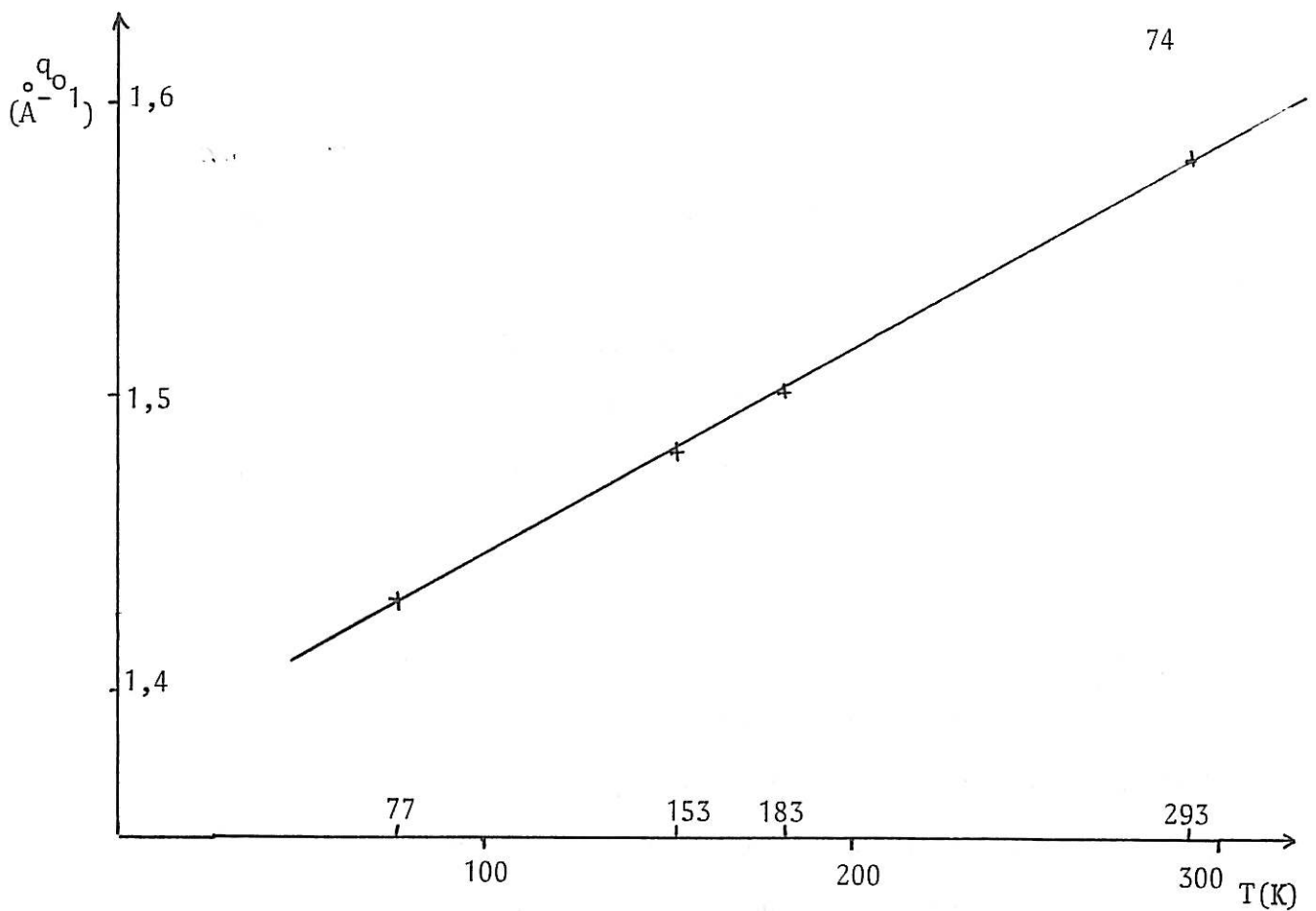


FIGURE V-3

Variation de q_0 en fonction de la température

Rappelons qu'une variation analogue du premier maximum a été observée sur l'eau entre 284 et 352 K (WALFORD DORE, 1977). Il est par contre surprenant de constater que l'intensité correspondante $I(q_0)$ ne varie pas d'une manière significative avec la température.

Aux erreurs expérimentales près, on ne remarque pas de différence notable entre les intensités diffractées par le toluène vitreux et amorphe à 77 K.

2 - 3 Aux grandes valeurs du vecteur de diffusion, les interférences entre atomes appartenant à des molécules différentes sont rapidement amorties ; le diagramme de diffraction tend vers celui du gaz (GUINIER, 1956). L'intensité $I(q)$ devient égale à l'intensité moyenne $\langle F^2 \rangle$ diffusée par une molécule isolée, caractérisée par des paramètres r_{ij} et b_{ij} qui dépendent de l'état de matière. Pour calculer $\langle F^2 \rangle$, nous avons négligé les interactions des atomes d'hydrogène du groupement méthyle avec les atomes du noyau phényle. En effet, la barrière de potentiel à la rotation du groupement CH_3 est peu élevée même dans la phase cristalline (CAVAGNAT et al, 1979), (ANDERSON et al, 1977). Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle effectuent des mouvements rapides autour de la liaison simple C-C. Les paramètres r_{ij} et b_{ij} , fixés au départ à partir des valeurs caractéristiques de la molécule dans le gaz (SEIP, SCHULTZ, HARGITTAI, 1977), ont été affinés pour que $\langle F^2 \rangle$ s'ajuste au mieux avec les courbes expérimentales $I(q)$ pour les valeurs de q supérieures à 9 \AA^{-1} . Les variations de l'écart quadratique moyen obtenu en affectant une fluctuation quadratique moyenne b_{ij} distincte pour chaque distance C-C du noyau benzénique ou en déformant le noyau d'une manière analogue à ce que l'on observe dans la molécule dans les états gazeux ou cristallins ne nous ont pas semblé significatives. Les paramètres r_{ij} et b_{ij} déterminés à 293, 153 et 77 K sont donnés dans le tableau V-3 avec les écarts types. On constate que les fluctuations quadratiques moyennes diminuent sensiblement avec la température, ce qui traduit bien l'effet de l'agitation thermique.

Les intensités réduites $i(q)$ du liquide à 293 et 153 K, du verre et du solide amorphe à 77 K sont comparées aux intensités $i_m(q)$

.../

calculées aux mêmes températures, dans tout le domaine du vecteur de diffusion (courbes de la figure V-4 et tableau V-4). L'évolution en fonction de la température n'étant pas très importante entre 153 et 183 K, les valeurs relatives à cette dernière température n'ont pas été reportées.

		Gaz (SEIP et al. , 1977)	Solide (ANDERSON et al. , 1977)	Nos résultats		
				Liquide T = 293 K	liquide surfondu T = + 153 K	solide non cristallin
r_{ij} (Å)	C ₁ -C ₂	1,51 ± 0,02	1,505 ± 0,005	1,51 ± 0,02		
	C ₂ -C ₃	1,398 ± 0,005	1,3907 ± 0,005	1,41 ± 0,01		
	C ₁ -H ₁	1,145	0,971	1,08 (non affinée)		
	C ₃ -H ₃	1,098	0,98			
$(2b_{ij})^{1/2} =$ $\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	C ₁ -C ₂	0,059	anisotropes	0,1	0,09	0,065
	C ₂ -C ₃	0,051				
	C ₁ -H ₁	0,070		0,08 (non affinée)		
	C ₃ -H ₃	0,078				
Angles en degré dans le noyau phényl	C ₃ -C ₂ -C ₇	118,6	117,78	120,0 (non affinés)		
	C ₂ -C ₃ -C ₄	120,9	121,05			
	C ₅ -C ₄ -C ₆	120,0	119,46			
	C ₄ -C ₅ -C ₆	119,5	119,46			

TABLEAU V-3

Molécule de toluène C₆H₅CH₃ : distances interatomiques, écarts types sur chaque distance et angles intramoléculaires - figure (IV-2.c)

.../

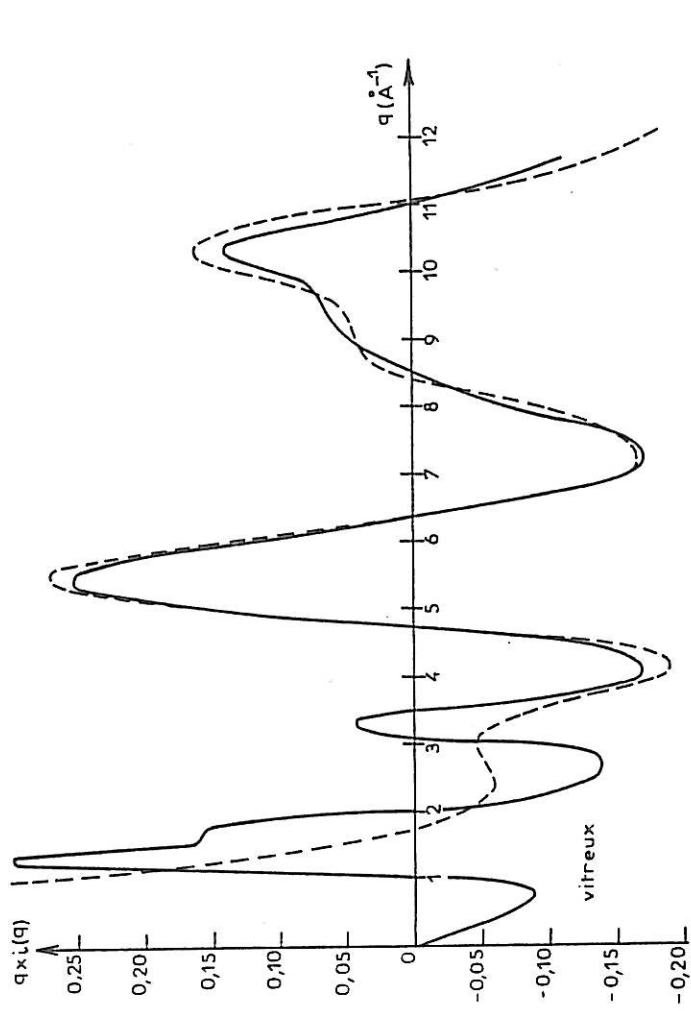
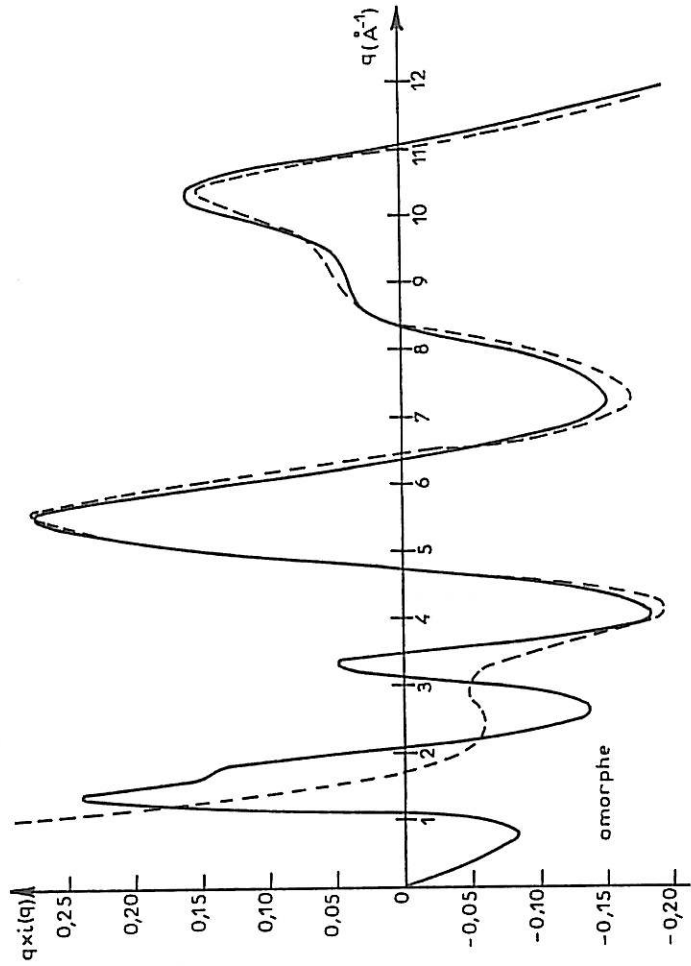
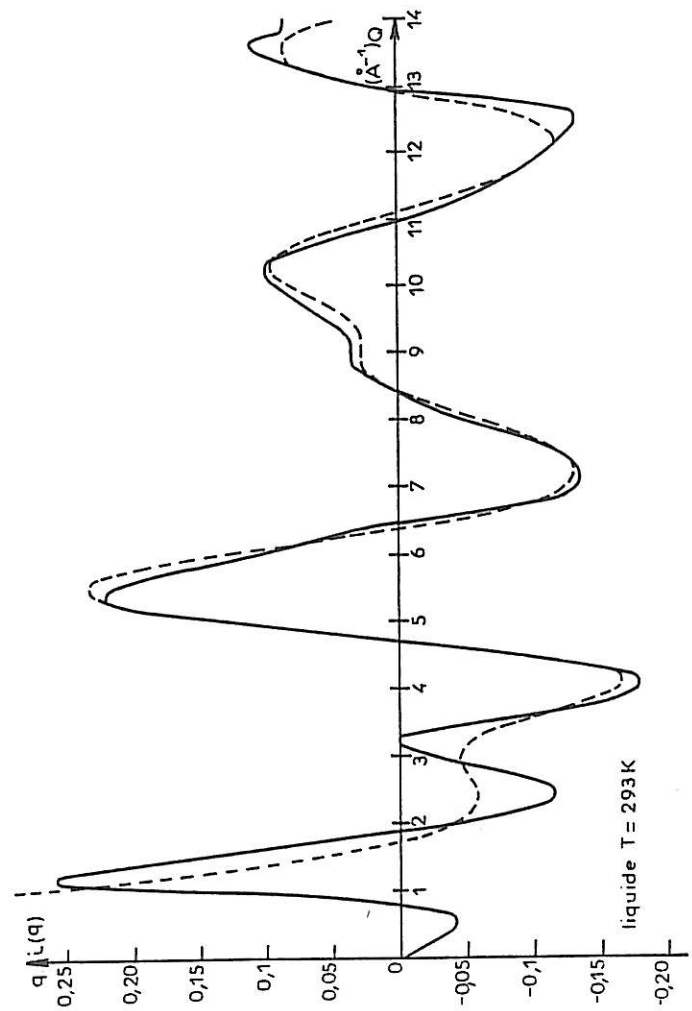
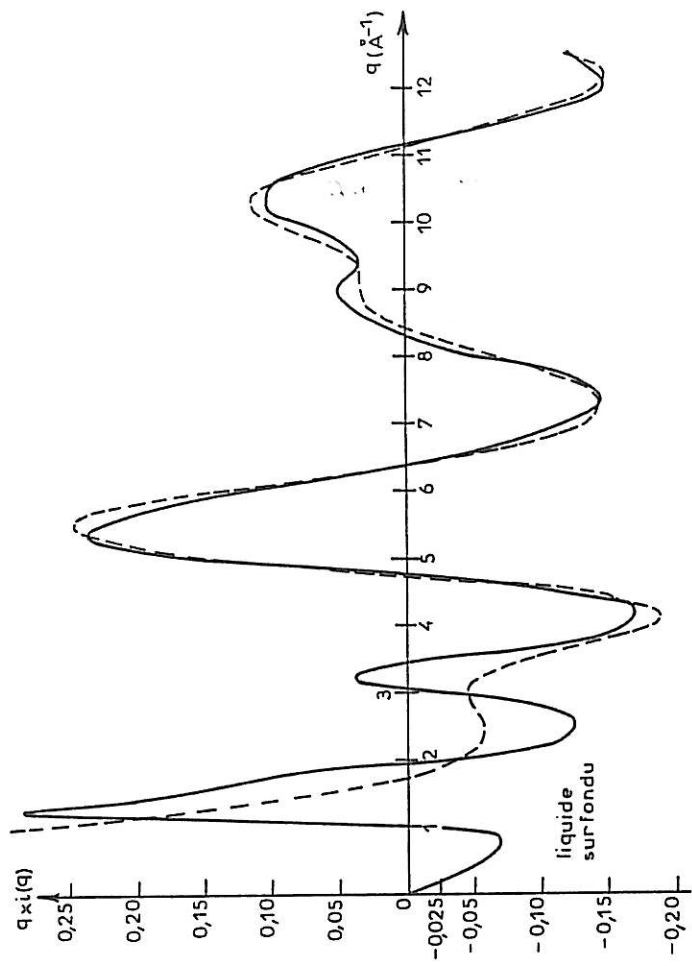


FIGURE V-4 Intensité réduite: $i(q)$ (traits pleins) ; $i_m(q)$ (pointillés)

L'accord entre $i(q)$ et $i_m(q)$ sur un large domaine du vecteur de diffusion est très satisfaisant, compte tenu du petit nombre de paramètres affinés et des approximations faites. Ces résultats montrent que, dans le toluène, la contribution des corrélations intermoléculaires devient négligeable au delà de 6 \AA^{-1} , comme c'est le cas par exemple pour le benzène (NARTEN, 1977). Les facteurs de structure du toluène étant mesurés jusqu'à $13,5 \text{ \AA}^{-1}$, il nous sera donc possible d'utiliser les méthodes développées dans le chapitre II pour mettre en évidence les corrélations intermoléculaires responsables de l'allure particulière de $i(q)$ pour $q < 6 \text{ \AA}^{-1}$.

.../

3 - FONCTIONS DE CORRELATION DE PAIRES ATOMIQUES.

Par transformation de Fourier de l'intensité réduite expérimentale $i(q)$, on obtient la fonction de corrélation $g_t(r)$ de toutes les paires atomiques intra et intermoléculaires.

La localisation dans l'espace réciproque d'un domaine de diffusion propre aux interactions intramoléculaires permet de mettre en évidence les corrélations entre paires atomiques appartenant à des molécules distinctes : par transformée de Fourier de l'intensité réduite $i_m(q)$ calculée après affinement des paramètres r_{ij} et b_{ij} , on peut déterminer la fonction de corrélation $g_m(r)$ de paires atomiques d'une molécule isolée ; en calculant $g_{\text{dist}}(r)$ à partir de l'intensité $i_{\text{dist}}(r) = i(q) - i_m(q)$, on peut donc déduire les corrélations intermoléculaires.

La figure V-5 montre les fonctions $g_t(r)$ et $g_{\text{dist}}(r)$ représentées par l'intermédiaire des courbes $[r \cdot (g(r)-1)]$ qui permettent d'amplifier à grande distance les variations de $g(r)$. Les courbes a, b, c et d sont relatives au toluène liquide à 293 et 153 K, au toluène vitreux et amorphe à 77 K.

La fonction $[r \cdot (g_m(r)-1)]$ a été tracée à 293 K. Elle est strictement nulle à partir de 4,6 Å, distance à partir de laquelle $g_t(r) = g_{\text{dist}}(r)$. (Tableau V-5)

.../

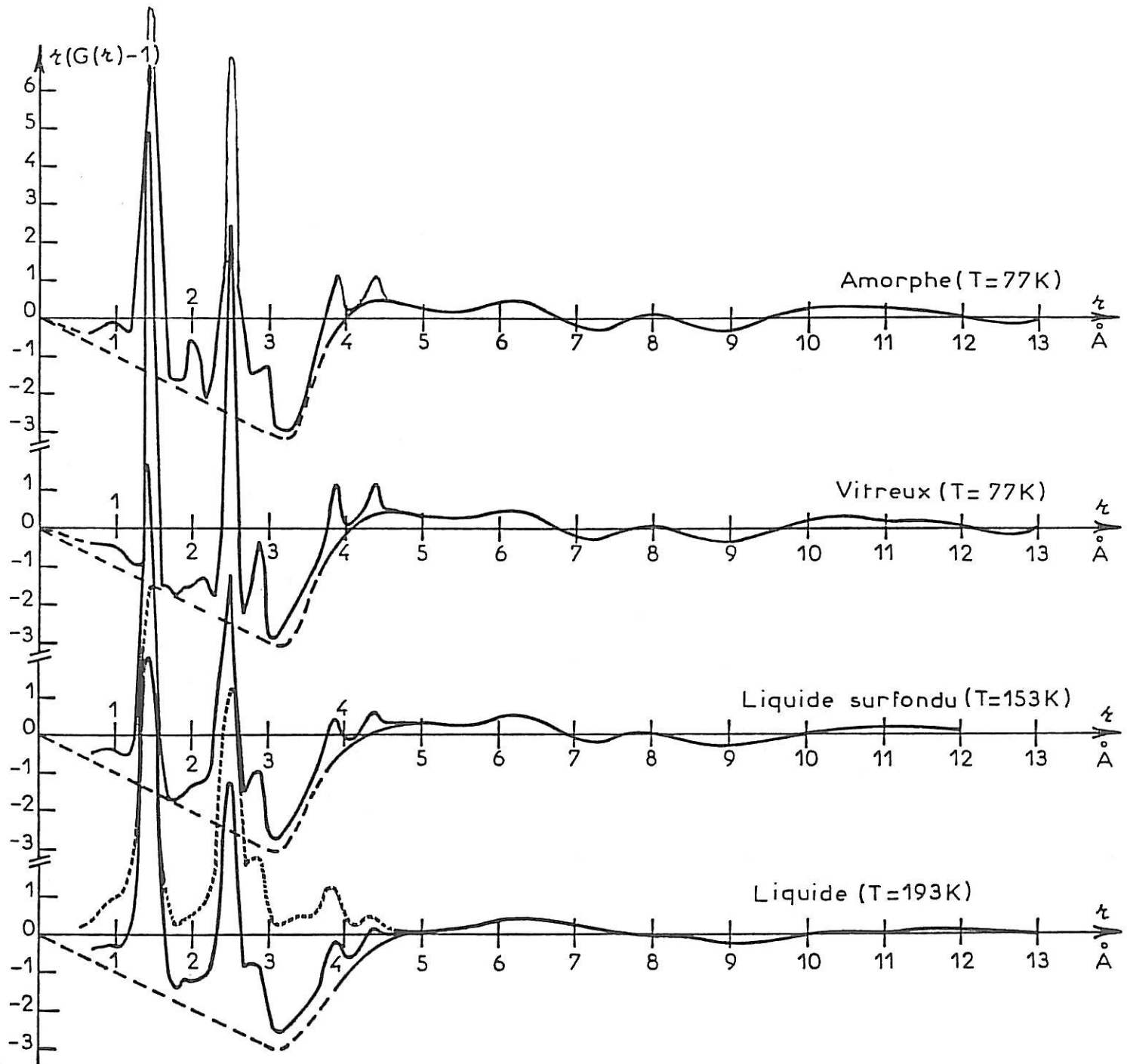


FIGURE V-5 Fonctions $r \cdot (g(r) - 1)$

En tenant compte de la translation due aux effets de covolume, qui existent dans le liquide et que nous n'avons pas considéré dans le calcul de $g_m(r)$, on obtient un excellent accord entre la hauteur et la position des premiers pics de $g_t(r)$ et $g_m(r)$.

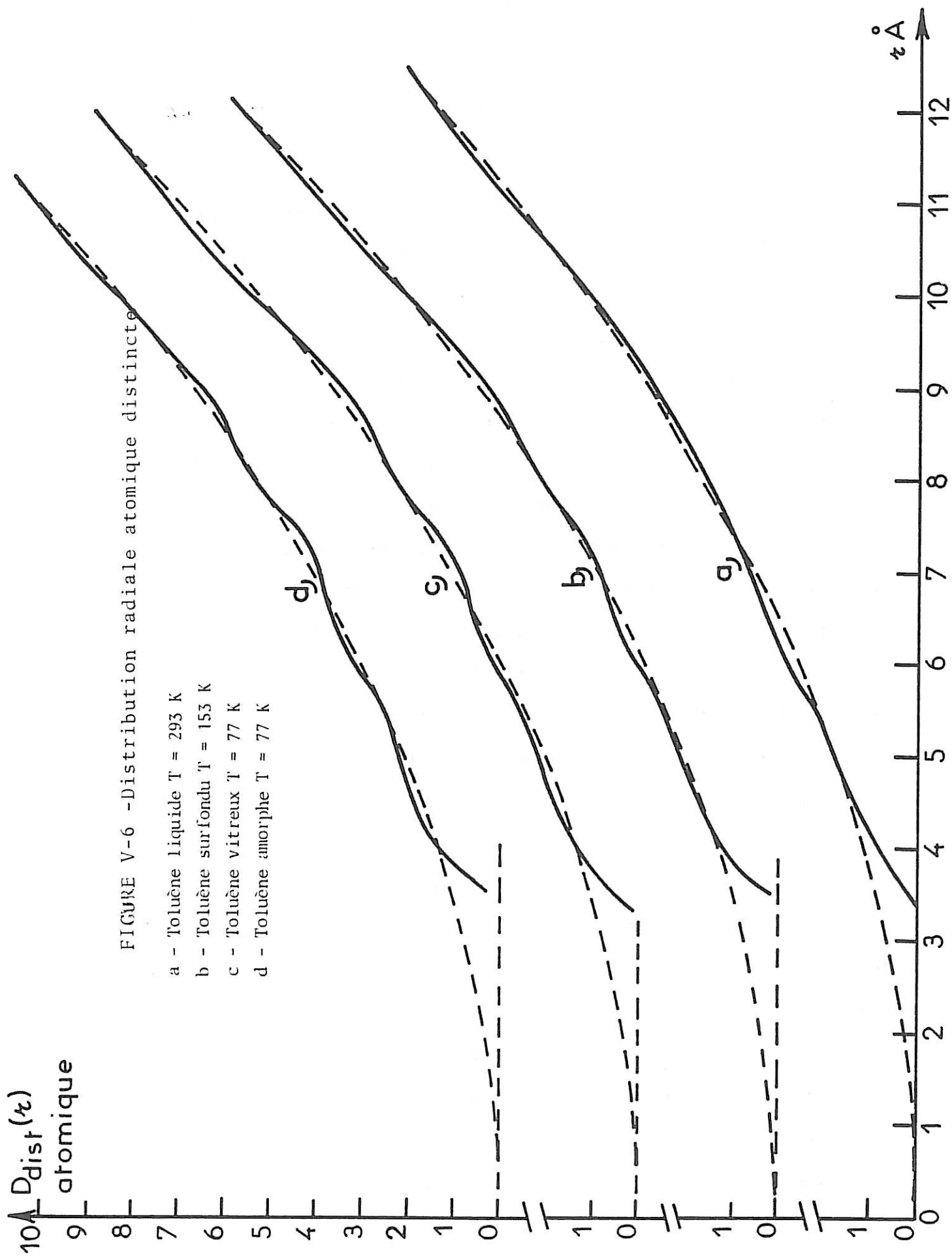
Les pics principaux des fonctions $g_{\text{dist}}(r)$ sont de plus en plus accusés quand la température diminue. Ils restent cependant toujours d'amplitude faible et sont difficiles à résoudre. Ceci peut s'interpréter par l'existence d'un très grand nombre de distances interatomiques distribuées de façon quasi continue.

Les faibles oscillations des courbes $D(r) = 4 \pi r^2 \rho_o \times g_{\text{dist}}(r)$ tracées sur la figure V-6 à différentes températures ne permettent pas le dénombrement des paires atomiques dans les premières couches de coordinance. Cependant nous donnons dans le tableau V-6, les valeurs les plus probables des distances interatomiques relatives à des molécules distinctes ; que nous avons pu déterminer sur les fonctions $g_{\text{dist}}(r)$.

	R1 (Å)	R2 (Å)	R3 (Å)
Liquide T=293 K	4,95	6.3	8.2
Liquide surfondu	4.9	6.3	8.0
Solide amorphe	4.5	6.2	8.1
Solide vitreux	4.6	6.2	8.1

TABLEAU V-6

Distances interatomiques les plus probables relatives à des molécules distinctes.

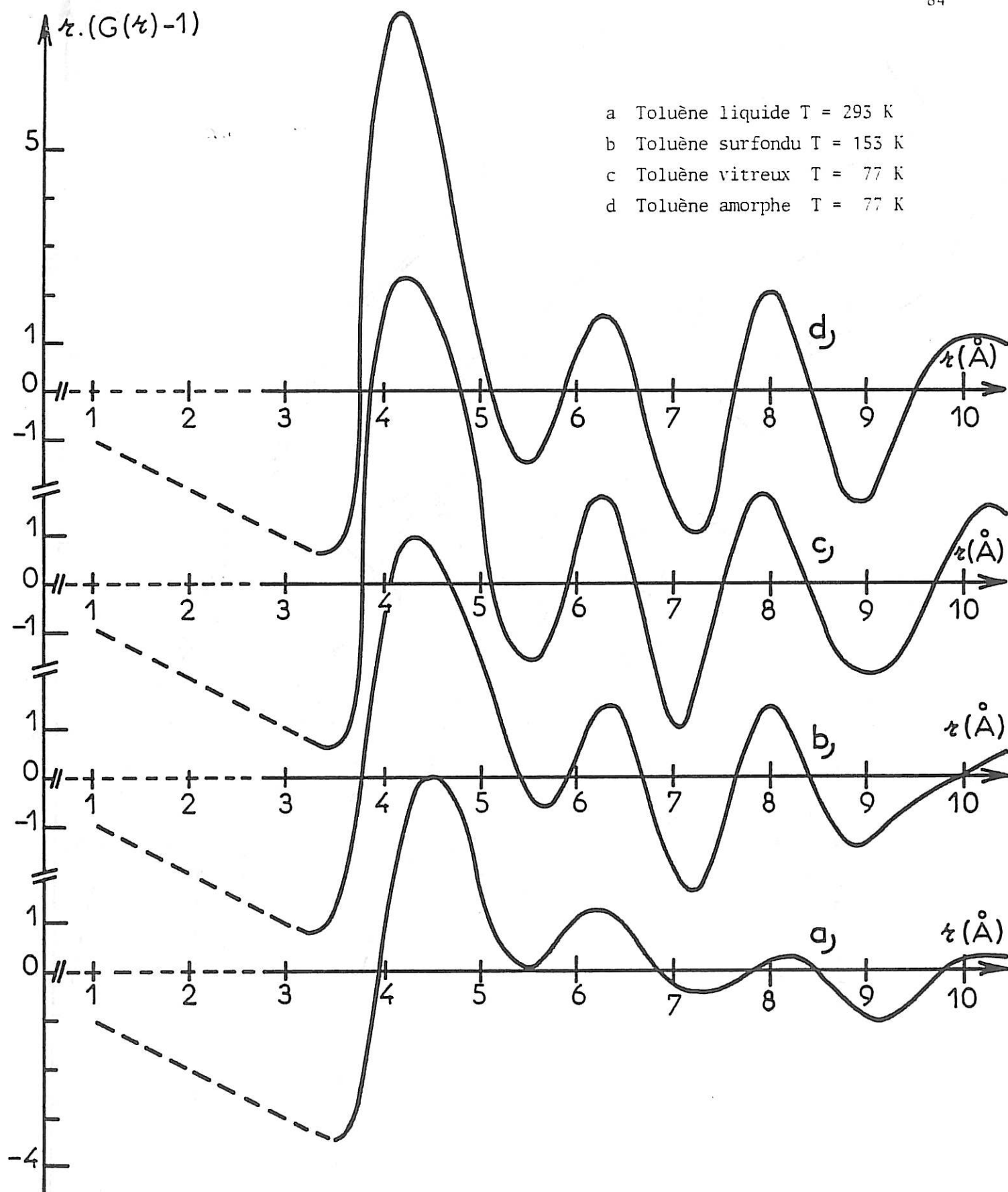


4 - FONCTION DE CORRELATION DE PAIRES MOLECULAIRES

L'interprétation des données expérimentales en termes de corrélations interatomiques ne nous ayant pas conduit à des résultats quantitatifs, nous tenterons de déterminer l'ordre à courte distance en essayant d'évaluer les corrélations inter-moléculaires. Les éléments permettant cette interprétation ont été précisés dans le chapitre II : les molécules supposées douées d'une sphéricité effective sont ponctualisées, c'est-à-dire repérées par leur centre de masse. Les valeurs de la fonction de corrélation intermoléculaire $G(r)$ calculée dans ces conditions sont reportées dans le tableau V-7. Les fonctions $[r \cdot (G(r) - 1)]$ données sur la figure V-7 présentent des maxima bien résolus. Jusqu'à 9Å , le nombre et la position des oscillations sont identiques sur les courbes $G(r)$ correspondant au toluène liquide et solide non cristallin. Au delà, des différences dans la répartition moléculaire semblent apparaître entre le liquide à 293 et 153 K d'une part, les phases liquide et solides non cristallines d'autre part.

Les nombres de molécules contenues dans les premières couches de coordinance sont déterminés en mesurant les aires sous les pics des fonctions de distribution radiale moléculaire $D(r)$ reportées sur la figure V-8. Ces nombres sont donnés dans le tableau V-8 ainsi que les distances R_{ij} correspondantes et les diamètres moyen des molécules correspondant à l'état du toluène. On constate que les maxima sont situés approximativement aux mêmes distances que ceux observés sur les fonctions de corrélation de paires atomiques. Ce résultat semble

.../

FIGURE V-7 Fonctions $r \cdot (G(r) - 1)$

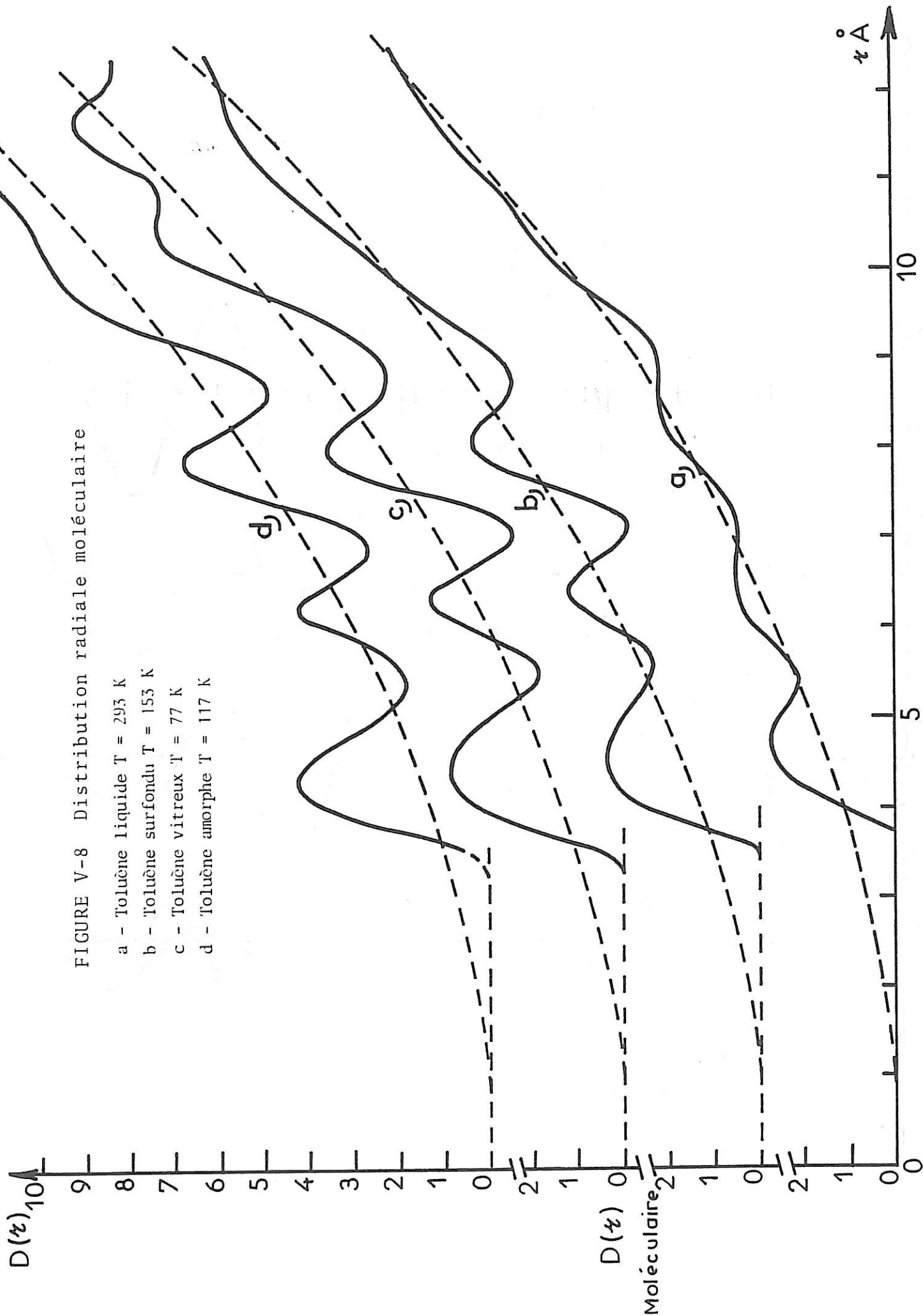


FIGURE V-8 Distribution radiale moléculaire

accréditer l'hypothèse admise lors de la ponctualisation des molécules.

	R1 _o (A)	N1	R2 _o (A)	N2	R3 _o (A)	N3	D _o (A)
Liquide 293 K	4,6	2,8	6,5	4,8	8,5	6,8	6,94
Liquide 153 K	4,6	3,6	6,4	4,1	8,1	7,0	6,70
Amorphe	4,5	4,0	6,4	4,4	8,0	7,3	6,64
Vitreux	4,6	4,8	6,4	4,7	8,1	7,5	6,64
Cristal α	5,5	3,5	6,5	3,75	7,5	4,0	
Critical β	4,7	4,0	6,2	3,0	7,4	4,5	

TABLEAU V-8

Nombres de coordinance N_i et rayons R_i des trois premières couches de coordinance du toluène dans les différentes phases condensées -
D : diamètre moyen de la molécule.

On ne remarque pas dans le toluène, une diminution sensible, aux grandes valeurs de r , de l'ordre moléculaire lorsque la température croît, comme cela a été signalé pour les substances liquides où la liaison hydrogène est prépondérante (NARTEN, 1972). La distance minimale d'approche de deux centres moléculaires voisins étant inférieure au diamètre moyen des molécules supposées sphériques (tableau V-8), on peut penser qu'il existe des orientations préférentielles permettant à deux molécules de se rapprocher et par exemple de s'orienter parallèlement. Rappelons en effet que, en utilisant l'hypothèse de sphéricité pour des molécules non sphériques mais ne possédant la sphéricité dynamique qu'aux grandes valeurs de r , comme c'est probablement le cas

.../

du toluène, on surestime les orientations à axes parallèles beaucoup plus dans l'ordre à grande distance qu'à l'échelle locale.

.../

TABLEAU V-2

Intensité cohérente à différentes température et $\sum_{i=1}^m f_i^2(q)$

q_0^{-1} Å ⁻¹	I(q) T= 293K	I(q) T= 183K	I(q) T= 153K	I(q) vitreux	I(q) amorphe	$\sum_{i=1}^m f_i^2(q)$
0,0	51,3	16,8	10,6	1,76	1,76	260,00
0,2	64,2	32,88	20,78	4,2	6,3	257,70
0,4	77,12	40,07	30,97	7,0	12,49	251,07
0,6	109,00	52,3	41,33	12,3	20,81	240,52
0,8	221,05	78,2	71,91	32,23	40,00	226,78
1,0	408,85	236,6	197,55	117,71	110,04	210,81
1,2	515,85	440,1	429,33	343,98	320,05	193,47
1,4	371,3	354,31	366,87	410,26	403,87	175,55
1,6	245,21	260,42	263,85	277,96	270,97	157,94
1,8	168,12	183,00	193,05	233,8	232,61	141,07
2,0	105,03	104,18	110,36	136,26	142,79	125,29
2,2	73,99	76,39	69,69	76,93	82,88	110,88
2,4	61,79	59,22	60,02	60,58	61,48	97,94
2,6	60,44	57,75	55,64	52,45	52,33	88,58
2,8	59,85	58,22	56,22	48,51	49,73	76,38
3,0	63,03	60,84	62,56	54,67	56,20	67,82
3,2	60,12	62,53	65,96	65,04	65,89	60,37
3,4	50,45	54,12	56,11	57,12	59,32	53,65
3,6	38,97	40,31	41,27	40,82	40,60	48,52
3,8	31,60	32,61	31,86	32,15	31,68	43,76
4,0	27,20	29,20	27,62	28,34	27,44	39,79
4,2	25,44	25,00	25,06	25,61	25,08	36,54
4,4	25,63	24,2	24,02	24,86	23,97	33,45
4,6	28,12	26,30	25,81	25,52	26,22	31,03
4,8	30,15	29,23	28,98	29,06	29,82	28,89
5,0	31,73	32,44	32,64	33,00	34,17	27,00
5,2	32,74	33,22	33,36	34,83	35,93	25,52
5,4	31,76	32,13	32,24	32,49	33,78	24,18
5,6	29,48	29,54	29,56	30,85	31,46	22,97

.../

5,8	26,59	26,72	26,76	27,80	28,02	21,98
6,0	24,06	24,14	24,17	24,68	24,81	21,10
6,2	22,04	21,79	21,73	21,57	21,54	20,28
6,4	20,30	19,82	19,69	19,51	19,05	19,60
6,6	17,86	17,76	17,74	17,65	17,42	18,97
6,8	16,08	16,45	16,55	15,56	16,03	18,37
7,0	15,16	15,70	15,85	14,59	15,03	17,82
7,2	14,86	14,92	14,94	14,12	14,53	17,36
7,4	14,60	14,38	14,32	13,99	14,30	16,89
7,6	14,55	14,25	14,17	14,04	14,27	16,45
7,8	14,72	14,30	14,35	14,27	14,27	16,05
8,0	14,93	14,90	14,90	14,57	14,51	15,65
8,2	14,93	14,99	15,04	14,46	15,09	15,27
8,4	14,89	15,02	15,06	14,40	15,06	14,92
8,6	14,78	14,94	14,98	14,53	14,94	14,58
8,8	14,66	14,75	14,78	14,49	14,73	14,24
9,0	14,34	14,47	14,51	14,44	14,43	13,91
9,2	13,98	14,08	14,11	14,20	14,18	13,58
9,4	13,77	13,64	13,61	13,91	13,99	13,26
9,6	13,59	13,38	13,32	13,61	13,64	12,94
9,8	13,36	13,13	13,07	13,33	13,54	12,63
10,0	13,20	13,13	13,12	13,22	13,35	12,30
10,2	13,11	13,13	13,14	13,38	13,48	12,19
10,4	12,70	12,72	12,72	13,05	13,16	11,85
10,6	12,07	12,30	12,34	12,48	12,45	11,52
10,8	11,37	11,70	11,85	11,60	11,70	11,20
11,0	10,85	11,08	11,15	10,89	10,92	10,88
11,2	10,31	10,46	10,50	10,44	10,13	10,57
11,4	9,85	9,87	9,88	10,02	9,49	10,27
11,6	9,48	9,40	9,34	9,49	8,95	9,98
11,8	9,10	9,0	8,91	8,83	8,43	9,72
12,0	8,84	8,62	8,53	8,18	8,05	9,44
12,2	8,52	8,50	8,49	7,78	7,87	9,17
12,4	8,18	8,40	8,46	7,63	7,78	8,90
12,6	7,98	8,32	8,55	7,69	8,07	8,64

.../

12,8	8,12	8,20	8,25	8,38	8,05	8,40
13,0	8,22	8,19	8,16	7,94	8,16	8,15
13,2	8,17	8,08	8,02	8,64	8,78	7,90
13,4	8,06	8,00	7,85	8,43	8,55	7,66
13,6	7,89	7,70	7,65	8,29	8,30	7,43
13,8	7,54	7,40	7,43	7,86	7,86	7,19
14,0	7,30	7,25	7,20	7,34	7,41	6,97
14,2	7,03	-	-	-	-	6,76
14,4	6,77	-	-	-	-	6,55
14,6	6,51	-	-	-	-	6,33
14,8	6,25	-	-	-	-	6,13
15,0	5,98	-	-	-	-	5,93
15,2	5,75	-	-	-	-	5,74
15,4	5,50	-	-	-	-	5,55
15,6	5,28	-	-	-	-	5,37
15,8	-	-	-	-	-	5,19
16,0	-	-	-	-	-	5,00

.../

TABLEAU V-4

Intensité réduite expérimentale et intensité réduite
de la molécule à différentes températures

$q(\text{Å}^{-1})$	T = 293 K		T = 153 K		T = 77 K		
	$i(q) \times 10^3$ liquide	$i_M(q) \times 10^3$	$i(q) \times 10^3$ liquide surfondu	$i_M(q) \times 10^3$	$i(q) \times 10^3$ vitreux	$i_M(q) \times 10^3$	$i(q) \times 10^3$ amorphe
0,0	-105,4	1181,7	-122,8	1181,7	-130,4	1181,7	-130,4
0,2	- 98,2	1010,2	-118,9	1010,1	-129,1	1010,4	-127,6
0,4	- 92,0	838,6	-115,1	838,8	-127,6	839,1	-124,7
0,6	- 71,8	652,8	-108,7	653,1	-124,6	653,7	-119,9
0,8	- 3,3	456,9	- 89,7	457,3	-112,6	458,0	-108,14
1,0	123,3	285,3	- 8,3	285,6	- 57,9	286,3	- 62,8
1,2	218,77	155,7	160,0	155,9	102,1	156,5	85,9
1,4	146,4	69,9	143,1	70,0	175,5	70,3	170,7
1,6	72,5	19,4	88,0	19,5	99,7	19,5	94,0
1,8	25,2	- 7,3	48,4	- 7,4	86,3	- 7,6	85,2
2,0	- 21,2	- 20,0	- 15,6	- 20,2	11,5	- 20,6	18,3
2,2	- 43,7	- 24,7	- 48,8	- 24,9	40,2	- 25,4	- 33,1
2,4	- 48,5	- 24,4	- 50,8	- 24,6	- 50,1	- 25,2	- 48,9
2,6	- 41,7	- 21,4	- 48,8	- 21,6	- 53,5	- 22,1	- 53,7
2,8	- 28,4	- 17,5	- 34,6	- 17,7	- 47,9	- 18,1	- 45,8
3,0	- 9,3	- 15,2	- 10,0	- 15,4	- 25,5	- 15,7	- 22,5
3,2	- 0,54	- 16,3	12,1	- 16,5	10,1	- 16,9	12,0
3,4	- 7,8	- 21,8	60,3	- 22,2	8,5	- 22,9	13,9
3,6	- 25,8	- 30,7	- 19,6	- 31,3	- 20,7	- 32,5	- 21,4
3,8	- 36,5	- 39,8	- 35,7	- 40,6	- 34,8	- 42,4	- 37,5
4,0	- 41,5	- 44,9	- 40,1	- 46,0	- 41,9	- 48,1	- 45,6
4,2	- 39,9	- 42,8	- 41,2	- 43,8	- 39,3	- 46,0	- 41,7
4,4	- 27,2	- 29,1	- 37,0	- 32,9	- 33,7	- 34,4	- 37,2
4,6	- 12,3	- 14,8	- 22,1	- 15,1	- 23,3	- 15,5	- 20,4
4,8	5,7	5,2	0,4	5,6	7,4	6,7	4,2

.../

5,0	22,6	23,7	27,0	24,9	28,8	27,4	27,5
5,2	37,1	36,9	40,3	38,7	47,8	42,4	42,4
5,4	41,0	43,3	43,7	45,0	44,7	49,4	46,3
5,6	37,2	41,6	37,6	43,7	44,6	48,1	48,1
5,8	27,5	34,3	28,5	36,1	34,5	39,8	35,8
6,0	18,4	23,2	19,1	24,4	22,1	27,1	22,9
6,2	11,4	11,1	9,4	11,6	8,3	12,7	8,1
6,4	4,7	- 0,14	- 0,63	- 0,28	- 0,6	4,8	- 3,9
6,6	- 7,7	- 8,9	- 8,5	- 9,6	- 9,1	- 11,2	- 10,6
6,8	-16,4	- 14,7	- 13,0	- 15,8	- 19,8	- 18,5	- 16,5
7,0	-19,6	- 17,6	- 14,5	- 19,1	- 23,6	- 22,4	- 20,4
7,2	-18,9	- 18,3	- 18,2	- 19,9	- 24,3	- 23,5	- 21,2
7,4	-17,8	- 17,3	- 19,9	- 18,9	- 22,3	- 22,5	- 19,9
7,6	-15,0	- 15,1	- 18,2	- 16,5	- 19,1	- 19,8	- 17,2
7,8	-10,8	- 11,8	- 13,9	- 13,0	- 14,4	- 15,7	- 14,4
8,0	- 6,1	- 7,9	- 6,3	- 8,8	- 8,9	- 10,7	- 9,4
8,2	- 2,9	- 3,9	- 1,9	- 4,4	- 6,8	- 5,4	- 1,5
8,4	- 0,28	- 0,47	1,2	- 0,5	- 4,5	- 0,64	1,2
8,6	1,8	1,9	3,7	2,1	- 0,36	2,7	3,2
8,8	3,9	3,0	5,0	3,4	2,4	4,4	4,5
9,0	4,1	3,1	5,6	3,5	5,0	4,6	4,9
9,2	3,9	3,0	5,1	3,4	6,0	4,5	5,8
9,4	5,0	3,3	3,5	3,7	6,4	4,8	6,0
9,6	6,5	4,4	3,9	5,1	6,8	6,7	7,0
9,8	7,6	6,3	4,6	7,3	7,3	9,7	9,4
10,0	9,5	8,2	6,5	9,6	9,7	13,5	11,0
10,2	9,9	9,4	9,8	11,1	12,7	15,2	13,8
10,4	9,6	9,2	9,6	10,9	13,2	15,2	14,4
10,6	6,3	7,5	9,3	9,0	10,8	12,7	10,5
10,8	2,0	4,7	7,5	5,7	4,7	8,5	5,8
11,0	- 0,4	1,6	3,2	1,9	0,14	2,9	0,6
11,2	- 3,3	- 1,4	- 0,9	- 1,7	- 1,5	- 2,4	- 5,3
11,4	- 5,3	- 4,1	- 5,0	- 5,0	- 3,2	- 7,4	- 9,8
11,6	- 6,7	- 6,4	- 8,5	- 7,9	- 6,4	-11,8	-13,5
11,8	- 8,2	- 8,3	-10,9	-10,3	-11,9	-15,6	-17,3

12,0	- 8,4	- 9,5	- 12,6	- 11,9	- 17,3	- 18,3	- 19,3
12,2	- 9,4	- 9,7	- 11,9	- 12,2	- 18,5	- 19,1	- 18,4
12,4	- 10,7	- 8,5	- 10,3	- 10,8	- 18,5	- 17,2	- 16,3
12,6	- 10,1	- 5,9	- 6,5	- 7,5	- 14,2	- 12,2	- 10,3
12,8	- 4,3	- 2,2	- 2,2	- 2,8	- 3,3	- 4,7	- 5,4
13,0	1,2	1,6	1,4	2,0	3,3	3,3	0,12
13,2	4,4	4,7	2,0	6,0	12,2	10,2	14,2
13,4	6,8	6,3	3,2	8,3	13,1	14,1	15,1
13,6	6,8	8,2	3,9	8,3	15,1	14,4	15,2
13,8	6,3	5,1	4,2	6,7	12,1	11,9	12,2
14,0	6,2	3,3	4,3	4,4	6,9	8,0	8,2

.../

TABLEAU V-5

Fonctions de corrélation de paires atomiques $g(r)$ et $g_{\text{dist}}(r)$

r (Å)	T = 293 K		T = 153 K		T = 77 K			
	liquide		liquide surfondu		verre		solide amorphe	
	$g(r)$	$g_{\text{dist}}(r)$	$g(r)$	$g_{\text{dist}}(r)$	$g(r)$	$g_{\text{dist}}(r)$	$g(r)$	$g_{\text{dist}}(r)$
0,7	0,436		0,360		0,414		0,402	
0,8	0,551		0,465		0,452		0,449	
0,9	0,680		0,559		0,504		0,511	
1,0	0,755		0,585		0,515		0,514	
1,1	0,745		0,488		0,418		0,408	
1,2	1,144		0,522		0,220		0,219	
1,3	3,417		2,379		0,187		0,201	
1,4	6,436		8,099		9,736		9,804	
1,5	5,406		4,876		4,993		5,096	
1,6	2,015		1,163		0,051		0,087	
1,7	0,417		0,001		0,081		0,053	
1,8	0,202		0,001		0,015		0,077	
1,9	0,368		0,144		0,125		0,137	
2,0	0,368		0,286		0,216		0,226	
2,1	0,429		0,391		0,361		0,351	
2,2	0,491		0,444		0,356		0,362	
2,3	0,904		0,706		0,179		0,183	
2,4	2,049		1,906		1,037		1,042	
2,5	2,630		3,687		4,202		4,211	
2,6	1,592		1,381		0,558		0,564	
2,7	0,676		0,431		0,149		0,152	
2,8	0,716		0,639		0,558		0,571	
2,9	0,716		0,671		0,869		0,807	
3,0	0,356		0,233		0,052		0,064	
3,1	0,171		0,100		0,038		0,032	
3,2	0,199		0,174		0,166		0,191	
3,3	0,285		0,289		0,311		0,342	
3,4	0,374		0,412		0,458		0,482	

.../

3,5	0,452		0,527		0,589		0,563	
3,6	0,529		0,631		0,699		0,700	
3,7	0,666		0,776		0,795		0,784	
3,8	0,874	0,553	1,022	0,721	1,126	0,795	1,105	0,825
3,9	0,947	0,631	1,107	0,870	1,293	0,873	1,283	0,915
4,0	0,863	0,703	0,993	0,923	1,004	0,937	1,010	0,987
4,2	0,886	0,828	1,005	0,964	1,064	1,031	1,098	1,097
4,4	1,028	0,917	1,127	1,017	1,258	1,080	1,234	1,105
4,6	0,990	0,968	1,061	1,045	1,051	1,094	1,132	1,097
4,8	0,997	0,981	1,071	1,057	1,097	1,081	1,098	1,074
5,0	1,007	0,996	1,068	1,051	1,076	1,056	1,068	1,048
5,2	1,009	1,000	1,056	1,048	1,055	1,032	1,057	1,030
5,4	1,021	1,012	1,046	1,039	1,044	1,022	1,044	1,024
5,6	1,038	1,032	1,043	1,038	1,044	1,031	1,031	1,031
5,8	1,056	1,053	1,051	1,048	1,056	1,052	1,047	1,047
6,0	1,071	1,070	1,067	1,066	1,071	1,071	1,065	1,065
6,2	1,076	1,076	1,078	1,077	1,075	1,075	1,073	1,072
6,4	1,072	1,072	1,072	1,072	1,060	1,059	1,061	1,061
6,6	1,060	1,061	1,047	1,048	1,028	1,026	1,031	1,031
6,8	1,046	1,046	1,013	1,014	0,990	0,990	0,996	0,994
7,0	1,013	1,013	0,984	0,984	0,961	0,965	0,964	0,964
7,2	1,019	1,019	0,971	0,971	0,954	0,959	0,951	0,951
7,4	1,010	1,010	0,975	0,974	0,964	0,969	0,959	0,959
7,6	1,005	1,005	0,989	0,989	0,984	0,988	0,979	0,979
7,8	1,003	1,003	1,001	1,001	1,001	1,002	0,999	0,999
8,0	1,001	1,001	1,004	1,004	1,005	1,006	1,007	1,007
8,4	0,999	0,999	0,996	0,997	0,996	0,998	1,001	1,001
8,4	0,994	0,994	0,984	0,984	0,980	0,985	0,985	0,985
8,6	0,988	0,987	0,974	0,973	0,966	0,971	0,969	0,969
8,8	0,980	0,980	0,968	0,968	0,960	0,963	0,959	0,959
9,0	0,975	0,975	0,969	0,969	0,962	0,962	0,960	0,960
9,2	0,973	0,973	0,973	0,974	0,970	0,967	0,970	0,970
9,4	0,975	0,975	0,979	0,979	0,981	0,978	0,985	0,985
9,6	0,981	0,981	0,985	0,986	0,993	0,991	0,999	0,999
9,8	0,988	0,988	0,992	0,992	1,004	1,004	1,009	1,009

.../

10,0	0,994	0,994	0,999	0,998	1,015	1,014	1,016	1,016
10,2	0,997	0,997	1,005	1,005	1,022	1,021	1,019	1,019
10,4	0,999	0,999	1,009	1,009	1,026	1,022	1,020	1,020
10,6	1,000	1,000	1,012	1,012	1,024	1,023	1,018	1,018
10,8	1,002	1,002	1,014	1,014	1,021	1,017	1,016	1,016
11,0	1,004	1,004	1,015	1,015	1,015	1,015	1,013	1,013
11,2	1,006	1,006	1,016	1,015	1,013	1,014	1,011	1,011
11,4	1,008	1,008	1,015	1,014	1,014	1,014	1,010	1,010
11,6	1,008	1,008	1,014	1,014	1,013	1,013	1,009	1,009
11,8	1,007	1,007	1,010	1,010	1,009	1,009	1,005	1,005
12,0	1,006	1,006	1,006	1,006	1,003	1,003	1,004	1,004

.../

TABLEAU V-7

Fonction de corrélation de paires moléculaires $G(r)$

r (Å)	G (r) T = 293K liquide	G (r) T = 153K liquide	G (r) T = 77K vitreux	G (r) T = 77K amorphe
3,6	0,0	0,0	0,781	0,640
3,7	0,0	0,610	1,381	1,281
3,8	0,3373	1,1612	1,8420	1,9055
4,0	1,0595	1,8802	2,3938	2,6840
4,2	1,5954	2,1562	2,5192	2,8761
4,4	1,8683	2,1307	2,4052	2,6327
4,6	1,8726	1,9617	2,1744	2,1673
4,8	1,6759	1,7388	1,8606	1,6590
5,0	1,3963	1,4879	1,4754	1,2180
5,2	1,1529	1,2266	1,0803	0,9024
5,4	1,0224	1,0061	0,7922	0,7432
5,6	1,0143	0,8963	0,7172	0,7493
5,8	1,0840	0,9324	0,8600	0,8903
6,0	1,1646	1,0727	1,1060	1,0867
6,2	1,2042	1,2111	1,2802	1,2304
6,4	1,1846	1,2400	1,2581	1,2351
6,6	1,1200	1,1213	1,0444	1,0866
6,8	1,0399	0,9128	0,7663	0,8569
7,0	0,9722	0,7311	0,5880	0,6673
7,2	0,9336	0,6764	0,6059	0,6197
7,4	0,9276	0,7716	0,7956	0,7390
7,6	0,9479	0,9535	1,0401	0,9599
7,8	0,9819	1,1180	1,2094	1,1667
8,0	1,0139	1,1842	1,2366	1,2588
8,2	1,0283	1,1366	1,1407	1,2029

.../

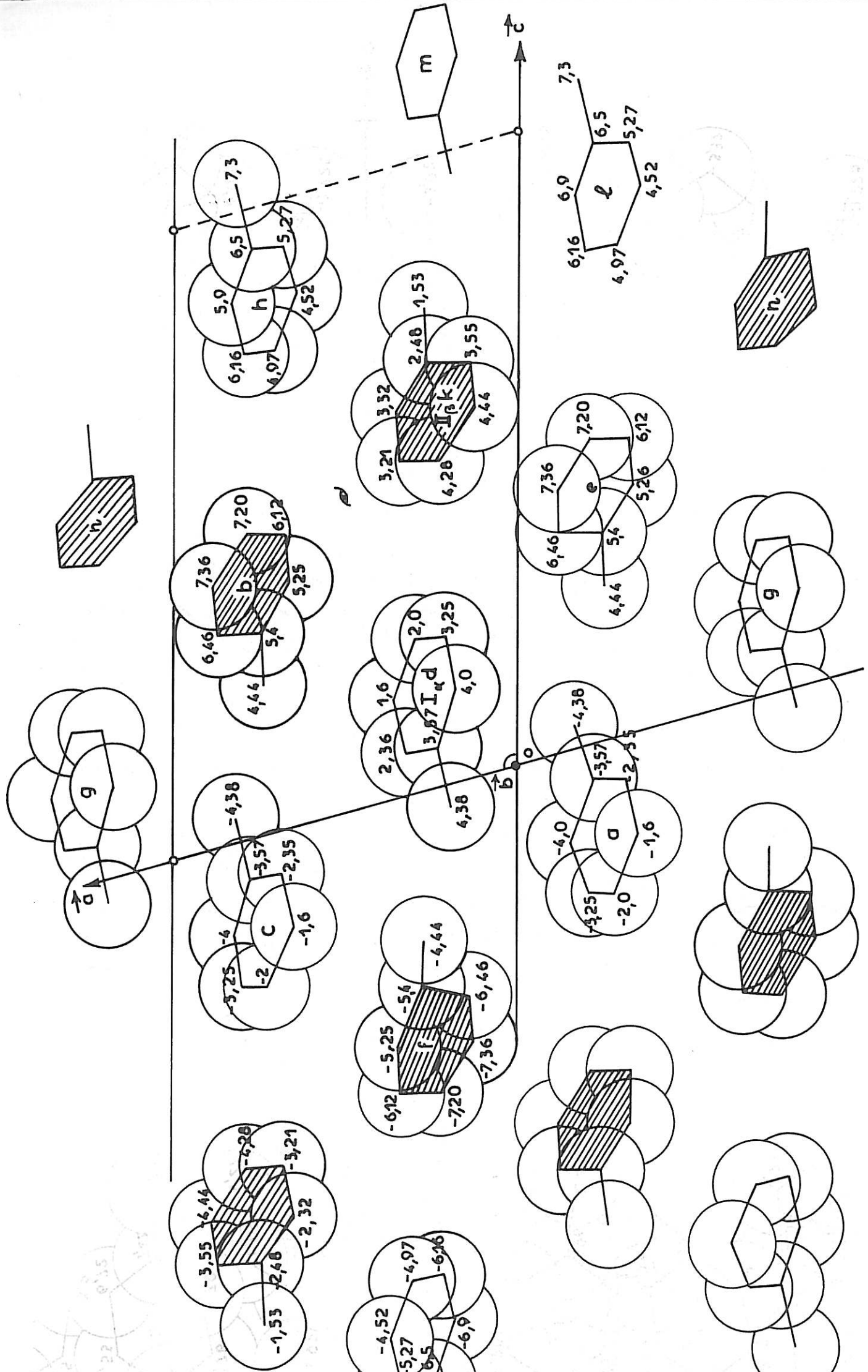


FIGURE VI-1 TOLUENE α : ENVIRONNEMENT MOLECULAIRE
Projection côté du squelette carboné dans le plan (a,c)

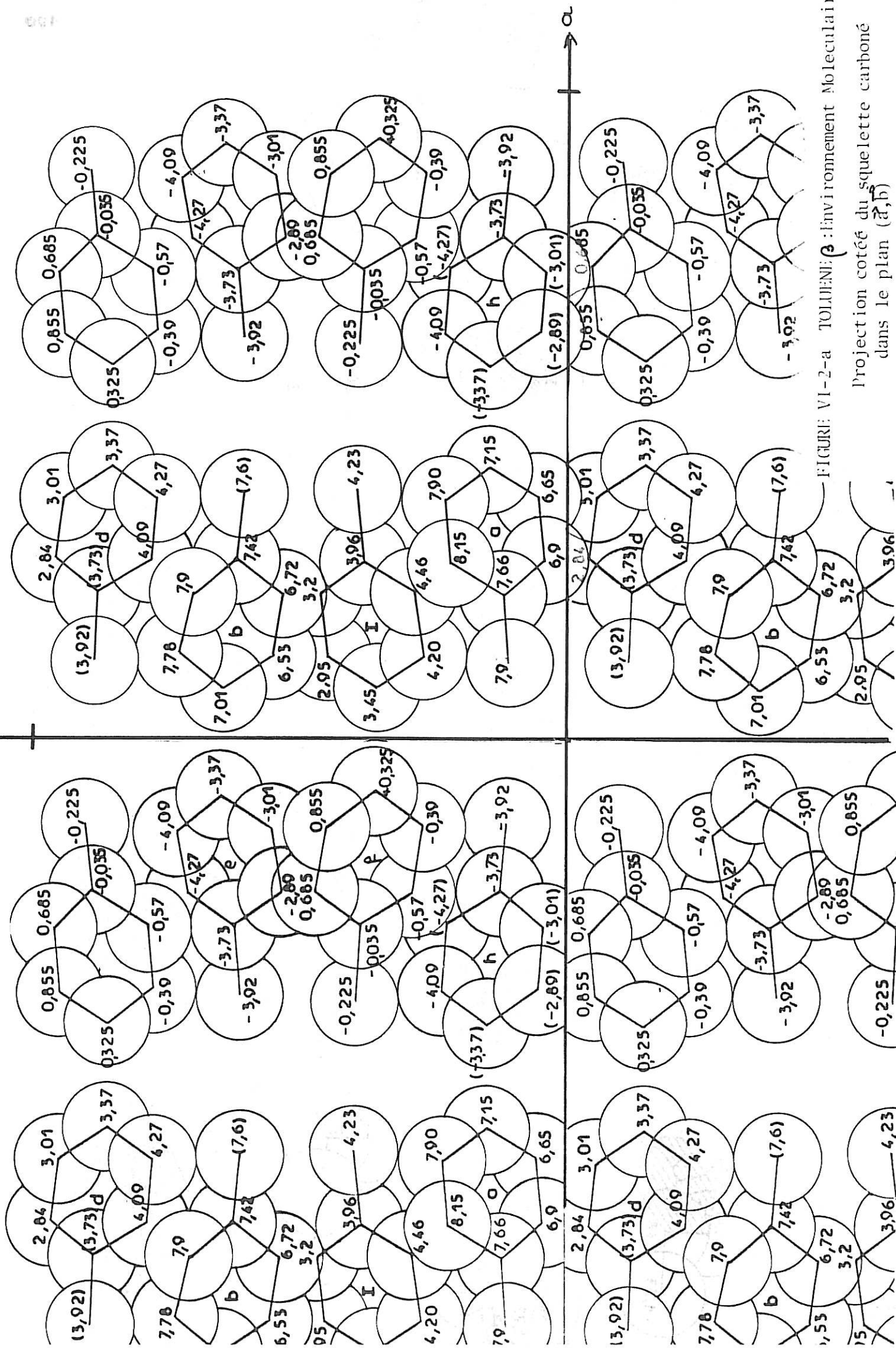


FIGURE VI-2-a TOLUENE: β : l'environnement Moléculaire
 Projection cotée du squelette carboné
 dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

8,4	1,0159	1,0211	0,9950	1,0423
8,6	0,9783	0,9075	0,8716	0,8647
8,8	0,9302	0,8454	0,8050	0,7510
9,0	0,8915	0,8445	0,7921	0,7377
9,2	0,8797	0,8817	0,8154	0,8096
9,4	0,8989	0,9263	0,8644	0,9202
9,6	0,9395	0,9600	0,9370	1,0221
9,8	0,9833	0,9817	1,0256	1,0878
10,0	1,0141	0,9994	1,1085	1,1139
10,2	1,2627	1,0192	1,1564	1,1121
10,4	1,0245	1,0410	1,1532	1,0972
10,6	1,0196	1,0604	1,1101	1,0801
10,8	1,0196	1,0738	1,0608	1,0665
11,0	1,0266	1,0803	1,0387	1,0586
11,2	1,0352	1,0800	1,0523	1,0553
11,4	1,0398	1,0722	1,0796	1,0525
11,6	1,0375	1,0557	1,0859	1,0436
11,8	1,0294	1,0318	1,0505	1,0228
12,0	1,0192	1,0055	0,9832	0,9893
12,2	1,0095	0,9839	0,9179	0,9500
12,4	1,0009	0,9717	0,8876	0,9167
12,6	0,9928	0,9686	0,9019	0,9006
12,8	0,9854	0,9694	0,9417	0,9063
13,0	0,9806	0,9688	0,9751	0,9295

..../

CHAPITRE VI

COMPARAISON DES STRUCTURES DES DIFFERENTS ETATS CONDENSES DU TOLUENE

L'ensemble des informations que nous avons obtenu sur les états hors d'équilibre, sur les états métastables cristallin ou liquide, sur la forme cristalline stable sera utilisé ici pour tenter de déterminer les analogies structurales qui peuvent exister dans ces différents états.

1 - COMPARAISON DES STRUCTURES DES PHASES CRISTALLINES α ET β

La comparaison des structures des variétés cristallines stable α et métastable β est facilitée par l'analyse des schémas des figures VI-1 et VI-2, associés au tableau VI-1 : la figure VI-1 est la projection cotée dans le plan (\vec{a} , \vec{c}), de la structure de la phase α du toluène ; les figures VI-2 a et VI-2 b sont les projections dans les plans (\vec{a} , \vec{b}) et (\vec{b} , \vec{c}) de celle du toluène β . Pour la phase stable α , les deux molécules I_{α} et II_{α} sont prises comme origine pour calculer les angles Ω_{ij} entre les plans moyens des molécules et les distances R_{ij} de leur centre de masse. Pour le toluène β , la molécule origine est désignée par I_{β} .

.../

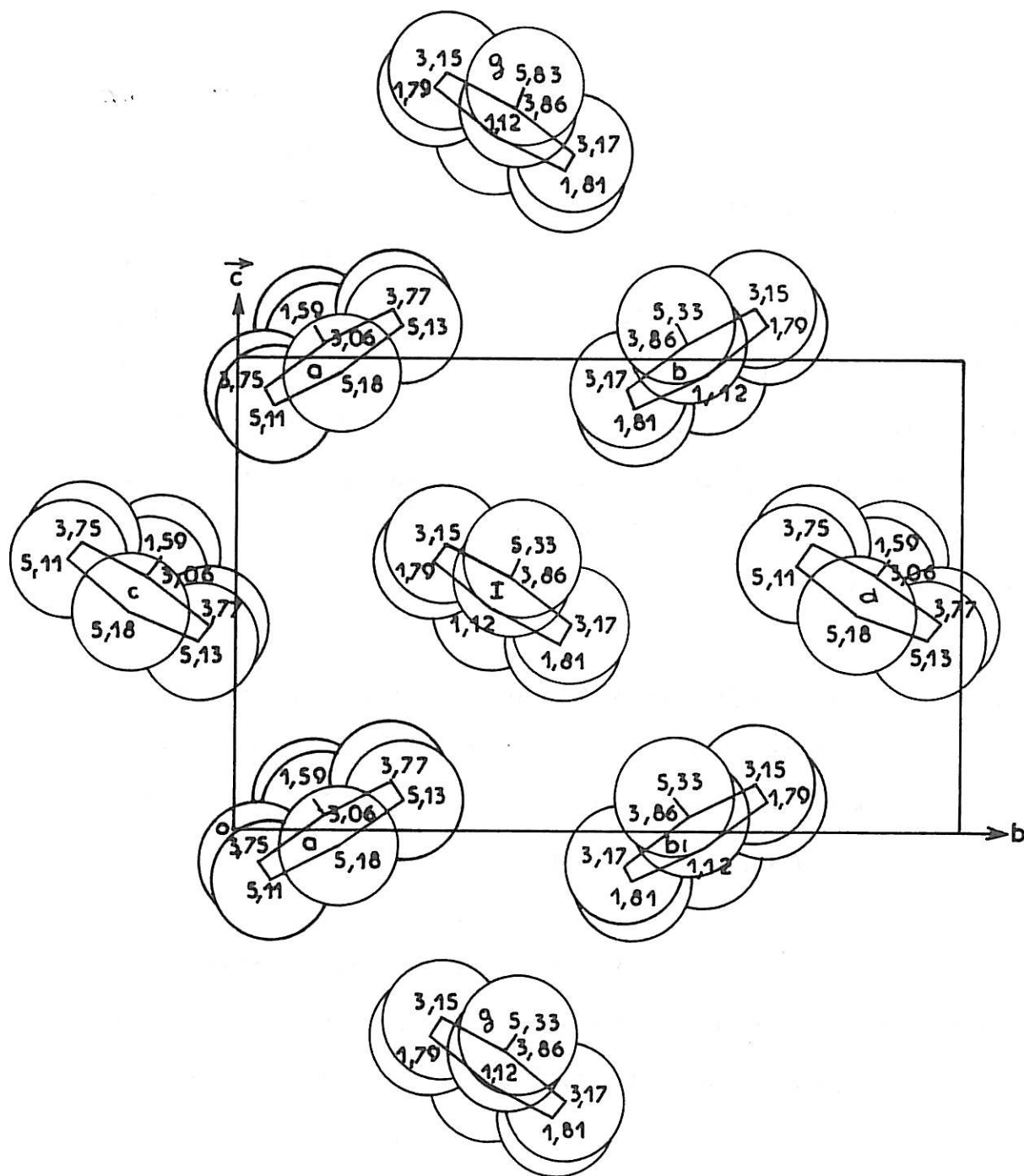


FIGURE VI-2-b TOLUENE β : ENVIRONNEMENT MOLECULAIRE
 Projection côté du squelette carboné
 sur le plan (b,c)

Le dénombrement des molécules placées dans des plans parallèles montre que dans le toluène α , celles-ci sont plus nombreuses et plus rapprochées que dans la phase métastable. On trouve en effet deux paires de molécules $I\alpha - I_a$ et $I\alpha - I_c$ distantes respectivement de 4,42 et 5,66 Å ; les molécules I_d et II_k sont symétriques de $I\alpha$ et $II\alpha$ par translation du paramètre b : elles forment donc avec celles-ci des paires de molécules parallèles distantes de 5,83 Å. Par contre, dans la phase métastable, la distance minimale entre les centres de masse de deux molécules situées dans des plans parallèles est de 6,49 Å.

C'est dans le toluène β qu'on observe le plus grand nombre de molécules proches : deux molécules I_a et deux molécules I_b sont situées respectivement à 4,73 et 4,75 Å de $I\beta$; elles sont inclinées de 73 et 69 ° par rapport à $I\beta$ (tableau VI-1)

Il n'apparaît pas d'analogie entre les répartitions moléculaires des deux phases cristallines α et β du toluène ; ce résultat n'est pas surprenant car la transition $\beta \rightarrow \alpha$ est irréversible. On sait en effet que dans le cas seulement des transitions solide \rightarrow solide réversibles, des relations simples subsistent entre les paramètres structuraux.

.../

TABLEAU VI- 1

TOLUENE CRISTALLIN α						TOLUENE CRISTALLIN β					
Environnement de la molécule i : I $_{\alpha}$ (x,y,z)			Environnement de la molécule i : II $_{\alpha}$ (x',y',z')			Environnement de la molécule i : I $_{\beta}$ (x,y,z)					
Identifi- cation de la molé- cule.	Coordonnées ré- duite de la molécule j	Distance r $_{ij}$ (Å)	Angle Ω_{ij} (°)	Identifi- cation de la molécule j	Coordonnées ré- duite de la molécule j	Distance r $_{ij}$ (Å)	Angle Ω_{ij} (°)	Identifi- cation de la molé- cule j	Coordonnées ré- duite de la molécule j	Distance r $_{ij}$ (Å)	Angle Ω_{ij} (°)
a	-x, 1-y, -z	4,42	0	h	1-x, y+1/2, 1/2-z	5,203	66,70	a	1/2-x, 1/2-y, 1/2+z	4,73	72,68
b	-x', y'-1/2, 1/2-z'	5,203	66,70	e	-x', y'+1/2, 1/2-z'	5,208	69,21	a	1/2-x, 1/2-y, z-1/2	4,73	72,68
b	-x', y'+1/2, 1/2-z'	5,299	66,70	e	-x', y'-1/2, 1/2-z'	5,208	69,21	b	x, 1-y, z+1/2	4,75	68,90
c	1-x, 1-y, -z	5,66	0	h	1-x, y-1/2, 1/2-z	5,299	66,70	b	x, 1-y, z-1/2	4,75	68,90
d	x, y+1, z	5,85	0	k	x', y'-1, z'	5,85	0	c	1/2-x, y-1/2, z	5,85	21,6
d	x, y-1, z	5,85	0	k	x', y'+1, z'	5,85	0	d	1/2-x, y+1/2, z	5,85	21,6
e	-x', y'-1/2, 1/1-z'	6,43	66,70	l	-x, y-1/2, 1/2-z	6,43	66,70	e	-x, 1-y, 1-z	6,49	0
e	-x', y'+1/2, 1/2-z'	6,51	66,70	l	-x, y+1/2, 1/2-z	6,482	66,70	f	-x, y, 1/2-z	6,77	62,53
II α	x', y', z'	6,77	20,42	b	1-x', y'+1/2, 1/2-z'	6,482	69,21	f	-x, y, -1/2-z	6,77	62,53
a	-x, 2-y, -z	7,12	0	b	1-x', y'+1/2, 1/2-z'	6,51	69,21	g	x, y, z+1	7,39	0
f	x', y'-1/2, 1/2-z'	7,20	66,70	II α	x, y, z	6,77	20,42	g	x, y, z-1	7,39	0
f	x', y'+1/2, 1/2-z'	7,45	66,70	m	x, y+1/2, 1/2-z	7,20	66,70	h	1/2+x, 1/2-y, 1-z	7,44	20,58
a	-x, 1-y, -z	7,5	0	m	x, y-1/2, 1/2-z	7,45	66,70	h	-1/2+x, 1/2-y, 1-z	7,44	20,58
g	x+1, y, z	7,66	0	n	x'+1, y', z'	7,66	0				
g	x-1, y, z	7,66	0	n	x'-1, y', z'	7,66	0				

2 - COMPARAISON DES STRUCTURES DES PHASES CRISTALLINES AUX PHASES CONDENSEES NON CRISTALLINES

Le toluène en surfusion, le toluène vitreux et amorphe ont en moyenne des couches de coordinance de même rayon et contenant le même nombre de molécules. Plus particulièrement, la première couche de coordinance contient approximativement quatre molécules réparties dans une sphère de $4,6 \text{ \AA}$ environ de rayon. Nous avons remarqué au paragraphe précédent que dans le toluène β , les quatre molécules les plus proches d'une molécule origine se situent à $4,74 \text{ \AA}$.

Bien qu'aucune indication précise sur l'orientation relative des molécules ne puisse être déduite des mesures de diffraction de rayons X (chapitre II-2), les traitements effectués ont conduit à avancer l'hypothèse de l'existence d'orientations préférentielles dans les solides non cristallins et le liquide. Certains auteurs (DANG VAN et al . , 1975) ont cherché à obtenir des informations sur les orientations des molécules en comparant les intensités expérimentales à des valeurs calculées à partir de configurations où les molécules sont placées parallèlement ou perpendiculairement, et en introduisant une probabilité angulaire de désorientation.

Nous avons préféré comparer les distributions moléculaires des phases cristallines à celles des phases condensées non cristallines en appliquant au toluène le modèle de FRANCHETTI (1968) qui n'est valable, en toute rigueur, que pour les liquides monoatomiques : à partir d'un atome fixant l'origine on repère les atomes du cristal par les vecteurs \vec{r}_n . On déplace alors chacun de ces atomes

.../

de façon aléatoire selon la loi de probabilité de présence au point \vec{r} :

$$v(\vec{r}) = A_n \exp \left(- \frac{(\vec{r} - \vec{r}_n)^2}{2 \sigma_n^2} \right) \quad (\text{VI-1})$$

où A_n est une constante de normalisation telle que $\int_{\text{espace}} v(\vec{r}) = 1$

et σ_n est l'écart quadratique moyen de déplacement.

σ_n est un paramètre qui caractérise le degré de désordre par rapport au réseau périodique. Pour créer le désordre à longue distance sans détruire l'ordre à courte distance, il faut que σ_n varie de façon croissante avec r_n : FRANCHETTI montre que :

$$g(r) = \left[\frac{3}{2^5 \pi^3} \right]^{1/2} \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sigma_n r_n} \left[\exp \left(- \frac{3}{2 \sigma_n^2} (r-r_n)^2 \right) - \exp \left(- \frac{3}{2 \sigma_n^2} (r+r_n)^2 \right) \right] \quad (\text{VI-2})$$

En admettant que la deuxième exponentielle est négligeable quel que soit r , on voit que $r \cdot g(r)$ est une somme de gaussiennes.

Remarquons que dans le cas des liquides, ce désordre statistique se superpose à l'agitation thermique qui est caractérisé par des gaussiennes de largeur constante.

UNGER (1976) a proposé une relation très complexe entre σ_n et r_n ; nous préférons utiliser, comme de nombreux auteurs, une approximation qui consiste à poser : $\sigma_n^2 = k r_n$.

.../

Deux approches sont possibles. Dans la première, les distances r_n représentent les distances R_{ij} entre les centres de masse des molécules données dans le tableau VI-1. On construit alors à partir de la structure tridimensionnelle du cristal, des fonctions de distribution radiale moléculaires $D(r)$ n'incluant aucune information sur les orientations originelles des molécules entre elles. Dans la deuxième approche, r_n désigne les distances entre atomes appartenant à des molécules distinctes et dans ce cas, on tient compte implicitement des orientations relatives des molécules dans la fonction de distribution atomique radiale $D_a(r)$. Dans un premier temps, nous utiliserons l'approche moléculaire avec successivement comme réseaux de départ, celui du toluène α , du toluène β et des réseaux déformés de ces deux structures.

- Sur la figure VI-3, on met en évidence les différences entre les fonctions $D(r)$ pour chaque molécule indépendante dans le toluène α (courbes a et b) ; la courbe c représente la fonction $D(r)$ moyenne. La courbe d est relative au toluène β .

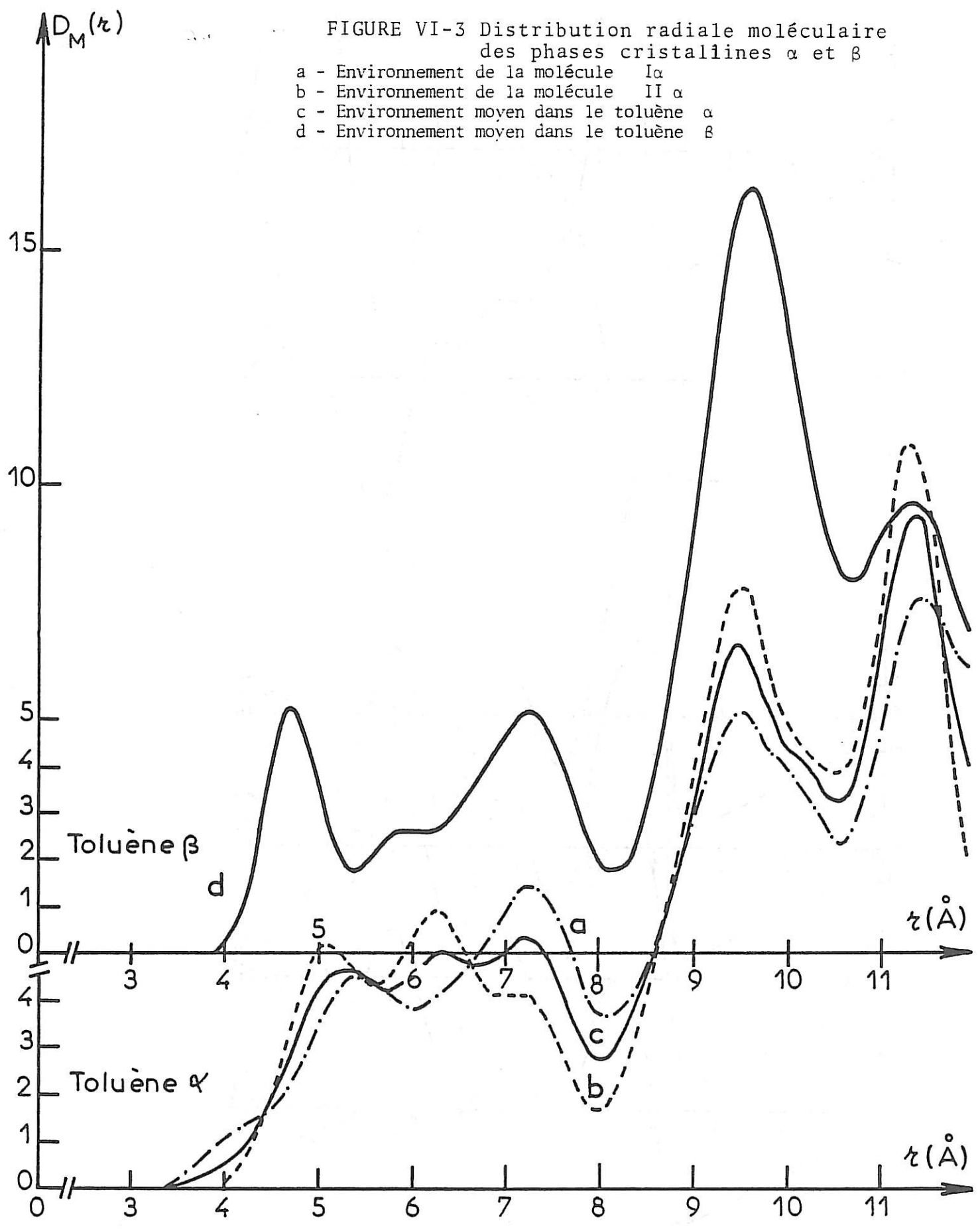
- La figure VI-4 permet de comparer les fonctions $[r \cdot (G(r) - 1)]$ correspondant au liquide, à 293 K au liquide surfondu, au verre, au solide amorphe et aux phases cristallines α et β .

Au delà de 6 \AA , il n'apparaît aucune analogie entre les phases cristallines et les autres phases condensées. Par contre, la première couche de coordination relative à la phase β présente des ressemblances avec celles des autres phases non cristallines. Le tableau V-5 du chapitre précédent a été complété pour faciliter la

.../

FIGURE VI-3 Distribution radiale moléculaire
des phases cristallines α et β

- a - Environnement de la molécule I α
- b - Environnement de la molécule II α
- c - Environnement moyen dans le toluène α
- d - Environnement moyen dans le toluène β



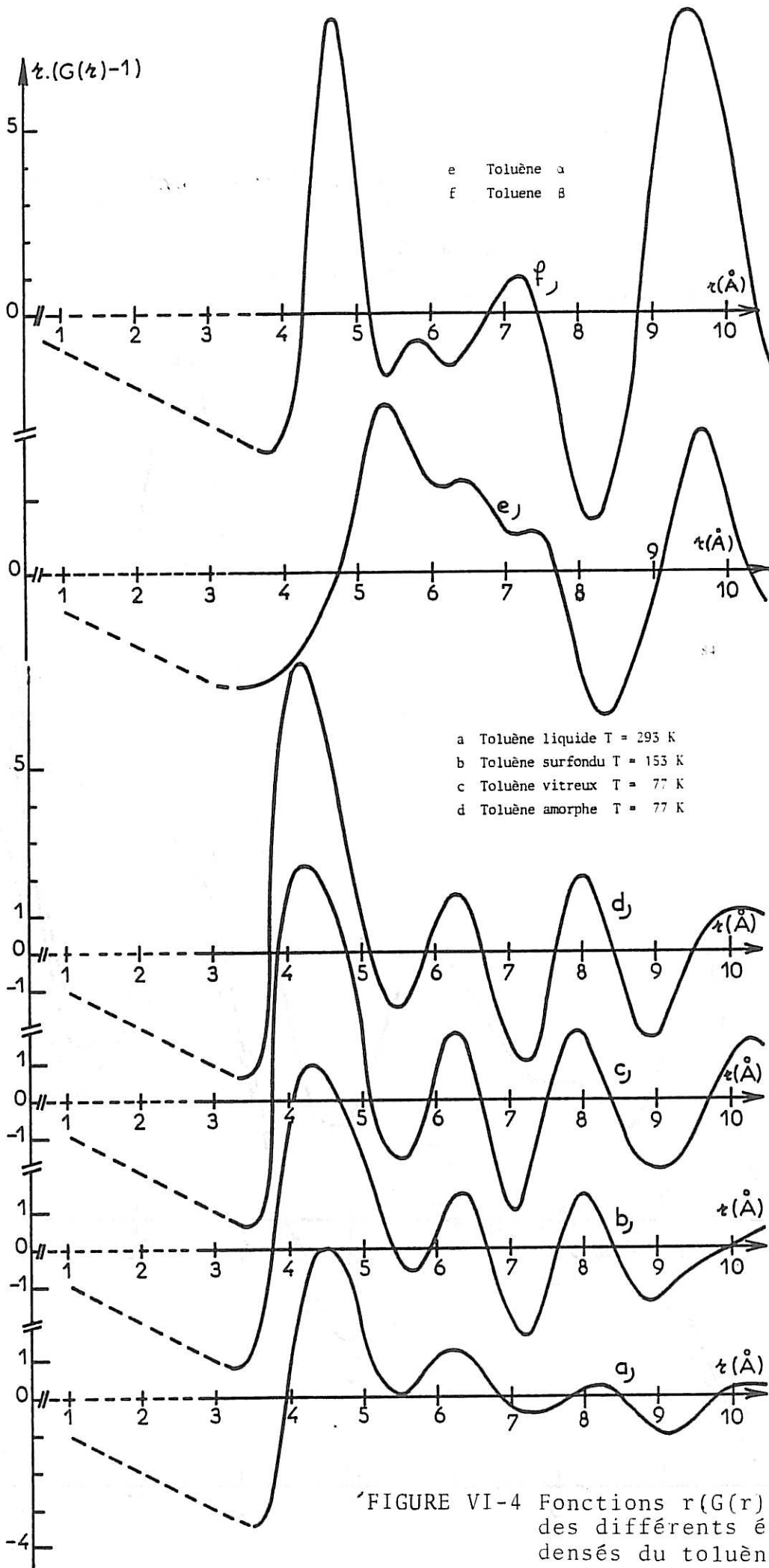


FIGURE VI-4 Fonctions $r(G(r)-1)$ des différents états condensés du toluène.

discussion. On y a reporté les rayons et les nombres de molécules dans les trois premières couches de coordinance décrivant la distribution moléculaire dans les phases cristallines α et β . Les valeurs de N_1 et R_1 pour le toluène β sont très comparables à celles obtenues pour le liquide à 153 K et les solides vitreux et amorphe.

Nous avons donc cherché à élaborer un modèle à partir des répartitions moléculaires et atomiques du toluène β .

Le modèle proposé est basé sur les hypothèses suivantes :

- on considère uniquement les centres de masse des molécules,
- l'arrangement de toutes les molécules autour de la molécule origine est soumise aux mêmes opérations de symétrie que dans le cristal β (groupe spatial $Pbcn$),
- la dimension des paramètres de la maille est conforme à la valeur expérimentale de la densité des phases condensées à base température ($\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$) le paramètre a' est calculé à partir des deux autres par la relation :

$$a' = \frac{V_\beta \times \rho_\beta}{\rho_0} \times \frac{1}{b' \times c'}$$

On présente dans le tableau VI-2, les paramètres trouvés pour le modèle, comparés à ceux du toluène β . La distribution radiale calculée à partir de ce modèle est représentée sur la figure V-5 par la fonction $r (G_M(r) - 1)$

.../

TABLEAU VI- 2

	Paramètre de la maille (A)			Coordonnées réduites des centres de masse				Distances entre la molécule 1 et les molécules j ou leurs symétriques par les translations du réseau $n \times (r_{ij}(A))$ n est le nombre de distances r_{ij} .
	a	b	c	Molécule j	x_j/a	y_j/b	z_j/c	
Solide β à 110 K				1	0,208	0,369	0,51	2(7,39)
				2	0,292	0,131	1,01	2x(4,73)
		11,42	7,39	3	0,208	- 0,369	1,01	2x(4,75)
				4	0,292	0,869	0,51	2x(5,83)
				5	- 0,208	- 0,369	-0,51	6,49
				6	- 0,208	0,369	-0,01	6,77-6,92
				7	0,708	0,131	-0,51	8,83-8,95
				8	0,708	0,869	-0,01	2x(7,44)
Modèle pour le Toluène non cristallin à basse tempéra- ture.				1	0,242	0,377	0,527	2x(6,6)
				2	0,258	0,123	1,027	2x(4,68)
				3	0,242	- 0,377	1,027	2x(4,60)
		13,02	6,6	4	0,258	0,877	0,527	2x(6,51)
				5	- 0,242	- 0,377	-0,527	7,6
				6	- 0,242	0,377	-0,027	8,0
				7	0,742	0,123	-0,527	7,48 -7,79 - 7,89 - 8,18
				8	0,742	0,823	-0,027	2x(7,57)

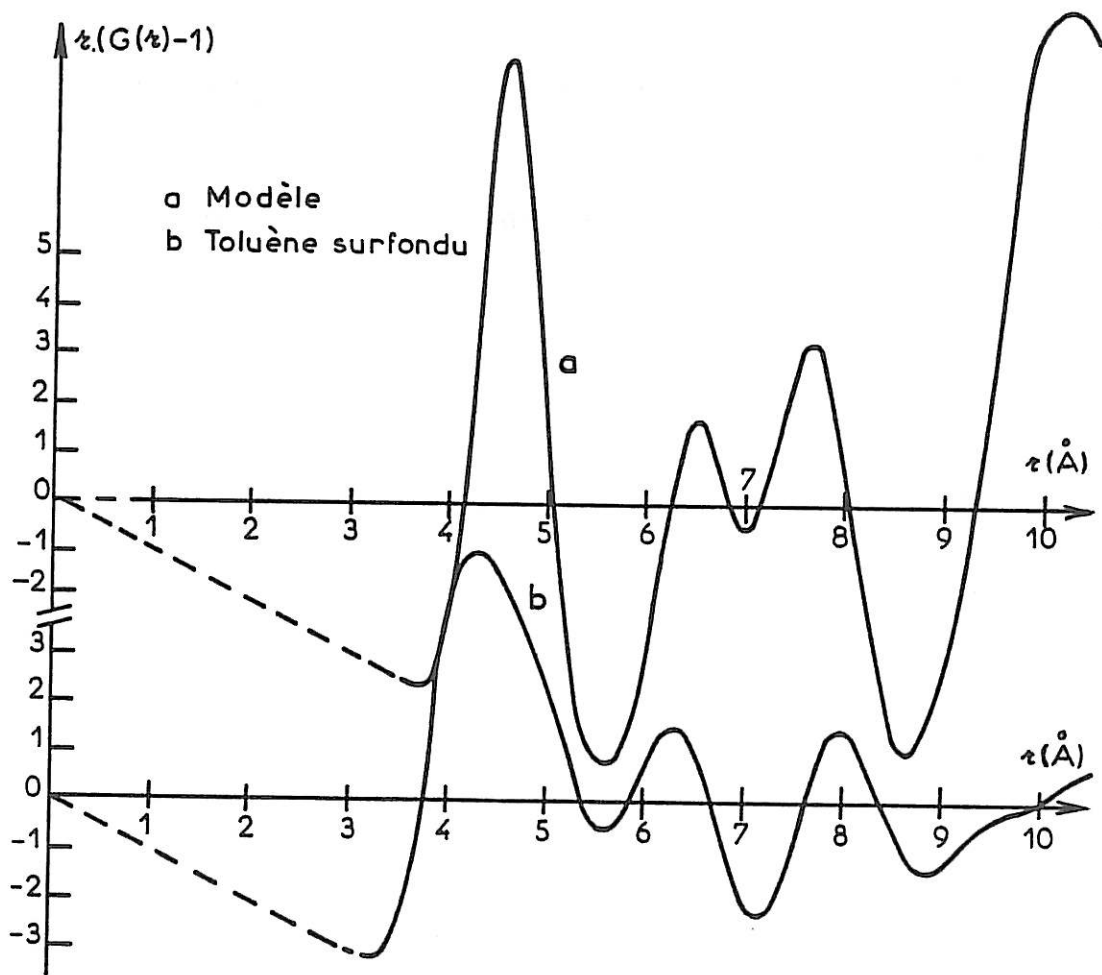


FIGURE VI-5 - Fonctions $r \cdot (G(r) - 1)$ du toluène surfondu et du modèle proposé pour le toluène à basse température.

On rend bien compte à la fois des positions des maxima des trois premières couches de coordinance et des nombres de molécules dans ces couches.

Bien qu'un tel modèle ne prenne pas en compte l'orientation relative des molécules, il peut servir de base à une description plus fine de l'arrangement atomique décrivant de façon réaliste l'environnement probable dans les phases condensées non cristallines à basse température.

CONCLUSION

Le but de ce travail a été de faire une étude comparative de l'ordre à courte distance dans les différents états du toluène : formes cristallines α et β , liquide stable et liquide surfondu, solide vitreux et solide amorphe, en utilisant les informations données par la diffraction des rayons X.

Nous avons apporté une contribution à l'étude du polymorphisme du toluène à la pression atmosphérique en déterminant les structures des phases cristallines α et β . Jusqu'ici seules des indications sur le réseau de la forme stable α , déterminé à partir des diagrammes de poudre, avaient été données dans la littérature ; elles se sont révélées inexactes à cause de l'imprécision de la méthode.

La croissance des monocristaux de toluène α à basse température a nécessité l'adaptation d'une technique particulière dérivée de la fusion de zone. La structure cristalline et moléculaire de la phase α a été déterminée par méthode directe à partir des données de rayons X enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg et affinée avec un facteur d'accord de 0,064 à partir de données diffractométriques.

.... /

Nous avons établi que la maille cristalline du toluène α est monoclinique et contient 8 molécules, les paramètres étant à 160 K :

$$a = 7,666 \pm 0,002 \text{ \AA} , b = 5,83 \pm 0,002 \text{ \AA} , c = 26,98 \pm 0,009 \text{ \AA} \\ \beta = 105,73^\circ .$$

Cette phase cristallise dans le groupe spatial $P2_1/c$ avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Ces deux molécules ont des environnements moléculaires différents ; l'une d'elle a un réseau de contact interatomique plus serré avec une molécule voisine qui lui est parallèle située à une distance moyenne de $4,42 \text{ \AA}$. L'autre molécule est plus éloignée de ses voisines, les distances entre les centres de masse étant de $5,2 \text{ \AA}$. D'après l'examen des distances intermoléculaires, on peut dire que l'empilement est plus "lache".

L'élaboration des monocristaux de toluène β a été particulièrement délicate ; cette variété apparaît en effet de façon aléatoire et se transforme le plus souvent spontanément en la forme stable α . La structure de la phase β a été résolue avec un facteur $R = 0,12$, à partir des seules données sur films en utilisant une méthode de prospection dans l'espace direct et en considérant la molécule comme un groupe rigide. La maille cristalline est orthorhombique et contient 8 molécules, les paramètres étant à 110 K :

$$a = 13,85 \pm 0,04 \text{ \AA} , b = 11,42 \pm 0,02 \text{ \AA} , c = 7,39 \pm 0,03 \text{ \AA} .$$

Cette phase cristallise dans le groupe spatial $Pbcn$ avec une seule molécule dans l'unité asymétrique. L'environnement des

molécules est assez particulier : en effet, les molécules semblent être disposées dans des couches délimitées par des plans parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) ; à l'intérieur de ces couches, les molécules dont les plans sont peu inclinés par rapport au plan (\vec{a}, \vec{b}) , ont leur axe principal parallèle à \vec{a} ; chaque molécule possède quatre voisines à $4,74 \text{ \AA}$.

L'étude des phases condensées non cristallines a permis de déterminer l'ordre à courte distance dans les états suivants : liquide à 293 K, liquide surfondu jusqu'à 153 K, verre obtenu par refroidissement du liquide en-dessous de la température de transition vitreuse $T_g = 113 \text{ K}$, solide amorphe obtenu par dépôt lent de vapeur sur un support maintenu à 77 K. Les mesures ont été effectuées avec deux types de diffractomètres, par transmission et réflexion. Dans les deux cas, la nécessité de limiter le volume des échantillons a exigé un traitement très élaboré des corrections d'absorption et de diffusion multiple caractéristique de chaque méthode de mesure.

Pour les substances polyatomiques, la description de la répartition atomique est délicate à partir des seules mesures de diffraction de rayons X. En effet, il n'est pas possible de séparer les contributions des différents types d'atomes à la diffraction. Nous montrons toutefois que l'influence des corrélations intermoléculaires sur l'intensité diffusée devenant négligeable au-delà de 6 \AA^{-1} , on peut calculer des fonctions de distribution entre des paires d'atomes appartenant à des molécules distinctes. On ne remarque pas de différence significative

entre les fonctions de corrélation atomique relatives aux phases vitreuse et amorphe bien qu'elles résultent de modes de préparation distincts.

Les facteurs de structure ont été traité par ailleurs dans l'approximation de sphéricité "effective" de la molécule de toluène. On montre alors que malgré cette hypothèse, les fonctions de corrélation de paires moléculaires ne peuvent s'interpréter que si l'on admet l'existence d'orientations préférentielles.

La comparaison de l'ordre à courte distance dans les états non cristallins à celui qui existe dans les phases cristallines α et β permet de mettre en évidence l'analogie entre la distribution moléculaire dans le toluène β , le liquide surfondu et les solides vitreux ou amorphe, au moins en ce qui concerne la première couche de coordinance. On peut ainsi expliquer l'apparition privilégiée des germes de cristal β dans le liquide surfondu obtenu par échauffement des phases solides non cristallines. Nous proposons un modèle structural simple, proche de la répartition moléculaire dans le toluène β , pour représenter l'environnement moyen des molécules dans le liquide surfondu, le verre et le solide amorphe.

Pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X qui nous ont permis de comparer les phases condensées du toluène, il serait souhaitable d'accéder à une meilleure détermination du nombre de voisins dans les premières couches de coordinance en

.../

traitant simultanément en termes de corrélation atomique intermoléculaire, les informations obtenues par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons sur des échantillons deutérés.

Il serait aussi intéressant de préciser la nature des mouvements de réorientation effectués par les molécules par comparaison des données de diffusion de la lumière et de RMN dans le liquide au-dessus et en-dessous du point de fusion.

BIBLIOGRAPHIE

- M.ANDERSON, L.BOSIO, J.BRUNEAUX-POULLE et R.FOURME -J.Chim.Phys.1977; 74, 68.
D.ANDRE, R.FOURME et M. RENAUD - Acta.cryst. 1971, B27, 1275.
D.ANDRE, R.FOURME et M. RENAUD - Acta.cryst., 1972, A 28,458.
J.P.BADIALI, J.BRUNEAUX-POULLE et A.DEFRAIN,J.Chim.Phys.1976,1,113.
A.J.BARLOW, J.LAMB et A.J.MATHESON -J.Proc.,Roy.Soc.,1966,A292,322.
D.R.BAUER,GR.ALMS, J.L.BRAUMAN et R.PECORA-J.Chem.Phys.1974,61,2255
S.J.BERTUCCI, A.K.BURNHAM,G.R.ALMS et W.H.FLYGARE-J.Chem.Phys.,1977,66,605.
S.G.BISWAS et S.C.SIRKAR- Ind.J.Phys.1957,31,141.
A.BIZID, L.BOSIO,R.CORTES et A.DEFRAIN-Bull.Soc.Fr.Min.et Crist.,1977,100,9.
L.BLUM- J.Comput.Phys.1971,7,592.
L.BLUM et A.H.NARTEN-Adv.Chem.Phys. 1976,34,203.
L.BLUM et A.J. TORRUELLA-J. Chem.Phys.1972,56,303.
L.BOSIO, J. BRUNEAUX-POULLE, A.DEFRAIN et M.DUPONT-C.R.Acad.Sc.1973,276,1667.
L.BOSIO,A.DEFRAIN et G.FOLCHER-J.Chim.Phys.1976,73,813.
J.BRUNEAUX-POULLE,A.DEFRAIN et N.T.LINH-J.Chim.Phys.1969,66,991.
J.BRUNEAUX-POULLE, A.DEFRAIN et N.T.LINH- J.Chim.Phys.1972, 69, 71.
J.BRUNEAUX-POULLE, A.DEFRAIN et N.T.LINH- J.Chim.Phys., 1972, 69, 76.
D.M.BURNS, W.G.FERRIER et J.T.MAC MULLAN -Acta.Crystallogr.1966,22,623.
D.CAVAGNAT, J.C.CORNUT, R.CAVAGNAT et J.LASCOMBE-J.Chim.Phys. 1978, 75, 969.
DANG UNG VAN ès LENGYEL SANDOR-Magyar Kémiai Folyoirat,1975,81,412.
A. DEFRAIN, M.DUPONT, M.JAMET et N.T.LINH-C.R.Acad.Sc.1978,267,1642.
A.DEFRAIN, N.T.LINH et J.POULLE- J.Chim.Phys.1968,65,1510.
J.P.DUMAS - thèse Doctorat d'Etat 1976,Pau.
M.DUPONT - thèse 3ème cycle, 1968, Paris.
A.DWORKIN- Communication 4ème Journée Nationale de Calorimétrie, Mai 1972
V.N.FILIPOVICH -Zh.Teckh.Fiz.,1955,V25,1603.
G.FOURNET- Handerburch der Physik, 1957,32,238.
S.FRANCHETTI-Nuovo Cimento, 1968, LV.336.
R.GALLANT-Hydrocarbon Press, 1969,113.

.../

- A.GUINIER-Théories et Technique de la radiocristallographie, 1956, Dunod, Paris.
Internationales Tables for X Ray Cristallography, Birmingham Kynoch Press, 1959.
N.ISLAM et B.WARRIS - Indian J.Chem., 1976,78,813.
C.K.JOHNSON,ORTEP - Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL 3794,1965.
J.KARLE et H.HAUPTAMAN - Acta.Cryst., 1956,9,636.
W.KAUZMANN -Chem.Review, 1948,43,219.
K. KENNETH - J.Am.Chem.Soc., 1929,51,2738.
O.KRATKY et B.KREBS -Z.Krystallogr., 1936,95,255.
H.A.LEVY, M.D.DANDORD and A.H.NARTEN -"Data Collection and Evaluation With an X
Ray diffractometer Designed for the study of Liquid Structure ",ORNL-3960,1966.
N.T.LINH- Thèse Doctorat, 1971, Paris,
L.J. LOWDEN et D. CHANDLER-J.Chem Phys., 1974,61,5228.
C.MAZIERES -"Les Solides non Cristallins", 1978, Puf. Paris.
A.H. NARTEN - J.Chem.Phys.,1968,48,1630.
A.H. NARTEN et H-A. LEVY - J. Chem.Phys.,1971,55,2263.
A.H.NARTEN - J.Chem.Phys., 1972,56,568.
A.H.NARTEN- J. Chem.Phys., 1977,67,2102.
R.E.REGIS-Thèse Doctorat, 1971, Montpellier.
M. RENAUD et R. FOURME - Bull.Soc.Fr.Min.et Crist.,1966,89,243
M.RENAUD et R.FOURME- Acta.Crystallogr.1967,22,695.
C.RICHE-Acta.Crystallogr.,1972,A59,133.
C.RICHE-Acta.Crystallogr.,1973,A29,133.
D.SAYRE -Acta.Crystallogr.,1952,5,60.
R.SEIP,Cy.SCHULTZ,I.HARGITTAI et Z.C.SZABO-Z.Naturforsch, 1977,32a, 1178.
M.C.SHEN et A.EISENBERG"Progress in Solid State Chemistry",vol 3,1967,407,Pergamm
Press ed -
W.A.STEELE et R. PECORA - J.Chem.Phys., 1965,42,1863.
J.M.STEWART, F.A.KUNDELL et J.C.BALDWIN-The X Ray System, University of Maryland,
College Park, Maryland, 1970
A.Q. TOOL - J.Am.Ceram., 1946,29,240.

.../

- H.S. UNGER - Phys.Status.Solidi B, 1976,76,207 et 841.
A. de VRIES- J.Chem.Phys., 1967,46,1610.
B.E.WARREN - "W Ray diffraction", Addison-Wesley Pub. London, 1969.
J. WENZEL - J. non Cryst.Solids, 1976, 31, 263.
G. WALFORD et J.C. DORE - Molecular Physics, 1977,34,21.
K.ZECHMEISTER-Thèse, 1969, Munich.

ANNEXE 1

FACTEURS DE DIFFUSION ELECTRONIQUE MOYENS

Le calcul de la fonction de distribution radiale atomique $g(r)$ dans un milieu polyatomique non cristallin ne peut se faire en toute rigueur que si les facteurs de diffusion $f_i(q)$ des différents types d'atomes sont proportionnels les uns aux autres dans tout le domaine du vecteur de diffusion. On peut alors définir un facteur de diffusion électronique moyen $f_e(q)$ par la relation :

$$f_e(q) = f_i(q) / Z_i$$

Quand les facteurs de diffusion des différents atomes ne sont pas strictement proportionnels, on pose :

$$f_i(q) = f_e(q) \cdot K_i(q) \quad (A 1.1)$$

Si les variations de $K_i(q)$ ne sont pas trop importantes dans le domaine de diffusion exploré, on peut calculer un nombre moyen d'électrons par atomes \bar{K}_i par la relation :

$$\bar{K}_i = \frac{1}{q_m} \int_0^{q_m} K_i(q) \cdot dq \quad (A 1.2)$$

Les variations de f_c/Z_c et f_H/Z_H en fonction de $\sin \theta / \lambda$ sont portées sur le tableau (A 1.1). La courbe (A 1.1) représente

ces variations en fonction de $q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$. Malgré l'écart entre ces deux fonctions dans tout le domaine de diffusion, nous avons calculé les fonctions $K_C(q)$ et $K_H(q)$ en utilisant deux expressions du vecteur de diffusion électronique moyen $f_e(q)$ données respectivement par WARREN (1969) et FILIPOVICH(1955)

$$f_e^W(q) = \frac{\sum_{i=1}^m f_i}{\sum_{i=1}^m Z_i} \quad (A 1.3)$$

$$f_e^F(q) = \left[\frac{\sum_{i=1}^m f_i^2}{\sum_{i=1}^m Z_i^2} \right]^{1/2} \quad (A 1.4)$$

Les valeurs des fonctions $f_e^F(q)$ et $f_e^W(q)$ sont données dans les deux dernières colonnes du tableau (A 1.1). Les courbes 1 et 2 de la figure (A 1.2) représentent les variations de $f_e^2 F(q)$ et $f_e^2 w(q)$ en fonction de $q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$

A.1.1. Les fonctions $K_C(q)$ et $K_H(q)$ données par la relation (A 1.1) ont permis de calculer les valeurs moyennes \bar{K}_C , \bar{K}_H , $\sum_{i=1}^m \bar{K}_i$ et $\sum_{i=1}^m \bar{K}_i^2$ correspondant aux expressions (A 1.3) et (A 1.4). Ces différentes valeurs sont comparées dans le tableau (A 1.2) aux valeurs calculées à partir des nombre réels d'électrons Z_C et Z_H .

	K_C	K_H	$\sum_{i=1}^m K_i$	$\sum_{i=1}^m K_i^2$
Filipovicht	6,07	0,325	45,09	258,76
Warren	6,75	0,34	49,99	315,10
	Z_C	Z_H	$\sum_{i=1}^m Z_i$	$\sum_{i=1}^m Z_i^2$
	6	1	50	260

TABLEAU (A 1.2)

La figure (A 1.3) représente les variations des fonctions $K_C^2(q)$, $K_C(q) \cdot K_H(q)$ autour des droites \bar{K}_C^2 et Z_C^2 d'une part, $\overline{K_C K_H}$ et $Z_C Z_H$ d'autre part, les courbes a et b correspondant respectivement aux expressions (A 1.3) et (A 1.4) du facteur de diffusion électronique moyen. On a porté sur le tableau A 1.3., les valeurs correspondantes des fonctions $K_C^2(w)$, $K_C K_H(w)$, $K_H^2(w)$ et $K_C^2(F) K_C K_H(F)$; $K_H^2(F)$.

On constate que, si dans les deux cas, la fonction $f_C(q) \cdot f_H(q) / f_e^2(q)$ subit de fortes variations autour de la valeur moyenne $\overline{K_C K_H}$, la fonction $f_C^2(q)$ varie peu autour de \bar{K}_C^2 dans tout le domaine de diffusion, quand $f_e(q)$ est calculé par l'expression (A 1.4).

A.1.2 . La fonction de distribution radiale $g(r)$ accessible par l'expérience est convoluée par la fonction $T_{ij}(r)$ (NARTEN, 1962) telle que :

$$T_{ij}(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f_i(q) \cdot f_j(q)}{\left[f_e(q) \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right]^2} \cos(q \cdot r) dq$$

Le tableau (A 1.4) donne les variations de cette fonction $T_{ij}(r)$ dans les deux hypothèses de calcul de $f_e(q)$. On constate que c'est encore l'expression (A 1.4) qui minimise le mieux la fonction $T_{ij}(r)$.

A.1.3. Une dernière justification du choix de la fonction $f_e(q)$ utilisée a été faite à partir de l'expression de l'intensité réduite de la molécule $i_m(q)$ (paragraphe 2.2. du chapitre II) :

$$i_m(q) = \frac{\langle F \rangle - \sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\left[f_e(q) \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right]^2} \quad \text{peut s'écrire}$$

$$i_m(q) = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{i \neq j}^m f_i(q) \cdot f_j(q) \sin(q \cdot r_{ij}) / (q \cdot r_{ij})}{\left(f_e(q) \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right)^2} \quad (\text{A 1.5})$$

La comparaison de cette fonction avec l'expression :

$$i_m(q) = \sum_{i=1}^m \sum_{i \neq j}^m \bar{K}_i \bar{K}_j \sin(q \cdot r_{ij}) / (q \cdot r_{ij}) \quad (\text{A 1.6})$$

montre l'effet du remplacement du terme $f_i(q) / f_e(q)$ par la valeur moyenne \bar{K}_i .

Sur la figure (A 1.5), on compare les fonctions $i_m(q)$ calculées par les expressions (A 1.5)et (A 1.6). Les courbes 1 et 2 sont relatives respectivement aux facteurs de diffusion calculés par les relations (A 1.3.) et (A 1.4). On constate encore qu'il est préférable d'utiliser l'expression (A 1.4) qui minimise l'écart entre les deux courbes.

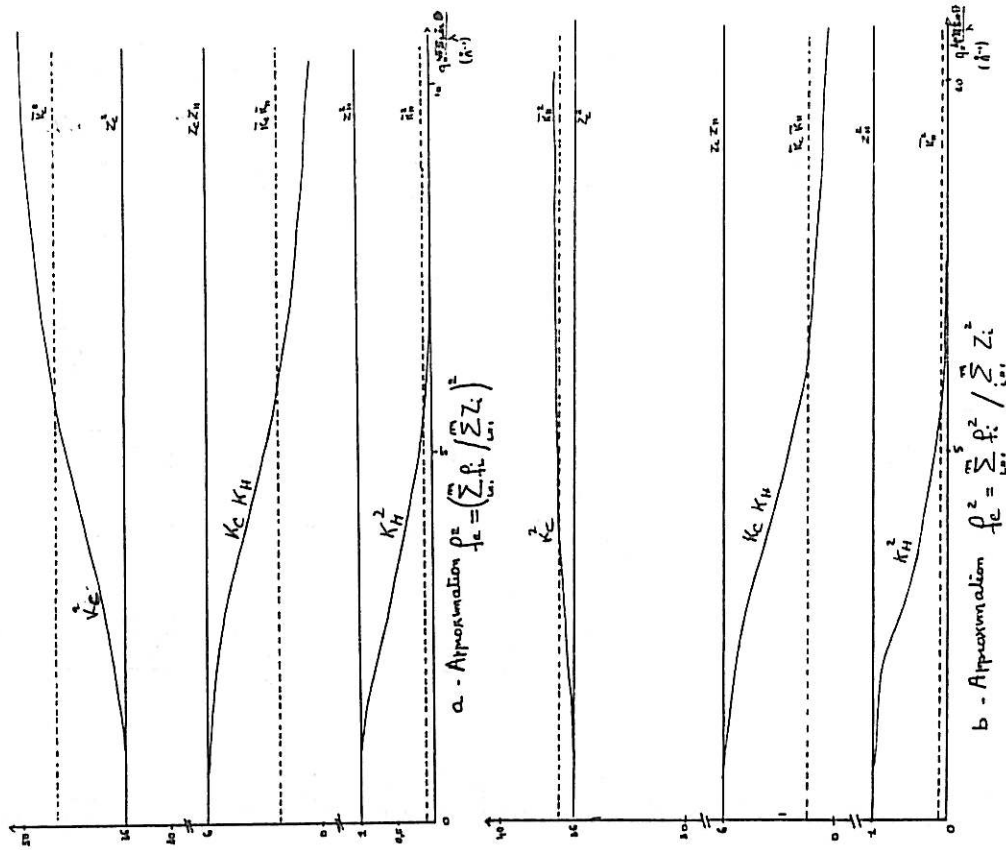


FIGURE A1-3 Variation de $K_H^2, K_C K_H, K_C^2$ en fonction de q .

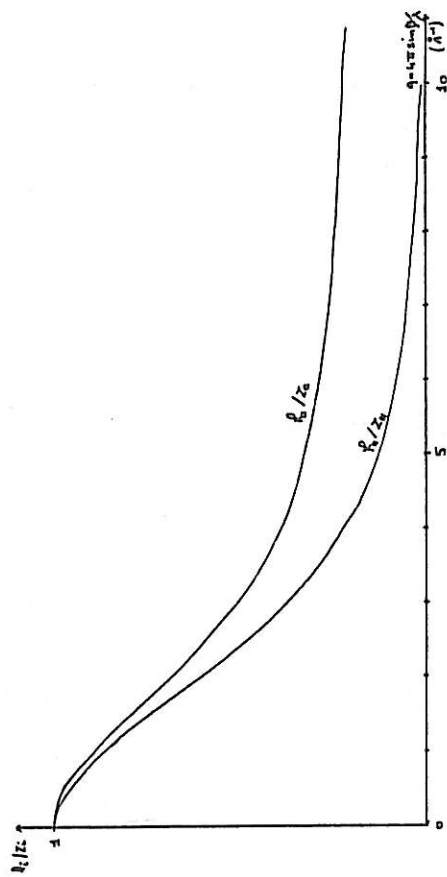


FIGURE A1-1 $-f_c/z_c$ et f_h/z_h

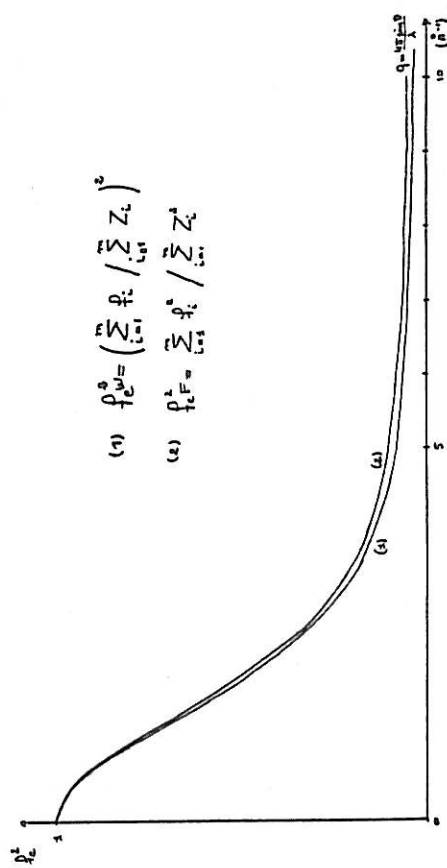


FIGURE A1-2 $-f_e^2$ et f_e^2

I	SIN(θ)A	FC/ZC	FH/ZH	FE/FE	FE/FA	I	SIN(θ)VA	KCF ²	KCHH	KHHZ	KCF ²	KCHF	KHF ²	I	R	T ₁ (F)	T ₁ (W)
1	0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1	0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1	0.10	0.03635	0.03150
3	0.04	0.993	0.994	0.993	0.993	3	0.04	1.000	1.001	1.000	1.000	1.001	1.000	3	0.30	0.03759	0.03287
5	0.04	0.973	0.975	0.973	0.973	5	0.04	1.000	1.001	1.002	1.000	1.001	1.002	5	0.50	0.03879	0.03407
7	0.06	0.941	0.944	0.941	0.941	7	0.06	0.999	1.002	1.006	1.000	1.003	1.007	7	0.70	0.04000	0.03527
9	0.08	0.901	0.905	0.901	0.901	9	0.08	0.998	1.004	1.011	1.000	1.006	1.012	9	0.90	0.04125	0.03652
11	0.10	0.851	0.856	0.851	0.851	11	0.10	0.998	1.004	1.016	1.000	1.006	1.018	11	1.10	0.04255	0.03777
13	0.12	0.799	0.804	0.799	0.799	13	0.12	1.000	1.001	1.021	1.000	1.001	1.021	13	1.30	0.04385	0.03902
15	0.14	0.745	0.749	0.745	0.745	15	0.14	1.001	1.001	1.032	1.000	0.996	1.032	15	1.50	0.04515	0.04027
17	0.16	0.692	0.695	0.692	0.692	17	0.16	1.003	1.003	1.043	1.001	0.990	1.043	17	1.70	0.04645	0.04152
19	0.18	0.641	0.643	0.641	0.641	19	0.18	1.008	1.008	1.054	1.002	0.976	1.054	19	1.90	0.04775	0.04277
21	0.20	0.593	0.595	0.593	0.593	21	0.20	1.014	1.014	1.065	1.003	0.960	1.065	21	2.10	0.04905	0.04402
23	0.22	0.549	0.551	0.549	0.549	23	0.22	1.022	1.022	1.076	1.004	0.937	1.076	23	2.30	0.05035	0.04527
25	0.24	0.510	0.513	0.510	0.510	25	0.24	1.030	1.030	1.087	1.005	0.913	1.087	25	2.50	0.05165	0.04652
27	0.26	0.474	0.477	0.474	0.474	27	0.26	1.041	1.041	1.098	1.007	0.881	1.098	27	2.70	0.05295	0.04777
29	0.28	0.443	0.446	0.443	0.443	29	0.28	1.055	1.055	1.109	1.009	0.843	1.109	29	2.90	0.05425	0.04902
31	0.30	0.416	0.419	0.416	0.416	31	0.30	1.069	1.069	1.120	1.012	0.803	1.120	31	3.10	0.05555	0.05027
33	0.32	0.392	0.395	0.392	0.392	33	0.32	1.084	1.084	1.131	1.014	0.763	1.131	33	3.30	0.05685	0.05152
35	0.34	0.371	0.374	0.371	0.371	35	0.34	1.098	1.098	1.142	1.015	0.725	1.142	35	3.50	0.05815	0.05277
37	0.36	0.353	0.356	0.353	0.353	37	0.36	1.119	1.119	1.153	1.018	0.671	1.153	37	3.70	0.05945	0.05402
39	0.38	0.338	0.341	0.338	0.338	39	0.38	1.134	1.134	1.164	1.019	0.630	1.164	39	3.90	0.06075	0.05527
41	0.40	0.325	0.328	0.325	0.325	41	0.40	1.153	1.153	1.175	1.021	0.582	1.175	41	4.10	0.06205	0.05652
43	0.42	0.313	0.316	0.313	0.313	43	0.42	1.171	1.171	1.186	1.023	0.539	1.186	43	4.30	0.06335	0.05777
45	0.44	0.305	0.308	0.305	0.305	45	0.44	1.191	1.191	1.197	1.024	0.489	1.197	45	4.50	0.06465	0.05902
47	0.46	0.299	0.302	0.299	0.299	47	0.46	1.206	1.206	1.208	1.025	0.452	1.208	47	4.70	0.06595	0.06027
49	0.48	0.288	0.291	0.288	0.288	49	0.48	1.224	1.224	1.219	1.027	0.411	1.219	49	4.90	0.06725	0.06152
51	0.50	0.281	0.284	0.281	0.281	51	0.50	1.235	1.235	1.220	1.027	0.384	1.220	51	5.10	0.06855	0.06277
53	0.52	0.275	0.278	0.275	0.275	53	0.52	1.248	1.248	1.233	1.028	0.355	1.233	53	5.30	0.06985	0.06402
55	0.54	0.270	0.273	0.270	0.270	55	0.54	1.261	1.261	1.244	1.029	0.324	1.244	55	5.50	0.07115	0.06527
57	0.56	0.265	0.268	0.265	0.265	57	0.56	1.274	1.274	1.255	1.029	0.295	1.255	57	5.70	0.07245	0.06652
59	0.58	0.261	0.264	0.261	0.261	59	0.58	1.286	1.286	1.266	1.030	0.269	1.266	59	5.90	0.07375	0.06777
61	0.60	0.256	0.259	0.256	0.256	61	0.60	1.299	1.299	1.277	1.030	0.241	1.277	61	6.10	0.07505	0.06902
63	0.62	0.252	0.255	0.252	0.252	63	0.62	1.308	1.308	1.288	1.030	0.221	1.288	63	6.30	0.07635	0.07027
65	0.64	0.248	0.251	0.248	0.248	65	0.64	1.318	1.318	1.299	1.031	0.200	1.299	65	6.50	0.07765	0.07152
67	0.66	0.245	0.248	0.245	0.245	67	0.66	1.325	1.325	1.310	1.031	0.185	1.310	67	6.70	0.07895	0.07277
69	0.68	0.241	0.244	0.241	0.241	69	0.68	1.332	1.332	1.321	1.031	0.171	1.321	69	6.90	0.08025	0.07402
71	0.70	0.238	0.241	0.238	0.238	71	0.70	1.338	1.338	1.332	1.031	0.157	1.332	71	7.10	0.08155	0.07527
73	0.72	0.234	0.237	0.234	0.234	73	0.72	1.345	1.345	1.343	1.031	0.144	1.343	73	7.30	0.08285	0.07652
75	0.74	0.231	0.234	0.231	0.231	75	0.74	1.350	1.350	1.354	1.031	0.132	1.354	75	7.50	0.08415	0.07777
77	0.76	0.227	0.230	0.227	0.227	77	0.76	1.355	1.355	1.365	1.031	0.123	1.365	77	7.70	0.08545	0.07902
79	0.78	0.224	0.227	0.224	0.224	79	0.78	1.359	1.359	1.376	1.031	0.114	1.376	79	7.90	0.08675	0.08027
81	0.80	0.220	0.223	0.220	0.220	81	0.80	1.364	1.364	1.387	1.031	0.105	1.387	81	8.10	0.08805	0.08152
83	0.82	0.218	0.221	0.218	0.218	83	0.82	1.368	1.368	1.400	1.032	0.097	1.400	83	8.30	0.08935	0.08277
85	0.84	0.214	0.217	0.214	0.214	85	0.84	1.372	1.372	1.413	1.032	0.089	1.413	85	8.50	0.09065	0.08402
87	0.86	0.211	0.214	0.211	0.211	87	0.86	1.375	1.375	1.426	1.032	0.083	1.426	87	8.70	0.09195	0.08527
89	0.88	0.207	0.210	0.207	0.207	89	0.88	1.378	1.378	1.439	1.032	0.077	1.439	89	8.90	0.09325	0.08652
91	0.90	0.203	0.206	0.203	0.203	91	0.90	1.380	1.380	1.452	1.032	0.072	1.452	91	9.10	0.09455	0.08777
93	0.92	0.200	0.203	0.200	0.200	93	0.92	1.383	1.383	1.465	1.032	0.067	1.465	93	9.30	0.09585	0.08902
95	0.94	0.196	0.199	0.196	0.196	95	0.94	1.385	1.385	1.478	1.032	0.063	1.478	95	9.50	0.09715	0.09027
97	0.96	0.193	0.196	0.193	0.193	97	0.96	1.387	1.387	1.491	1.032	0.059	1.491	97	9.70	0.09845	0.09152
99	0.98	0.189	0.192	0.189	0.189	99	0.98	1.390	1.390	1.504	1.032	0.053	1.504	99	9.90	0.09975	0.09277
101	1.00	0.186	0.189	0.186	0.186	101	1.00	1.391	1.391	1.517	1.032	0.050	1.517	101	10.10	0.10105	0.09402
103	1.02	0.182	0.185	0.182	0.182	103	1.02	1.393	1.393	1.530	1.032	0.048	1.530	103	10.30	0.10235	0.09527
105	1.04	0.179	0.182	0.179	0.179	105	1.04	1.394	1.394	1.543	1.032	0.045	1.543	105	10.50	0.10365	0.09652
107	1.06	0.175	0.178	0.175	0.175	107	1.06	1.395	1.395	1.556	1.032	0.042	1.556	107	10.70	0.10495	0.09777
109	1.08	0.172	0.175	0.172	0.172	109	1.08	1.397	1.397	1.569	1.032	0.040	1.569	109	10.90	0.10625	0.09902
111	1.10	0.169	0.172	0.169	0.169	111	1.10	1.398	1.398	1.582	1.032	0.037	1.582	111	11.10	0.10755	0.10027
113	1.12	0.165	0.168	0.165	0.165	113	1.12	1.399	1.399	1.595	1.032	0.035	1.595	113	11.30	0.10885	0.10152
115	1.14	0.162	0.165	0.162	0.162	115	1.14	1.400	1.400	1.608	1.032	0.033	1.608	115	11.50	0.11015	0.10277
117	1.16	0.159	0.162	0.159	0.159	117	1.16	1.401	1.401	1.621	1.032	0.031	1.621	117	11.70	0.11145	0.10402
119	1.18	0.156	0.159	0.156	0.156	119	1.18	1.402	1.402	1.634	1.032	0.029	1.634	119	11.90	0.11275	0.10527
121	1.20	0.152	0.155	0.152	0.152	121	1.20	1.403	1.403	1.647	1.032	0.026	1.647	121	12.10	0.11405	0.10652
123	1.22	0.149	0.152	0.149	0.149	123	1.22	1.404	1.404	1.660	1.032	0.025	1.660	123	12.30	0.11535	0.10777
125	1.24	0.146	0.149	0.146	0.146	125	1.24	1.404	1.404	1.673	1.032	0.025	1.673	125	12.50	0.11665	0.10902
127	1.26	0.143	0.146	0.143	0.143	127	1.26	1.404	1.404	1.686	1.032	0.024	1.686	127	12.70	0.11795	0.11027
129	1.28	0.140	0.143	0.140	0.140	129	1.28	1.405	1.405	1.699	1.032	0.023	1.699	129	12.90	0.11925	0.11152
131	1.30	0.137	0.140	0.137	0.137	131	1.30	1.405	1.405	1.712	1.032	0.022	1.712	131	13.10	0.12055	0.11277
133	1.32	0.134	0.137	0.134	0.134	133	1.32	1.406	1.406	1.725	1.032	0.022	1.725	133	13.30	0.12185	0.11402
135	1.34	0.131	0.134	0.131	0.131	135	1.34	1.406	1.406	1.738	1.032	0.022	1.738	135	13.50	0.12315	0.11527
137	1.36	0.128	0.131	0.128	0.128	137											

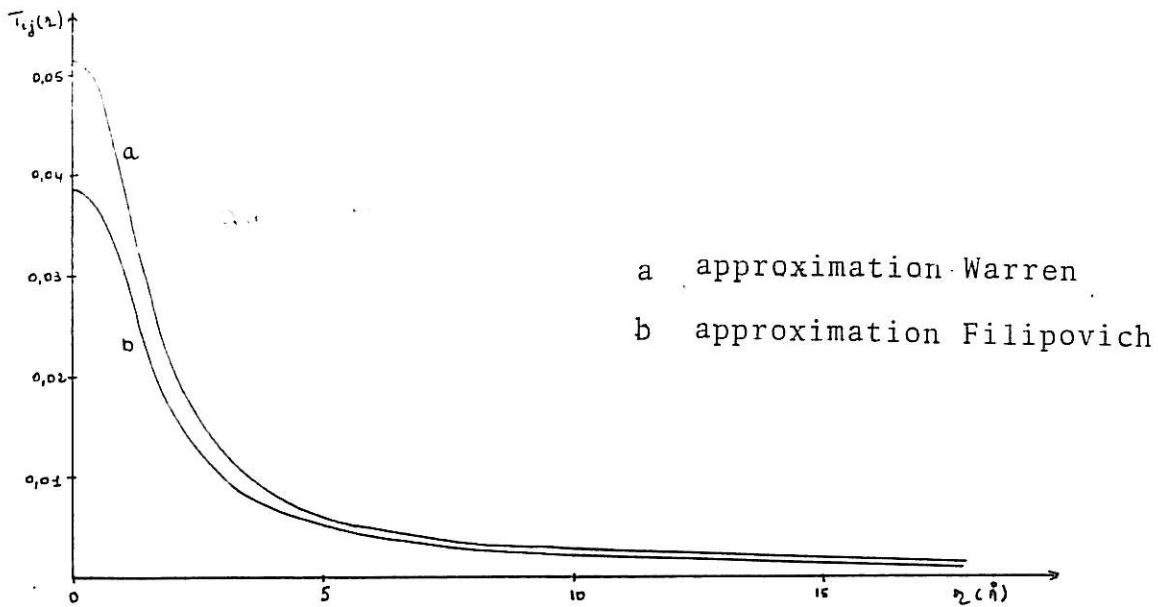


FIGURE A1-4 -Variation de la fonction T_{ij} avec r

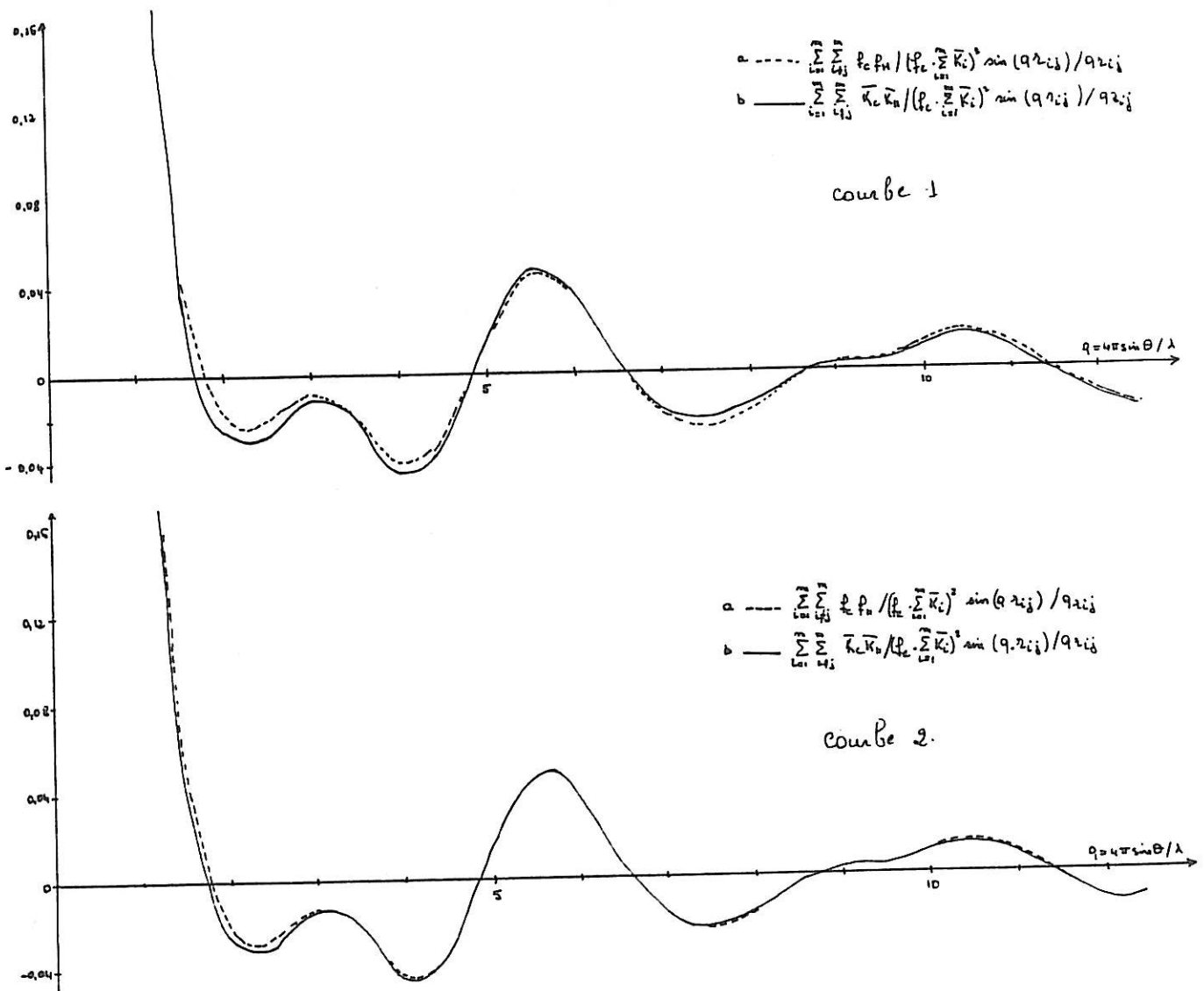


FIGURE A1-5 -Comparaison des fonctions $i_m(q)$

ANNEXE 2

TRAITEMENT DE L'INTENSITE EXPERIMENTALE. CALCUL DE L'INTENSITE COHERENTE
ET DES FONCTIONS DE CORRELATION DE PAIRES

Le traitement des données de diffraction X par un échantillon peu absorbant doit être adapté au montage expérimental utilisé. En plus de l'effet de polarisation, il faut tenir compte de l'absorption et de la diffusion multiple du rayonnement incident. L'établissement de ces deux effets qui dépendent essentiellement du volume irradié, est développé dans les annexes 3 et 4. Dans certains cas, il faut aussi tenir compte de la diffusion parasite par le porte-échantillon. Nous donnons ici les différentes relations qui nous ont permis de calculer l'intensité totale I_{tot} et l'intensité cohérente $I(q)$ à partir de l'intensité expérimentale I_{obs} diffractée par l'échantillon ; nous détaillons ensuite les étapes de calcul permettant d'atteindre les fonctions de corrélation de paires par transformée de Fourier de l'intensité réduite $i(q)$.

1 - INTENSITE TOTALE $I_{tot}(q)$

1.1. Montage par réflexion

L'intensité totale I_{tot} est donnée par la relation :

$$I_{tot} = \left[I_{obs} - I_{supp} \times A_1(\theta) \right] \frac{1}{A_2(\theta)} \cdot \frac{1}{1 + D(\theta)}$$

- I_{supp} est l'intensité diffractée par le support seul.

$$- A_1(\theta) = \exp(-2 \mu_t \rho_t x_t / \sin \theta)$$

où x_t est l'épaisseur de l'échantillon irradiée, μ_t le coefficient d'absorption linéaire du toluène pour le rayonnement utilisé et ρ_t sa masse volumique.

- $A_2(\theta)$ est le facteur correctif d'absorption par l'échantillon, il dépend de l'angle θ de diffraction et des ouvertures ω_1 et ω_2 des fentes de divergence et de diffusion. Si la profondeur de l'échantillon est toujours, quelque soit θ , supérieure à l'épaisseur de matière irradiée, $A_2(\theta)$ s'exprime par la relation :

$$A_2(\theta) = \left[1 - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha}) e^{-\beta} \right]$$

$$\text{avec } \alpha = 2 \mu_T \rho_T A / \sin(2\theta)$$

$$\beta = 2 \mu_T \rho_T a / \sin(2\theta)$$

et si R est le rayon de la chambre de diffraction

$$A = \omega_1 \cdot R, \quad B = \omega_2 \cdot R, \quad a = (A-B)/2$$

Remarquons que dans ce cas, le support n'est jamais irradié et $I_{\text{supp}} = 0$

- $P(\theta)$ est le facteur de polarisation

$$P(\theta) = 1 + \cos^2(2\theta) \text{ si l'on utilise des filtres de ROSS.}$$

$$P(\theta) = \frac{1 + (c-1) \cos^2 2\theta_m + c |\cos 2\theta_m| \cos^2 2\theta}{2}$$

2

avec le monochromateur arrière ; c est une constante égale à 0,5 pour le cristal $L_i F$ utilisé (BIZID, 1976); θ_m est l'angle sous lequel diffracte le cristal.

- $D(\theta)$ est le rapport des intensités de double et de simple diffusion (annexe 4).

1.2. Montage par transmission

On a :

$$I_{\text{tot}} = \left[I_{\text{obs}} - I_{\text{supp}} \times A_1(\theta) \right] A_2(\theta) \cdot \frac{1}{1 + D(\theta)}$$

L'épaisseur h_T de l'échantillon n'est jamais assez grande pour que l'intensité parasite diffractée par le support soit nulle.

$$- A_1(\theta) = \cos \theta / \exp \left(\mu_{B_e} \rho_{B_e} e_{B_e} + \frac{\mu_T \rho_T h_T - \mu_{B_e} \rho_{B_e} e_{B_e}}{\cos \theta} \right)$$

$$- A_2(\theta) = \cos \theta / \exp \left(\mu_{B_e} \rho_{B_e} e_{B_e} + \mu_T \rho_T h_T \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \right) \right)$$

où μ_{B_e} , ρ_{B_e} et e_{B_e} sont respectivement le coefficient d'absorption linéaire, la masse volumique et l'épaisseur du Beryllium traversé.

$$- P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} \quad , \text{avec le monochromateur arrière.}$$

2 - INTENSITE COHERENTE $I(q)$

L'intensité I_{tot} corrigée de l'absorption, de la diffusion multiple, de la polarisation et éventuellement de la diffusion parasite par le support, représente les intensités cohérentes et incohérentes diffusées

par toutes les molécules du volume V; elle est en unité arbitraire.

L'intensité incohérente diffusée par une molécule est donnée par la relation :

$$I_{\text{incoh}}(q) = \sum_{i=1}^m R \cdot I_{\text{compt}}(q)$$

où R est le facteur de recul des diffuseurs ; R dépend de la longueur d'onde du rayonnement :

$$R = \left(\frac{v'}{v} \right)^n = \left(1 + \frac{2h}{mc\lambda^2} \sin^2 \theta \right)^{-n} \text{ avec } n = 2 \text{ ou } 3$$

$I_{\text{compt}}(q)$ est la diffusion compton pour chaque atome de la molécule (Tables Internationales) .

L'intensité cohérente diffusée peut être mise à l'échelle en unités électroniques par un coefficient α déterminé par la méthode de KROGH-MOE (1956) et NORMAN (1957) : d'après la relation (II-11), on a

$$r \left[g(r) - 1 \right] = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^{q_m} q \cdot i(q) \sin(q \cdot r) dq \quad (\text{A 2.1})$$

où $i(q)$ est l'intensité réduite

$$i(q) = \frac{\alpha I_{\text{tot}} - I_{\text{incoh}}(q) - \sum_{i=1}^m f_i^2(q)}{\left(f_e(q) \sum_{i=1}^m \bar{K}_i \right)^2} \quad (\text{A 1.2})$$

Aux petites valeurs de r, on sait que $g(r)$ tend vers zéro la relation

(A2-1) s'écrit donc :

$$\int_0^{q_m} q^2 \cdot i(q) \cdot dq = 2\pi^2 \rho_0$$

$$\text{et } \alpha = \frac{\int_0^{q_m} q^2 \left[I_{\text{incoh}}(q) + \sum_{i=1}^m f_i^2(q) \right] dq / (f_e(q) \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2 - 2\pi^2 \rho_0}{\int_0^{q_m} q^2 \cdot I_{\text{tot}}(q) dq / (f_e(q) \cdot \sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2} \quad (\text{A 2.3})$$

L'intensité cohérente expérimentale est donnée en unités électroniques par l'expression : $I(q) = \alpha I_{\text{tot}}(q) - I_{\text{incoh}}(q)$

3 - FONCTIONS DE CORRELATION DE PAIRES

Elles sont obtenues par transformée de Fourier de l'intensité réduite $i(q)$ par la relation (II.18). Une mauvaise détermination du facteur d'échelle α introduit des oscillations parasites dans $g(r)$ aux petites valeurs de r ; en utilisant le fait que les paires atomiques les plus courtes correspondent aux distances C - H de 1 Å environ, on peut affiner le facteur d'échelle α : On procède par inversions de Fourier (KAPLOW (1965) ,NARTEN et al. (1966), en minimisant les oscillations de $g(r)$ pour les valeurs de r inférieures ou égales à 0,8 Å, en contrôlant que les modifications apportées à $i(q)$ restent dans les limites de l'incertitude expérimentale et en gardant les mêmes valeurs initiales de $i(q)$ pour $q \leq 1 \text{ Å}^{-1}$ avec $i(0) = I(0) / (\sum_{i=1}^m \bar{K}_i)^2$.

La mise en oeuvre de la procédure d'affinement de $i(q)$ par la méthode des transformées successives de Fourier exige une précision très poussée dans le calcul numérique ainsi que le respect des règles régissant les domaines d'extension des transformées de Fourier calculées par une sommation numérique. Au couple $(\Delta q, q_{\max})$ correspond le couple $(\Delta r, r_{\max})$ défini par $\Delta r = \frac{\pi}{q_{\max}}$ et $r_{\max} = \frac{\pi}{\Delta q}$

En respectant ces règles, nous avons observé que deux transformées de Fourier directe puis inverse d'une même fonction, donnaient la fonction de départ en tout point à mieux que 10^{-6} près en valeur relative lorsqu'on utilise la double précision de l'ordinateur IBM 360.

Dans certain cas, on a augmenté artificiellement le domaine q_{\max} . en prolongeant la courbe expérimentale $i(q)$ au-delà de $q_m = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$ par la fonction $i_m(q)$ relative à la molécule isolée (paragraphe 1.2.b du chapitre II); en utilisant les paramètres r_{ij} donnés dans la littérature pour le gaz et un paramètre commun b_{ij} tel que les oscillations de $i_m(q)$ soient approximativement égales à celles de $i(q)$ à $q \approx q_{\max}$. On peut ainsi prolonger $i(q)$ jusqu'à $15,7$ ou $31,4 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui permet d'éviter les effets de coupure.

EFFET DE LA TRANSPARENCE DE L'ECHANTILLON SUR LES MESURES DE DIFFRACTION

1 - MONTAGE PAR REFLEXION

La diffraction des rayons X par un échantillon dépend du volume irradié : le faisceau incident pénètre d'autant plus profondément dans la masse de l'échantillon que celui-ci est peu absorbant. La contribution de chaque élément de volume irradié à l'intensité diffractée est atténuée selon une fonction $E = \exp(-\mu \rho x)$ où μ est le coefficient d'absorption massique, ρ la masse volumique et x la longueur du trajet dans l'échantillon.

Le volume effectif responsable de l'intensité diffractée reçue par le compteur est limitée par le faisceau incident (déterminé par la source S et la fente de divergence ω_1) et le faisceau réfléchi (déterminé par la fente de diffusion ω_2). Si l'échantillon est peu absorbant et les fentes ω_1 et ω_2 de largeurs égales, une grande partie de l'intensité diffractée par le volume irradié n'est pas reçue par le compteur.

Pour que l'intensité mesurée rende compte de la diffraction par une portion importante de l'échantillon, il faut que ω_2 soit beaucoup plus grand que ω_1 ; c'est ce que montrent les calculs effectués par MILBERG (1958) ; en prenant une fente ω_2 de largeur nettement plus grande que ω_1 , on diminue fortement les corrections à effectuer sur l'intensité mesurée. Mais la condition $\omega_2 \gg \omega_1$ n'est pas toujours facile à réaliser : si l'on utilise une fente ω_1 très fine, on diminue fortement

l'intensité diffractée ; la largeur de la fente ω_2 est limitée par les dimensions de la surface de l'échantillon ; de plus si ω_2 est très large, le centre de gravité effectif de l'échantillon se trouve nettement déplacé en dessous de sa surface, sa position dépendant de l'angle θ de diffraction. Le choix du couple de fentes ω_1 , ω_2 résulte donc d'un compromis entre des objectifs réalisables dans des conditions expérimentales strictement opposées.

- Obtention d'une intensité observable élevée, ce qui nécessite que ω_1 soit le plus large possible.
- Réduction des corrections d'absorption, ce qui demande que ω_2 soit beaucoup plus grande que ω_1 .
- Réduction du déplacement du centre de gravité effectif donc de la position des maxima de l'intensité mesurée, ce qui nécessite que ω_2 soit faible.

Nous allons développer ici l'influence des largeurs des fentes ω_1 et ω_2 sur les valeurs de l'intensité observée et le déplacement du centre de gravité effectif. Les calculs appliqués au cas du toluène justifient le choix du couple de fentes ω_1 , ω_2 utilisé expérimentalement.

1.1. Maximum d'intensité observable.

Soit R la distance de S et F au centre O de l'échantillon, H, la hauteur du faisceau de rayon X, les largeurs des faisceaux incidents et réfléchis au niveau de l'échantillon sont respectivement :

$$A = R \cdot \omega_1 \quad \text{et} \quad B = R \cdot \omega_2.$$

Posons : $a = (B-A)/2$; on a : $B = A + 2a$, avec $a \geq 0$;

Le volume effectif de matière irradié (représenté par EKGK sur la figure A 3.1), commun aux faisceaux indident et réfléchi peut se décomposer suivant le parallélogramme ENKG et le triangle NGK (figure A 3.2), il varie avec l'angle θ . Si l'épaisseur h de l'échantillon est telle que, quelque soit θ , le point K soit toujours à l'intérieur de l'échantillon, le volume irradié est indépendant de h et s'écrit :

$$V = H.(\text{aire ENGF} + \text{aire NGK}) = H.(EF.UV + 1/2.NG.VK)$$

$$V = H.(A/\sin \theta) . (a/2\cos \theta + A/4\cos \theta) = H.(A/\sin \theta + B/4\sin \theta)$$

$$V = H.A. B/2 \sin (2 \theta).$$

Si l'échantillon est peu épais, le volume dépend de h et θ ; il peut être donné par les deux expressions suivantes :

$$- \text{ si } h \leq UV \quad : V = H.A.h/\sin \theta$$

$$- \text{ si } UV \leq h \leq VK \quad : V = H.(\text{aire ENGF} + \text{aire NN'G'G}) = H.(EF.UV + (NG + N'G') \frac{VX}{2}) = H. \left[EF.UV + NG. \frac{h-UV}{2} . \left(1 - \frac{h-UV}{VK} \right) \right]$$

$$= H. \frac{A}{\sin \theta} . \left[\frac{a}{2\cos \theta} + 1/2. \left(h - \frac{a}{2\cos \theta} \right) . \left(1 - \frac{h - a/2\cos \theta}{A/2\cos \theta} \right) \right]$$

L'intensité est maximale, si l'échantillon est épais et les fentes larges.

Remarquons que si $\omega_2 > \omega_1$, une partie de la surface libre de l'échantillon utilisée. On peut augmenter la surface irradiée en déplaçant le porte échantillon vers la fente receptrice. Ceci permet, pour un échantillon de largeur limitée P d'effectuer des mesures à faible θ avec des fentes ω_1 et ω_2 plus larges : si la surface de l'échantillon

est vue tout entière par la fente F, la largeur ω_2 , R du faisceau au niveau de l'échantillon est limitée à la valeur $\omega_2 \cdot R \leq 1 \cos \theta$. En déplaçant le centre de l'échantillon d'une quantité $\Delta = (\omega_2 \cdot R - \omega_1 \cdot R)$, on peut utiliser une largeur de fente $\omega'_2 > \omega_2$, telle que $R \cdot \omega'_2 = (1 + 2 \Delta l) \cdot \cos \theta$, donc une fente $\omega'_1 > \omega_1$, tout en gardant $\omega'_1 < \omega'_2$.

1.2. Correction d'absorption

Calcul de l'intensité diffractée : la couche d'épaisseur dx à la profondeur x émet l'intensité : $dI = i \cdot S \cdot \exp(-2 \mu \rho x / \sin \theta) \cdot dx$ S étant la largeur du faisceau parallèlement à la surface et i l'intensité par unité de surface.

1 - Echantillon épais, $h \geq UK$ quelque soit θ , on peut intégrer dI de 0 à VK:

$$I_0 = \int_0^{uv} i \cdot A / \sin \theta \cdot \exp(-2 \mu \rho x / \sin \theta) \cdot dx + \int_{vk}^{uv} i \cdot A' \cdot \exp(-2 \mu \rho x / \sin \theta) \cdot dx$$

La largeur A' dépend de la profondeur x : $A' = A / \sin \theta \cdot (1 - \frac{x-uv}{vk})$

$$I_0/i = \int_0^{a/2\cos\theta} \frac{A}{\sin \theta} \cdot \exp(-\frac{2 \mu \rho x}{\sin \theta}) \cdot dx + \int_{a/\cos\theta}^{A/2\cos\theta} \frac{A+a}{\sin \theta} \cdot \exp(-\frac{2 \mu \rho x}{\sin \theta}) \cdot dx + \int_{a/2\cos\theta}^{A/2\cos\theta} \frac{2x\cos\theta}{\sin \theta} \cdot \exp(-\frac{2 \mu \rho x}{\sin \theta}) \cdot dx$$

En posant : $\alpha = 2 \mu \rho A / \sin (2 \theta)$, $\beta = 2 \mu \rho a / \sin (2 \theta)$, on trouve après intégration :

$$I_0 = I.A/2 \mu \rho . \left(1 - \frac{1}{\alpha} . (1 - e^{-\alpha}) . e^{-\beta} \right) \quad (A3 . 1)$$

2 - Si l'échantillon est très mince, h reste toujours inférieur à UV;

$$I_0 = i.A/2 \mu \rho . (1 - \exp (-2 \mu \rho h / \sin \theta)) \quad (A3 . 2)$$

3 - Si l'échantillon est d'épaisseur moyenne,

$$UV \leq h \leq VK, \text{ c'est-à-dire si } a/2 \cos \theta \leq h \leq (A+a)/2 \cos \theta,$$

l'expression de I_0 dépend de h et s'écrit :

$$I_0 = i.(A/2) . \left(1 - e^{-2 \mu \rho h / \sin \theta} \right) + \left(\frac{2h \cos \theta}{A} - \frac{a}{A} + \frac{1}{\alpha} \right) . e^{-2 \mu \rho h / \sin \theta} \frac{1}{\alpha} e^{-\beta} \quad (A3 . 5)$$

Dans les conditions expérimentales d'étude du toluène liquide par réflexion, l'épaisseur et les dimensions de l'échantillon sont telles qu'à aucun moment h ne devient inférieur à UK. Nous nous sommes donc intéressés à la première des trois relations que l'on peut écrire sous la forme :

$$I_0 = i (A/2 \mu \rho) (1 - F_{\alpha \beta})$$

Les termes α et β dépendent de $\sin (2 \theta)$, le terme

$F_{\alpha \beta} = (1 - e^{-\alpha}) . e^{-\beta} / \alpha$ est maximum pour $\theta = 45^\circ$ et varie symétriquement autour de cette valeur.

Les courbes de la figure A 3.3 montrent les variations du terme $F_{\alpha \beta}$ si $A = B$, en fonction de A et de θ et les courbes de

la figure A 3.4., les variations du terme $F_{\alpha \beta}$ pour différentes combinaisons de A et B.

La comparaison de ces différentes courbes montre que :

- l'on a toujours intérêt à utiliser une fente $\omega_2 > \omega_1$ ($B > A$) ; en effet, pour une valeur donnée de A, le terme $F_{\alpha \beta}$ est toujours plus faible si $B > A$.
- pour une valeur donnée de B, assez grande, le terme $F_{\alpha \beta}$ devient constant quelque soit la valeur de A.

Les calculs ont été effectués avec la valeur maximale de B (1,62 mm) fixée par nos conditions expérimentales. Le tableau A3 donne quelques valeurs du terme $F_{\alpha \beta}$ à $\theta = 45^\circ$ pour différentes valeurs du couple A, B. Pour les faibles valeurs de θ , la largeur maximale de la fente d'analyse est calculée par la relation :

$$B_M = (1 + 2 \rho) / \cos \theta \text{ qui dépend de } \omega_1 .$$

Nous avons utilisé des couples de valeurs A, B différents suivant les domaines angulaires.

1.3. Déplacement du centre de gravité

On peut calculer le déplacement du centre de gravité par la relation :

$$\langle 2\varepsilon \rangle = \frac{2 \langle x \rangle \cos \theta}{R}$$

où $\langle x \rangle$, valeur moyenne de la profondeur de pénétration des rayons X, est donnée par la relation :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{I_0} \int_{EFGK} x \cdot \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) dx \quad \text{avec}$$

$$I_0 = \int_{EFGK} \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) dx \quad \text{on trouve :}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{I_0} \int_0^{uv} \frac{A \cdot x}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) dx + \int_{uv}^{vk} \frac{A \cdot x}{\sin\theta} \left(1 - \frac{x-uv}{vk}\right) \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) dx.$$

En posant : $\alpha = \frac{2\mu\rho A}{\sin(2\theta)}$, $\beta = \frac{2\mu\rho a}{\sin(2\theta)}$ et dans le cas où

$h > vk$:

$$\langle x \rangle = \frac{\sin\theta}{2\mu\rho} \left(2 - \frac{1 + e^{-\beta}(1-e^{-\alpha})a/A - e^{-(\beta+\alpha)}}{1 - e^{-\beta}/\alpha(1-e^{-\alpha})}\right) = \frac{\sin\theta}{2\mu\rho} (2 - F'_{\alpha\beta})$$

$$\langle 2\varepsilon \rangle = \frac{\sin(2\theta)}{\mu\rho R} (2 - F'_{\alpha\beta})$$

Pour un couple A, B donné, $\langle 2\varepsilon \rangle$ est maximum à $\theta = 45^\circ$; par exemple, pour $A = 0,54$ et $B = 3.A$, $\langle 2\varepsilon \rangle = 0,68^\circ$. En faisant varier A, B restant constant, on trouve un minimum pour $\langle 2\varepsilon \rangle$ quand $A = 0,3$. Pour $B = 3.A$, $\langle 2\varepsilon \rangle$ est d'autant plus faible que A et B sont faibles.

On a bien sûr intérêt à utiliser des fentes de divergence et de diffusion peu ouvertes pour diminuer le déplacement du centre de gravité. Toutefois, le déplacement étant relativement faible, on préfère garder des fentes de largeurs convenables, surtout dans le domaine angulaire de θ élevé où les maxima d'intensité sont très larges, donc où leur position est peu sensible au déplacement du centre de gravité.

En conclusion, pour les angles θ faibles, on utilise des fentes assez fines pour ne pas déplacer la position des maxima ; dans la zone de θ élevée, on ouvre largement la fente d'analyse.

Les variations du terme $F_{\alpha \beta}$ correspondant aux couple ω_1 , ω_2 choisis dans les différents domaines angulaires est donnée sur la figure (A.3.5.). Les mesures d'intensité effectuées dans des domaines angulaires communs avec différents couples de fentes ω_1 , ω_2 nous ont permis de vérifier la validité des expressions utilisées et la détermination expérimentales des largeurs des fentes.

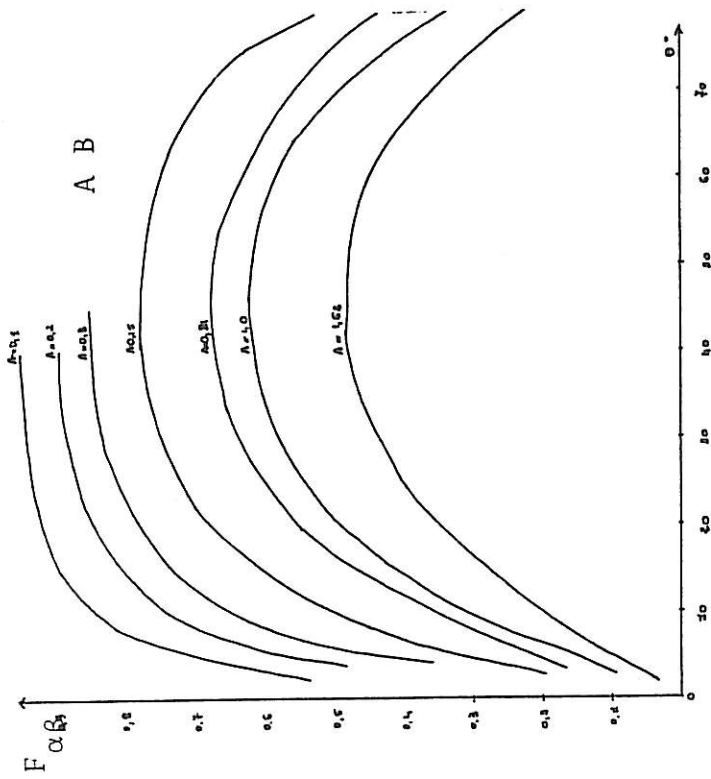
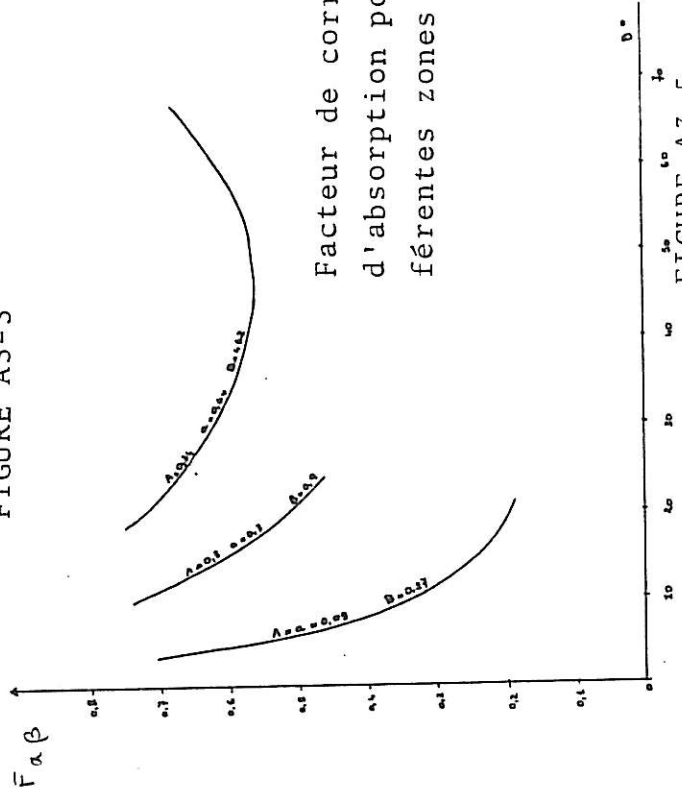


FIGURE A3-3



Facteur de correction
d'absorption pour dif-
férentes zones angulaires

FIGURE A3-5

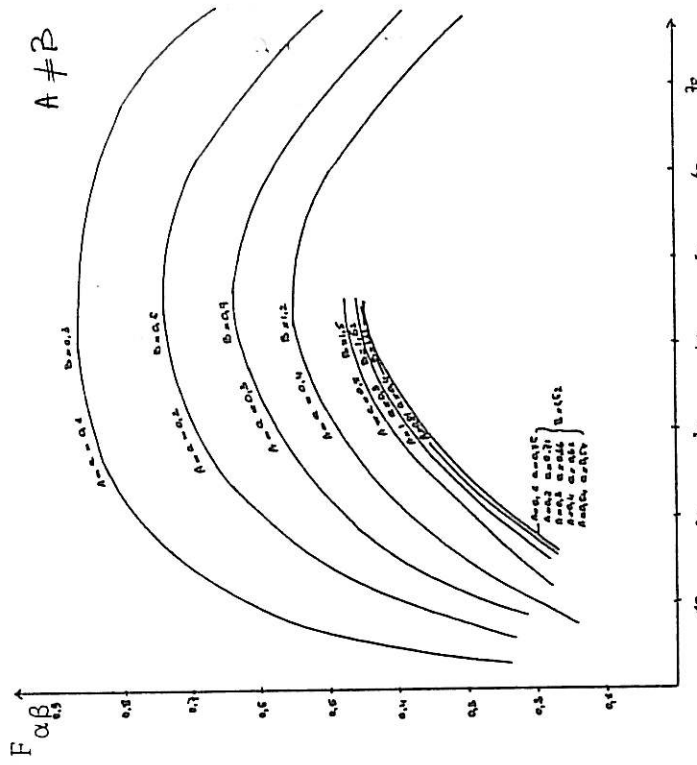


FIGURE A3-4

A	a	B	$\frac{a-B}{a} (1-e^{-a})$
0.1	0	0.1	0.955
0.1	0.1	0.3	0.86
0.1	0.76	1.62	0.445
0.2	0	0.2	0.898
0.2	0.2	0.6	0.74
0.2	0.71	1.62	0.445
0.3	0	0.3	0.853
0.3	0.3	0.9	0.64
0.3	0.66	1.62	0.446
0.4	0	0.4	0.825
0.4	0.4	1.2	0.5524
0.4	0.61	1.62	0.4478
0.5	0.5	1.5	0.4773
0.5	0	0.5	0.778
0.54	0.54	1.62	0.449
0.81	0	0.81	0.67
0.81	0.4	1.61	0.4594
1	0	1	0.615
1	0.31	1.62	0.4636
1.62	0	1.62	0.478

TABLEAU A3

Le tableau donne les valeurs du terme $F_{\alpha\beta} = \frac{a-B}{a} (1-e^{-a})$ pour différents couples de valeurs A, B, on constate que pour la valeur maximale de B le terme $F_{\alpha\beta}$ tend vers une valeur constante proche de 0,45 qui augmente légèrement avec A.

II. - MONTAGE PAR TRANSMISSION

Les montages de diffraction des rayons x par transmission sont favorables, surtout dans le domaine des faibles θ , à la mesure de l'intensité diffractée par les substances peu absorbantes.

Le volume irradié, l'intensité diffractée et son atténuation par la matière varient avec l'épaisseur de l'échantillon ; il existe une épaisseur optimale pour laquelle l'intensité observée est maximale. Suivant le montage utilisé, cette épaisseur optimale est constante ou dépend peu du domaine angulaire. Quelque soit l'épaisseur de l'échantillon on peut calculer le terme correctif qui permet de déterminer l'intensité.

Nous allons comparer les résultats concernant deux montages par transmission utilisant des échantillons plans. L'intérêt, dans notre cas de l'emploi d'un échantillon mobile par rapport à celui d'un échantillon fixe justifie la technique expérimentale utilisée. Les calculs sont faits en considérant que le faisceau incident a une section constante, ce qui revient à négliger la faible convergence du faisceau incident au niveau de l'échantillon.

II-1 - Echantillon fixe

Le faisceau de rayons X de section S, arrive normalement sur la surface de l'échantillon plan d'épaisseur h (figure A 3.6.). L'intensité diffractée est reçue dans la fente d'un compteur qui tourne d'un

angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. Si i est l'intensité incidente par unité de volume, l'intensité $dI(2\theta)$ diffractée dans la direction 2θ par une tranche dx de matière située à la profondeur x , s'écrit : $dI(2\theta) = S.i. \exp\left(-\mu\rho \frac{h-x}{\cos 2\theta}\right)$

$$dI(2\theta) = S.i. \exp\left(-\mu\rho x \left(1 - \frac{1}{\cos 2\theta}\right) - \frac{1}{\cos 2\theta}\right)$$

$$I(2\theta) = dI(2\theta) = S.i. \left(\exp\left(-\mu\rho \frac{h}{\cos 2\theta}\right) - \exp\left(-\mu\rho h\right) \frac{\cos 2\theta}{1 - \cos 2\theta} \frac{1}{\mu\rho} \right)$$

En posant $z_0 = \frac{1 - \cos 2\theta}{\cos 2\theta}$, on trouve l'expression donnée par

$$\text{GRINGRICH (1943)} \quad I(2\theta) = \frac{S.i}{\mu\rho z_0} \left(\exp(\mu\rho h.z_0) - 1 \right) \exp(-\mu\rho h / \cos 2\theta)$$

L'intensité $I(0)$ transmise dans la direction du faisceau incident est donnée

$$\text{par : } I(0) = \int_0^h dI(0) = \int_0^h S.i. \exp(-\mu\rho h) dx = S.i.h. \exp(-\mu\rho h)$$

Nous allons expliciter le rapport $C(2\theta)$ entre cette intensité constante $I(0)$ et l'intensité $I(2\theta)$:

$$C(2\theta) = I(0)/I(2\theta) = \mu\rho.z_0.h / (1 - \exp(-\mu\rho h.z_0))$$

L'intensité réellement diffusée par l'échantillon sera à une constante multiplicative près, égale au produit de l'intensité mesurée expérimentalement dans la direction 2θ par $C(2\theta)$:

$$I_{\text{corr}} = C(2\theta) \cdot I_{\text{obs}} = I(0) / I(2\theta) \cdot I_{\text{obs}}(2\theta)$$

Le volume irradié $V = S \cdot h$, donc l'intensité diffractée croissent avec l'épaisseur de l'échantillon, de même que $C(2\theta)$, c'est-à-dire que I_{obs} est de moins en moins bien transmise. L'épaisseur optimale est celle qui correspond au maximum d'intensité mesurée. Les calculs montrent que l'épaisseur optimale est telle que $h_0 = 1/\mu \rho$ (TAYLOR (1944)).

Les épaisseurs optimales sont respectivement de 22 et 3 mm dans le cas du toluène pour les rayonnements M_o et $Cu K_\alpha$. La figure (A 3.7) donne la variation de $C(2\theta)$ pour $\mu \rho h_0 = 1$ et $\mu \rho h = 0,16$ ($h = 3$ mm pour $M_o K_\alpha$), en tenant compte de l'absorption par deux places de beryllium d'épaisseur 0,2 mm faisant office de fenêtres dans la cellule porte-échantillon.

Avec le rayonnement $M_o K_\alpha$, le produit $\mu \rho$ étant très faible, les mesures faites sur un échantillon ayant l'épaisseur optimale nécessitent l'emploi d'une fente réceptrice très large pour recueillir toute l'intensité diffractée par le volume irradié. De plus dans ce cas, la diffusion multiple qui varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon devient très importante. Avec un échantillon plus mince, on évite ces inconvénients, le rapport $C(2\theta)$ est beaucoup plus faible, la transmission est donc meilleure mais le volume irradié étant divisé par le rapport des épaisseurs, l'intensité est plus faible. Dans tous les cas, à partir de $\theta = 35^\circ$, la valeur très grande de $C(2\theta)$ devient gênante pour la détermination précise de l'intensité. La géométrie du montage limite les mesures à $\theta = 45^\circ$.

II - 2 Echantillon mobile

L'échantillon tourne d'un angle θ par rapport au faisceau incident de section S. L'intensité est reçue par le compteur qui tourne d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Soit h l'épaisseur de l'échantillon. Si i est l'intensité incidente par unité de volume, l'intensité $dI(2\theta)$ diffractée dans la direction 2θ par une tranche dx de matière située à la profondeur x (figure A 3.8) s'écrit :

$$dI(2\theta) = S \cdot i / \cos \theta \cdot \exp(-\mu \rho x / \cos \theta) \cdot \exp(-\mu \rho (h-x) / \cos \theta) \cdot dx$$

$$dI(2\theta) = S \cdot i / \cos \theta \cdot \exp(-\mu \rho h / \cos \theta) \cdot dx$$

$$I(2\theta) = \int_0^R dI(2\theta) = S \cdot i / \cos \theta \cdot \exp(-\mu \rho h / \cos \theta)$$

L'intensité transmise dans la direction du faisceau incident

quand $\theta = 0$ est :

$$I(0) = \int_0^h dI(0) = \int_0^h S \cdot i \cdot \exp(-\mu \rho h) \cdot dx = S \cdot i \cdot \exp(-\mu \rho h)$$

Le terme $C(2\theta) = I(0) / I(2\theta) = \cos \theta / \exp(-\mu \rho (1 - 1/\cos \theta) h)$ donne la correction qu'il faut appliquer à l'intensité mesurée pour obtenir à une constante près l'intensité diffractée.

En tenant compte de l'absorption par les fenêtres de beryllium, on a :

$$C(2\theta) = \cos \theta / \exp(-\sum \mu_i \rho_i h_i (1 - 1/\cos \theta))$$

où $\sum \mu_i \rho_i h_i = (\mu \rho h) \text{ échantillon} + (\mu \rho h) \text{ fenêtres}$

Le calcul de l'épaisseur optimale peut se faire à partir de l'expression de $I(2\theta)$. L'épaisseur optimale correspond au maximum de $I(2\theta)$; il faut donc que $dI(2\theta)/dh = 0$. On trouve $\mu\rho h_0 = \cos\theta$. On constate que h_0 est variable dans tout le domaine angulaire. On choisit en fait une épaisseur optimale telle que l'intensité soit maximale dans le domaine des angles faibles.

Nous avons porté sur la figure (A 3.9), la variation du coefficient $C(2\theta)$ calculé dans le cas du toluène irradié par le rayonnement $M_0 K_\alpha$ avec $\mu\rho h = 1$ ($h = 22$ mm) et $\mu\rho h = 0,16$ ($h = 3$ mm) en tenant compte de l'absorption par les fenêtres de beryllium. On constate que les courbes $C(2\theta)$ correspondant à ces deux valeurs de $\mu\rho h$ sont situées de part et d'autre de la droite $C(2\theta) = 1$.

Pour une épaisseur donnée, le volume irradié $V = h.S/\cos\theta$ augmente quand on passe de 0 à 90° . Si l'épaisseur est supérieure à la valeur optimale $h_0 = \cos\theta / \mu\rho$, c'est l'absorption qui est plus importante que les variations de volume, l'intensité doit être corrigée par un facteur supérieur à 1. Au contraire si $h < h_0$; les variations d'intensité dues au volume diffusant sont plus faibles que celles dues à l'absorption par l'échantillon et l'intensité doit être corrigée par un facteur inférieur à 1.

Le montage à échantillon mobile présente l'avantage d'avoir un domaine angulaire étendu avec des corrections d'absorption simples.

L'utilisation d'échantillons d'épaisseur inférieure à $h_0 = 1/\mu \rho$ est favorable pour obtenir une intensité maximale aux grandes valeurs de θ . Les pertes d'intensité dues à l'emploi d'échantillons minces sont donc moins importantes que dans le cas où l'échantillon est d'épaisseur optimale et maintenu fixe.

Nous avons donc adopté un montage à échantillon mobile pour l'étude du toluène liquide, vitreux et amorphe. Les épaisseurs des échantillons ont été choisies pour respecter au mieux les conditions optimales de mesures suivant le domaine angulaire, sauf quand elles nous ont été imposées par la nature particulière de l'échantillon (dépôt amorphe).

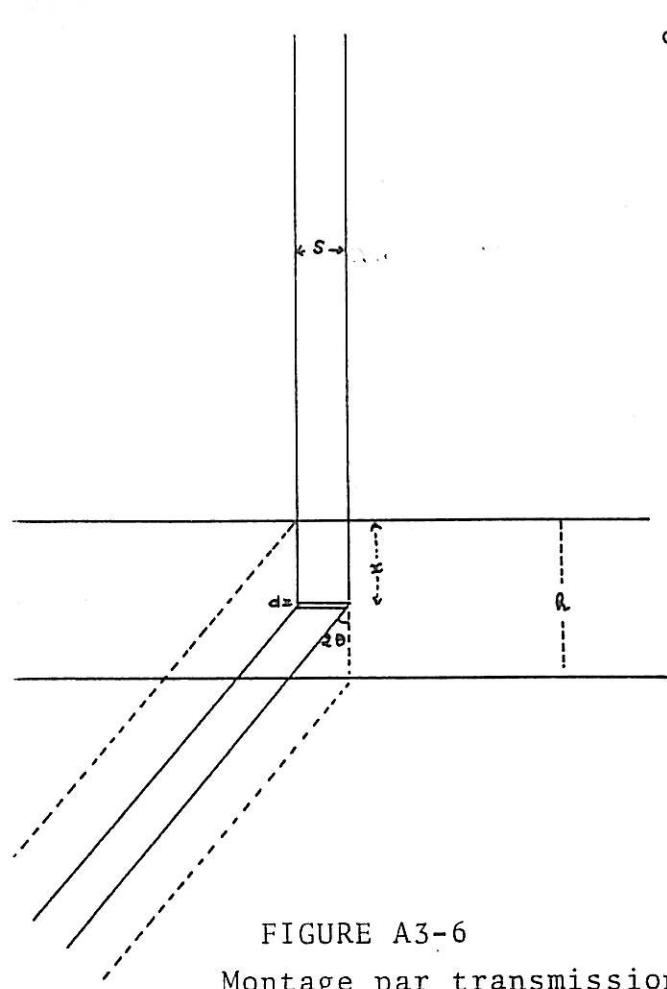


FIGURE A3-6
Montage par transmission avec échantillon fixe

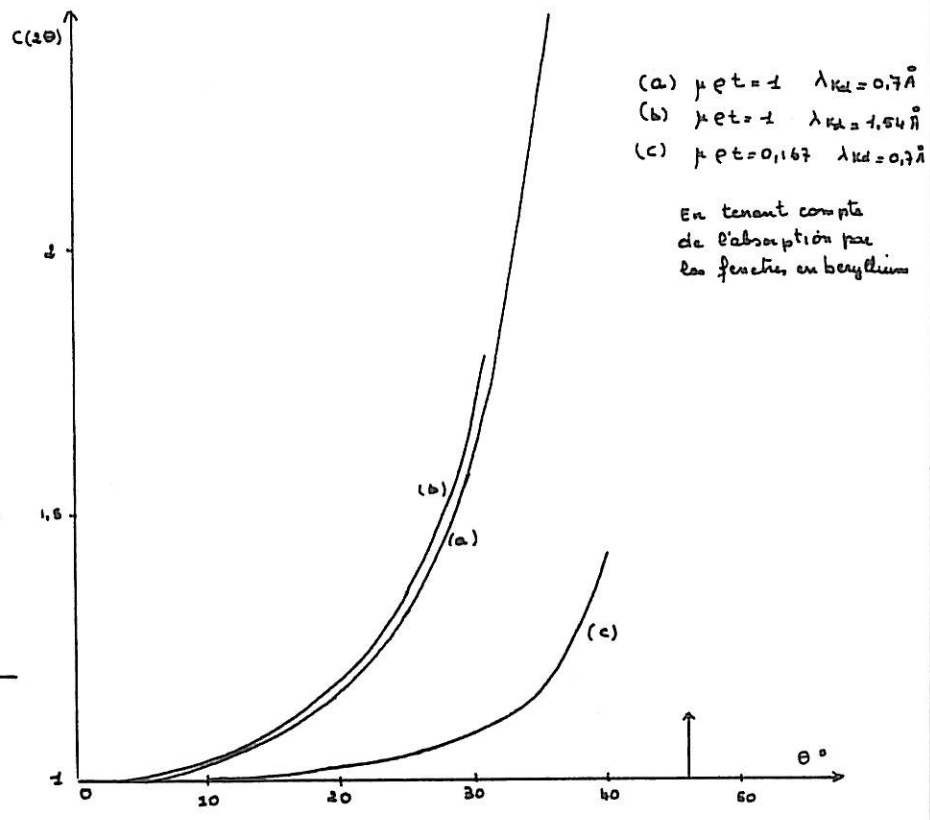


FIGURE A3-7
Terme correctif $C(2\theta)$

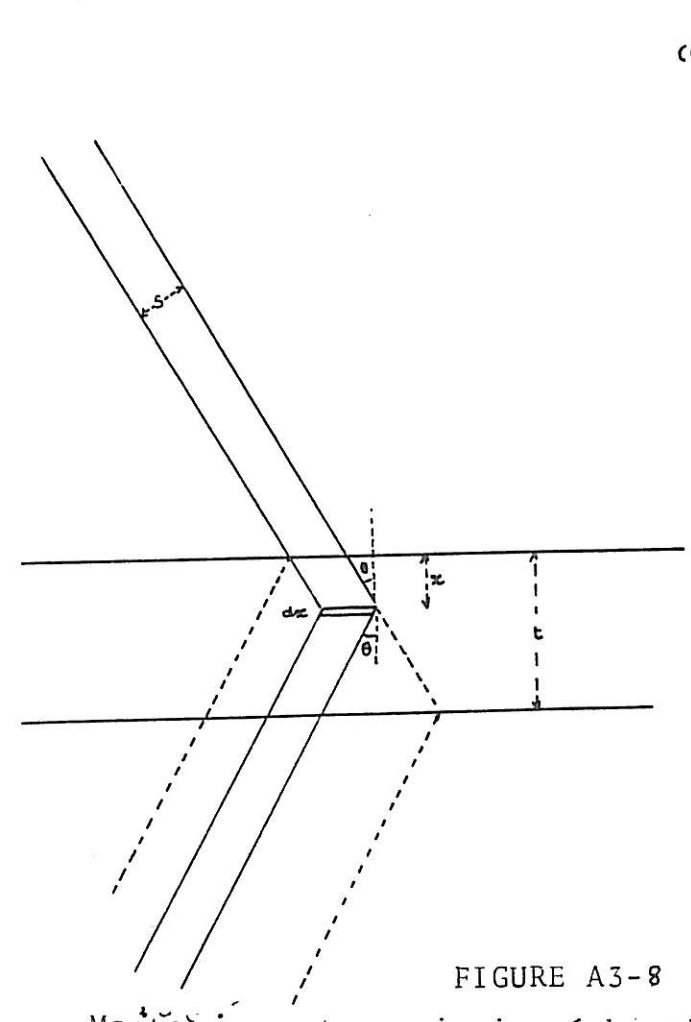


FIGURE A3-8
Montage par transmission échantillon mobile

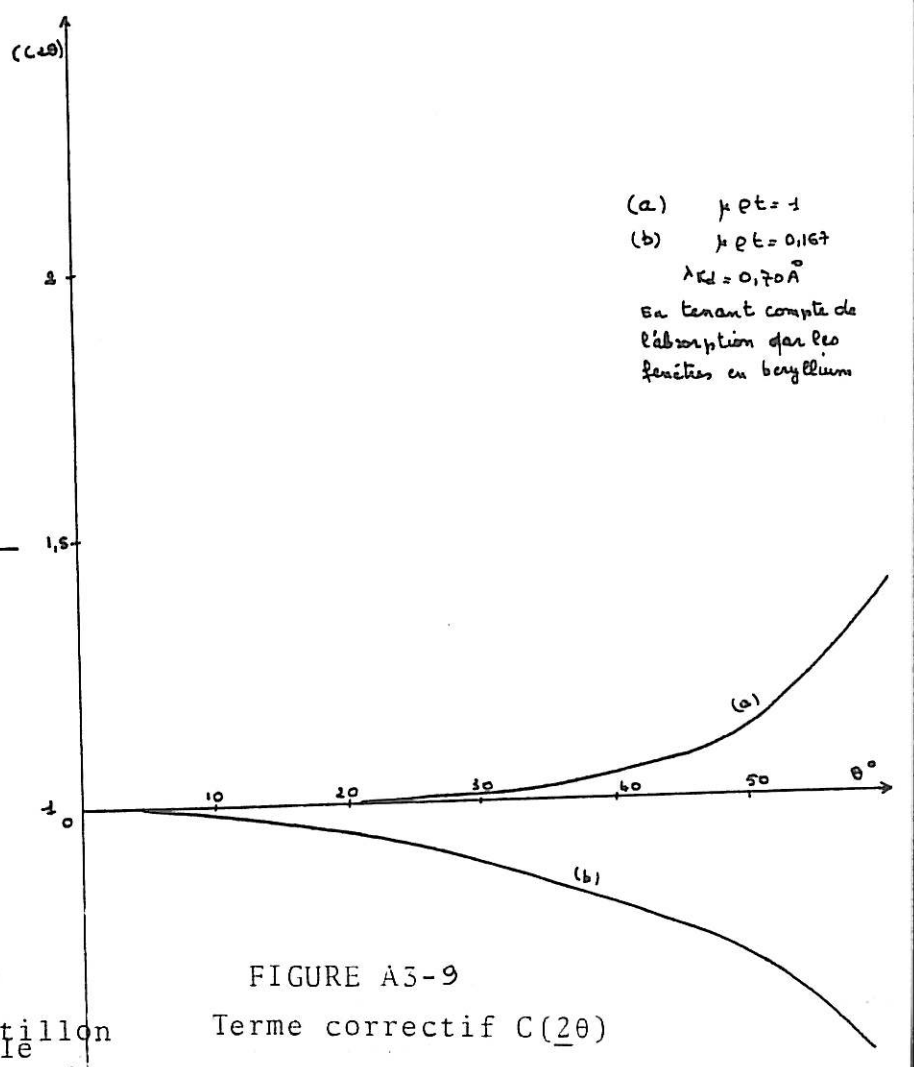


FIGURE A3-9
Terme correctif $C(2\theta)$

CORRECTIONS DE DIFFUSION MULTIPLE

Chaque élément de matière d'un volume irradié par un faisceau de rayons X émet un rayonnement diffusé dans toutes les directions. Un compteur placé dans la direction 2θ par rapport au faisceau incident recueille uniquement le rayonnement diffracté dans cette direction, mais tous les rayonnements diffusés dans les autres directions, mais tous les rayonnements diffractés dans les autres directions sont susceptibles d'irradier à nouveau d'autres éléments de volume qui à leur tour rediffractent les rayons X dans toutes les directions et en particulier dans la direction du compteur. En définitive celui-ci reçoit non seulement l'intensité primaire diffractée par le premier élément de volume mais aussi les intensités de diffusion multiple. L'intensité de simple diffusion est en principe prépondérante mais si le trajet à l'intérieur de l'échantillon est grand, et que l'absorption est faible, on ne peut pas négliger la diffusion multiple.

Nous nous intéresserons uniquement à la double diffraction des rayons X en négligeant les réflexions d'ordre supérieur.

Différents auteurs se sont depuis quelques années appliqués à déterminer l'intensité de double diffusion dans les échantillons liquides et amorphes. WARREN et MOZZI (1966) ont calculé le rapport de I_2 / I_1 des intensités de double et de simple diffusion dans un montage diffractométrique par réflexion, sans monochromateur. STRONG et KAPLOW (1967)

ont utilisé la méthode de Monte-Carlo pour étudier l'influence sur le rapport I_2/I_1 des conditions expérimentales (épaisseur de l'échantillon, longueur d'onde du rayonnement, utilisation d'un monochromateur, largeur des fentes limitant les faisceaux incidents et réfléchis) MALET, CABOS, ESCANDE ET DEBORD (1973), ont utilisé des méthodes numériques d'intégration pour calculer la diffusion secondaire dans des montages diffractométriques par transmission et réflexion avec monochromateur.

WIGNALL, JARUS, MUNSIL et PINGS (1974) utilisent une méthode consistant à diviser le volume diffusant en volumes élémentaires et à poursuivre l'intégration sur ordinateur : le volume diffusant est divisé en N volumes élémentaires, N variant de telle sorte que le volume élémentaire reste constant pour chaque valeur discrète de 2θ . L'intérêt de la méthode est l'adaptation possible à toute forme d'échantillons, avantage limité par le coût prohibitif des calculs. Les auteurs montrent aussi que l'intensité de double diffusion dans un échantillon cylindrique était plus faible que dans un échantillon plan, dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous exposerons ici la méthode la plus classique qui nous a paru la plus simple à utiliser (WARREN et MOZZI (1966)) et nous donnerons les valeurs des rapports I_2 / I_1 calculés dans nos conditions expérimentales.

A - MONTAGE PAR REFLEXION

Soit un faisceau incident de section A_0 , d'intensité I_0 , pénétrant en O sous un angle θ dans un échantillon plan d'épaisseur infinie (figure A 4.1).

Soit dv_1 l'élément de volume situé autour du point A sur le trajet du faisceau incident à la distance $OA = s$ de la surface. Le volume dv_1 diffuse l'intensité incidente I_0 dans toutes les directions : dans une direction faisant un angle $2\theta_1$ avec le faisceau incident, l'intensité ΔI_r au point B situé à la distance r de A s'exprime par la relation :

$$\Delta I_r = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^2} n J(2\theta_1) \Delta V_1$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume

$J(2\theta_1)$ est l'intensité primaire, en unités électroniques par molécule, pour la diffraction dans la direction $2\theta_1$.

e , m , c sont respectivement la charge et la masse de l'électron et la vitesse de la lumière.

$$\Delta V_1 = A_0 \cdot \Delta s$$

Le volume ΔV_2 entourant le point B va rediffuser l'intensité ΔI_r dans toutes les directions et en particulier dans la direction BO' faisant l'angle θ avec la surface de l'échantillon et l'angle $2\theta_2$ avec la direction AB . L'intensité ΔI_2 à la distance R de l'échantillon dans cette direction par :

$$\Delta I_2 = \Delta I_r \frac{e^4}{m^2 c^2} \times \frac{1}{R^2} n J(2\theta_2) \Delta V_2$$

Soit H la projection du point B sur le plan AXY parallèle à la surface de l'échantillon, les directions AX et AY étant respectivement parallèles et perpendiculaires à OO'. Soient ϵ l'angle entre AB et AH, et ϕ l'angle entre AH et AX. Le volume ΔV_2 peut s'écrire :

$$\Delta V_2 = r^2 \cos \epsilon d\epsilon d\phi dr \quad \text{et}$$

$$\Delta I_2 = I_0 A_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^2} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} J(2\theta_1) J(2\theta_2) \cos \epsilon d\epsilon d\phi ds dr$$

- si $\epsilon > 0$: le trajet OABO' des rayons X dans l'échantillon est égal à

$$2s + r \left(1 - \frac{\sin \epsilon}{\sin \phi} \right)$$

$$r \text{ varie de } 0 \text{ à } r_1 = \frac{s \cdot \sin \theta}{\sin \epsilon}; s \text{ varie de } 0 \text{ à l'infini}$$

En tenant compte de l'absorption des rayons X dans l'échantillon, les intégrales sur s et r sont évaluées facilement :

$$\int_{s=0}^{\infty} \int_{r=0}^{r_1} \exp - \mu \left(2s + r \left(1 - \frac{\sin \epsilon}{\sin \theta} \right) \right) dr ds = \frac{\sin \theta}{2 \mu^2 (\sin \theta + \sin \epsilon)}$$

- si $\epsilon < 0$, s et r varient de 0 à l'infini. On trouve le même résultat pour l'intégration à condition de remplacer $\sin \epsilon$ par $|\sin \epsilon|$

Le facteur de polarisation pour un rayonnement primaire non polarisé diffracté d'abord dans la direction $2\theta_1$, puis dans la direction $2\theta_2$ pour ressortir de l'échantillon dans la direction 2θ est donnée par :

$$PF = (\cos^2 2\theta_1 + \cos^2 2\theta_2 + (\cos 2\theta_1 - \cos 2\theta_2 - \cos 2\theta)^2)^{1/2}$$

$\cos 2\theta_1$ et $\cos 2\theta_2$ peuvent s'exprimer en fonction de θ , ϕ , ϵ par les relations dans les triangles sphériques.

$$\cos 2\theta_1 = \cos \theta \cdot \cos \phi \cdot \cos \epsilon - \sin \theta \cdot \sin \epsilon = P_1$$

$$\cos 2\theta_2 = \cos \theta \cdot \cos \phi \cdot \cos \epsilon + \sin \theta \cdot \sin \epsilon = P_2$$

I_2 peut se mettre sous la forme, si $I_0 A_0 = P_0$

$$I_2 = P_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^2} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} \frac{\sin \theta}{2 \mu^2} \int_{\phi = -\pi}^{\pi} \int_{\epsilon = -\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{J(P_1) \cdot J(P_2) \cdot PF \cdot \cos \epsilon d\epsilon d\phi}{(\sin \theta + |\sin \epsilon|)}$$

En considérant les limites et les symétries des angles ϵ et ϕ :

$$I_2 = P_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^2} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} \frac{\sin \theta}{2 \mu^2} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{J(P_1) J(P_2) + J(-P_1) J(-P_2)}{(\sin \theta + |\sin \epsilon|)} \cos \epsilon d\epsilon d\phi$$

On peut remplacer le terme n/μ par $N/\sum_{i=1}^m \mu_i A_i$ où N est le nombre d'Avogadro, A_i et μ_i les poids atomiques et les coefficients d'absorption massique des atomes de la molécule.

Si le rayonnement incident n'est pas polarisé, l'intensité I_1 de simple diffusion dans la direction 2θ , à la distance R de l'échantillon

s'exprime par :

$$I_1 = P_0 \frac{e^4}{m^2 c^2} \frac{1}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) I(2\theta) \frac{n}{2\mu}$$

et le rapport I_2/I_1 entre les intensités de diffusion primaire et secondaire :

$$I_2/I_1 = \frac{e^4}{m^2 c^2} \frac{8 N \sin \theta}{(1 + \cos^2 2\theta) J(2\theta)} \frac{\int_0^{\pi/2} \sum_{i=1}^m A_i \mu_i}{\int_0^{\pi/2} \frac{J(P_1) J(P_2) + J(-P_1) J(-P_2)}{(\sin \theta + |\sin \epsilon|)} PF \cdot \cos \epsilon \, d\epsilon \, d\phi}$$

Pour évaluer ce rapport, WARREN introduit une approximation valable pour les échantillons amorphes ou liquides, qui consiste à remplacer l'intensité primaire de diffraction pour une molécule, par la diffusion indépendante des atomes de cette molécule : $J(p) = \sum_{i=1}^m f_i^2$ (ou $\sum_{i=1}^m f_i^2 + I_{\text{compton}}$, si l'intensité de diffusion Compton n'a pas été éliminée des mesures expérimentales). Il s'exprime de plus la variation $J(p)$ par une expression analytique :

$$J(p) = B \left(q + \frac{1 - q}{1 + b \sin^2 \theta} \right) \quad \text{où} \quad B = \sum_{i=1}^m Z_i^2$$

Les valeurs numériques moyennes q et b caractéristiques de l'échantillon étant déterminées par ajustement de l'expression analytique sur la variation de $\sum_{i=1}^m f_i^2$

WARREN a calculé pour un certain nombre de valeurs 2θ , q , b , l'expression $Q(2\theta, q, b)$ telle que :

$$I_2/I_1 = \frac{B^2 \cdot Q(2\theta, q, b)}{J(2\theta) \cdot \sum_{i=1}^m A_i \mu_i}$$

La variation du rapport I_2/I_1 en fonction de 2θ se fait pour un échantillon donné, en utilisant les valeurs interpolées de la fonction $Q(2\theta, q, b)$ correspondant aux quantités q et b déterminées.

Si l'échantillon est peu absorbant $\sum_{i=1}^m A_i \mu_i$ est faible et le rapport I_2/I_1 peu élevé. La courbe (A 4.2) donne les variations du rapport I_2/I_1 pour le toluène, pour les rayonnements $M_o K_\alpha$ et $Cu K_\alpha$.

Nos conditions expérimentales particulières imposées par la faible absorption des rayons X par le toluène sont telles que le volume diffusant est limité par les fentes de divergence et de diffusion. Les dimensions de volume varient avec θ . Les corrections d'absorption à appliquer à l'intensité sont les mêmes sur les faisceaux primaires et secondaires mais les éléments de volume dV_2 situés à l'extérieur du volume diffusant sont responsables d'une diffusion secondaire que le compteur ne peut pas recueillir : la valeur expérimentale du rapport I_2/I_1 sera donc toujours inférieure à sa valeur théorique.

Des méthodes plus élaborées utilisant les calculs de Monte-Carlo où la variation des volumes élémentaires devraient donner dans ce cas une valeur plus précise du rapport I_2/I_1 .

B - MONTAGE PAR TRANSMISSION

Soit un échantillon d'épaisseur h limitée par deux faces parallèles irradiées en O par un faisceau incident parallèle de section A_0 , issu d'un monochromateur d'angle caractéristique θ_m .

L'intensité primaire diffusée à la distance R de l'échantillon par un élément de volume dV_1 située en A sur le faisceau incident à la distance s de la surface est (figure A4.3)

$$dI_1 = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^2} \frac{1}{R^2} PF_1 \cdot Ab_1 \cdot J(2\theta) \cdot A_0 ds.$$

où PF_1 est le facteur de polarisation $PF_1 = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$

Ab_1 est le facteur d'absorption sur le trajet s dans l'échantillon

$$Ab_1 = \exp(-\mu \rho s)$$

$$\text{L'intensité } I_1 = \int_0^{h/\cos \theta} dI_1 = I_0 S_0 \frac{e^4}{m^2 c^2} \frac{n}{R^2} PF_1 \frac{h}{\cos \theta} \exp(-\mu \rho \frac{h}{\cos \theta}) J(2\theta)$$

L'intensité de double diffusion par le volume dV_2 situé en B à la distance r de A s'exprime comme dans le cas précédent par l'expression :

$$dI_2 = I_0 A_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^2} \right)^2 \cdot \frac{n^2}{R^2} \cdot PF_2 \cdot Ab_2 \cdot J(2\theta_1) \cdot J(2\theta_2) \cos \epsilon d\epsilon d\phi ds dr$$

où $2\theta_1$, $2\theta_2$, ϵ et ϕ sont définis comme dans le paragraphe A

PF_2 , le facteur de polarisation peut s'exprimer en fonction de θ_1 , θ_2 , θ_m et θ en considérant les différentes polarisations du faisceau au cours des étapes de la diffraction.

$$PF_2 = \frac{1}{\cos^2 \theta_m} \left[\cos^2 \theta_m (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos 2\theta_1 \cdot \cos 2\theta_2 - \cos 2\theta)^2 \right. \\ \left. + \sin^2 \theta_m \left(\frac{1 + \cos^2 \theta_2}{\sin^2 \theta} (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 - 2\cos 2\theta \cdot \cos 2\theta_1 \cos 2\theta_2) \right. \right. \\ \left. \left. - \cos^2 \theta_2 \right) \right]$$

$$\text{avec } \cos 2\theta_1 = \cos \theta \sin \varepsilon + \sin \theta \cos \phi \cos \varepsilon$$

$$\cos 2\theta_2 = \cos \theta \sin \varepsilon + \sin \theta \cos \phi \cos \varepsilon$$

Le facteur Ab_2 s'exprime en fonction de h , r , ε et θ par :

$$Ab_2 = \exp \left(- \mu \rho \left(\frac{h}{\cos \theta} + r \left(1 - \frac{\sin \varepsilon}{\cos \theta} \right) \right) \right)$$

sauf pour la valeur $\varepsilon = \varepsilon_0 = \pi/2 - \theta$ où il est égal à :

$$Ab_2(\varepsilon_0) = \exp \left(- \mu \rho \frac{h}{\cos \theta} \right)$$

L'expression de I_2 étant invariante si on change ϕ en $-\phi$

et r_m étant la borne supérieure de r , on a :

$$I_2 = 2 I_0 S_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^2} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{\varepsilon=-\pi/2}^{\pi} \int_{s=0}^{\pi} \int_{r=0}^{r_m} Ab_2 dr ds PF_2 \cdot J(2\theta_1) \cdot J(2\theta_2) \cdot \cos \varepsilon d\varepsilon d\phi$$

La valeur de r_m dépend du signe de ε :

$$\text{si } \varepsilon > 0 : r_m = \frac{h - s \cdot \cos \theta}{\sin \varepsilon} ; \text{ si } \varepsilon < 0 : r_m = - \frac{s \cdot \cos \theta}{\sin \varepsilon}$$

Par intégration du terme Ab_2 sur r et s , le coefficient d'absorption devient :

si $\varepsilon \neq \varepsilon_0$

$$Ab_2(\varepsilon, \theta) = \frac{\exp(-\mu \frac{h}{\cos \theta})}{\mu^2 (\cos \theta - \sin \varepsilon)^2} \left[\mu h (\cos \theta - \sin \varepsilon) - \frac{\cos \theta}{\sin \varepsilon} \right] \left[1 - \exp(-\mu h \frac{\cos \theta - \sin \varepsilon}{\cos \theta |\sin \varepsilon|}) \right]$$

$$\text{si } \varepsilon = \varepsilon_0 : Ab_2(\varepsilon_0, \theta) = \frac{1}{2} \frac{h^2}{\cos \theta} \exp(-\mu \frac{h}{\cos \theta})$$

et le rapport I_2/I_1 peut s'écrire :

$$I_2/I_1 = \frac{2n \frac{e^4}{m^2 c^2} \cos \theta \int_{\phi=0}^{\pi} \left[\int_{-\pi/2}^{\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon} + \int_{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon}^{\pi/2} \right] F(Ab_2) + \frac{\mu^2 h^2}{2 \cos^2 \theta} \int_{\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon}^{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon} Ab_3}{\mu^2 h (1 + \cos^2 2\theta) M \cdot \cos^2 \theta \cdot J(2\theta)}$$

avec $Ab_3 = F(PF_2) \cdot J(2\theta_1) \cdot J(2\theta_2) \cdot \cos \varepsilon \, ds \, d\phi$;
 $F(Ab_2) = \mu^2 \cdot Ab_2(\varepsilon, \theta) \cdot \exp(\mu \cdot h / \cos \theta)$ et $F(PF_2) = PF_2 (1 + \cos^2 2\theta)$

Certains auteurs admettent que $J(2\theta)$ varie comme l'intensité mesurée expérimentalement, exprimée en unités électroniques, corrigée de la polarisation, de l'absorption et de l'effet Compton.

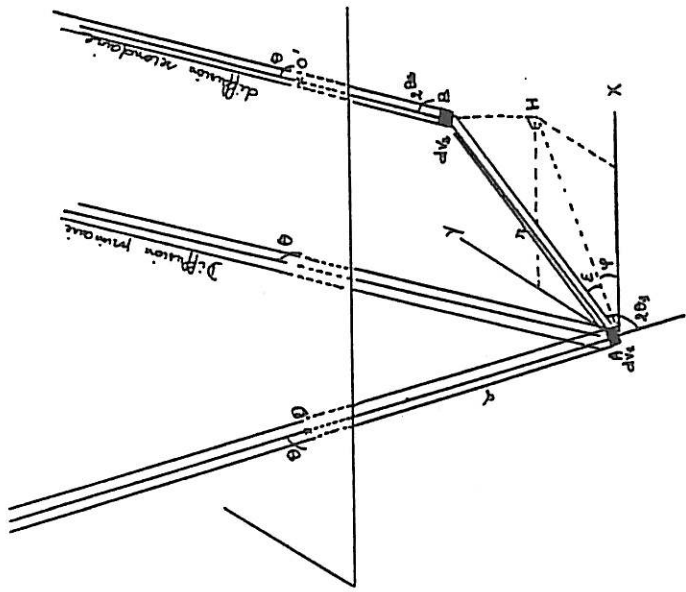


FIGURE A4-1 - Reflexion

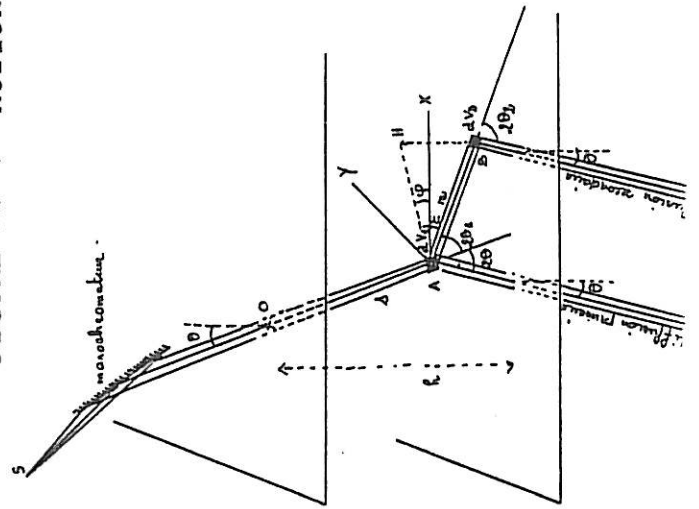
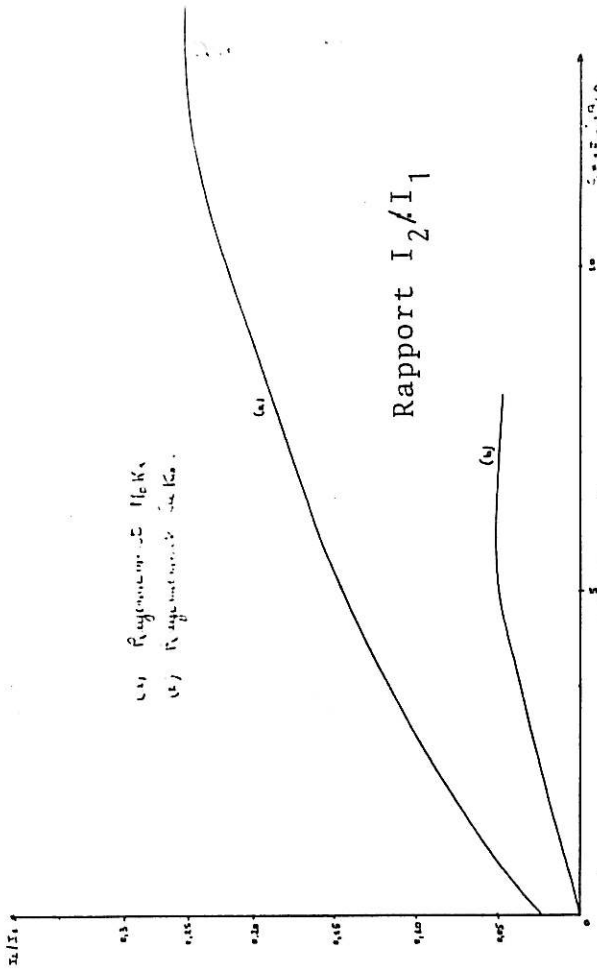


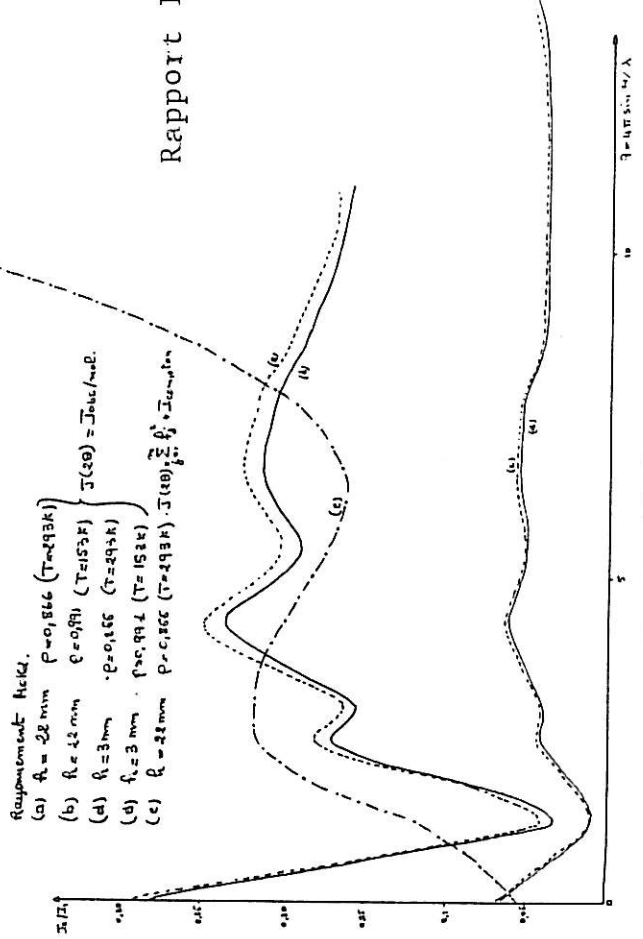
FIGURE A4-3 Transmission



Rapport I_2/I_1

(a) Rapport I_2/I_1 de K
(b) Rapport I_2/I_1 de K

FIGURE A4-2



Rapport I_2/I_1

Rapportement Keld.

- (a) $f_1 = 28 \text{ mm}$ $P = 0,1866$ ($T = 293 \text{ K}$)
- (b) $f_1 = 42 \text{ mm}$ $P = 0,1991$ ($T = 153 \text{ K}$) $J(20) = J_{0.05}/\lambda \cdot 0.8$
- (c) $f_1 = 3 \text{ mm}$ $P = 0,156$ ($T = 293 \text{ K}$)
- (d) $f_1 = 3 \text{ mm}$ $P = 0,994$ ($T = 153 \text{ K}$)
- (e) $f_1 = 22 \text{ mm}$ $P = 0,1866$ ($T = 293 \text{ K}$) $J(20) = J_{0.05}/\lambda \cdot 0.8$

FIGURE A4-4

Les courbes de la figure (A4 .4) donnent la variation du rapport I_2/I_1 pour la diffusion d'un faisceau de rayonnement M_oK_α par le toluène ; les courbes a, c, et d sont calculées en assimilant $J(2\theta)$ à la courbe expérimentale mise à l'échelle de la molécule, le nombre n étant alors égal au nombre de molécules par unité de volume : les courbes a et b sont relatives à un échantillon d'épaisseur $h = 22$ mm pour les températures respectives de 293 et 153 K, les courbes c et d sont relatives à une épaisseur de 3 mm.

La courbe f donne à titre indicatif le rapport I_2/I_1 calculé pour un échantillon de 22 mm à $T = 293$ K en assimilant $J(2\theta)$ à la fonction

$$\sum_{i=1}^m f_i^2(q) + I_{\text{Compton}}.$$

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

Annexe 1

N.V. FILIPOVICH. Zh. Teck.. Fiz, 1955, V 25, 1603.

B.E. WARREN. " X Ray. Diffraction". 1969

Annexe 2

A. BIZID, L. BOSIO, R. CORTES. et A. DEFRAIN . Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.
1977, 100,9.

R.KAPLOW, S.L. STRONG et B.L. AUERBACH. Phys.Rev, 1965, 138 A, 1336.

J. KROG.MOE. Acta Crystallogr. 1956, 9, 951.

A.H. NARTEN, M.D. DANFORD et H.A. LEVY, 1966, ORNL 3997

N. NORMAN . Acta crystallogr. 1957, 10, 370.

Annexe 3

N.S. GRINGRICH. Rev. of Mod Phys. 1943, Vol 15,90

M.E. MILBERG. J. appl. Phys. 1958, 29, 64

A. TAYLOR. Phil. Mag. , 1944, 7, 632.

Annexe 4

G. MALET, C. CABOS, A. ESCANDE et P. DELORD. J. Appl. Crysta. 1973, 6, 139

S.L. STRONG. ET R. KAPLOW Acta Cryst. 1967, 23, 38

B.E. WARREN et R.L. MOZZI. Acta Cryst., 1966, 21, 456

G.D. WIGNALL, J.A. J. JARVIS, W.E.MUNSILL et C.J.PINGS. J.Appl.Cryst,
1974, 7, 366