



**HAL**  
open science

**Etude thermodynamique et structurale du film pur de tétrachlorure de carbone et des films mixtes (krypton-tétrachlorure de carbone) et (méthane-tétrachlorure de carbone) physisorbés sur graphite**

Mustapha Abdelmoula

► **To cite this version:**

Mustapha Abdelmoula. Etude thermodynamique et structurale du film pur de tétrachlorure de carbone et des films mixtes (krypton-tétrachlorure de carbone) et (méthane-tétrachlorure de carbone) physisorbés sur graphite. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1991. Français. NNT: 1991NAN10022 . tel-01754395

**HAL Id: tel-01754395**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754395>**

Submitted on 30 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de NANCY I  
U.F.R. : S.T.M.P  
G.F.D. : Sciences et génie des matériaux

# THESE

Présentée pour l'obtention du grade de :

**Docteur de l'Université de Nancy I**

Spécialité : "Sciences et génie des matériaux"

par

**Mustapha ABDELMOULA**



-----

**Etude thermodynamique et structurale du film pur de tétrachlorure de carbone et des films mixtes (krypton-tétrachlorure de carbone) et (méthane-tétrachlorure de carbone) physisorbés sur graphite.**

-----

Soutenue publiquement le 3 Juin 1991 devant la commission d'examen :

M.	X. DUVAL	Président
M.	J.P. COULOMB	Rapporteur
M.	L. TURBAN	Rapporteur
M.	B. CROSET	Examineurs
Mme.	N. DUPONT-PAVLOVSKY	
M.	Y. LARHER	
M.	B. MUTAFTSCHIEV	

*A mes parents*

*A Isabelle et Othmane*

*A mes frères et soeurs*

## Avant Propos

Ce travail a été effectué au Laboratoire Maurice Letort du Centre National de la Recherche Scientifique à Villers Lès Nancy. Son Directeur, Monsieur B. MUTAFTSCHIEV, Directeur de Recherche au CNRS, a bien voulu m'y accueillir et a mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu siéger à mon jury.

Madame N. DUPONT, chargée de Recherche au CNRS, a initié et dirigé ce travail auquel elle n'a cessé de manifester un grand intérêt depuis les premières expériences jusqu'à la rédaction de ce mémoire. Me prodiguant aide, conseils et encouragements elle a constamment fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard. Je la prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je la remercie vivement de la confiance qu'elle m'a témoignée en me proposant ce sujet de thèse.

Les expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées au Laboratoire du Groupe de Physique des Solides de l'Université de Paris VII avec la collaboration de Messieurs T. CEVA et B. CROSET. Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur B. CROSET, Chargé de Recherche au CNRS, pour sa collaboration très active et très efficace. Le programme informatique qu'il a élaboré a été déterminant pour le traitement et l'exploitation des résultats structuraux. Les discussions fructueuses que nous avons eues lors de ses nombreuses visites au Laboratoire ont largement contribué à la genèse de ce travail. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ma profonde reconnaissance. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Monsieur le Professeur X. DUVAL a manifesté un intérêt bienveillant pour ce travail. Je lui en suis très reconnaissant. Je le remercie pour ses conseils et pour les discussions toujours fructueuses que nous avons eues ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur L. TURBAN et Monsieur J.P. COULOMB, chargé de Recherche au CNRS d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que de faire partie de mon jury de thèse. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J.P. COULOMB pour sa précieuse collaboration et l'aide qu'il m'a apportée lors des expériences de diffraction de neutrons. Je suis très reconnaissant à Monsieur Y. LARHER ingénieur au C.E.N. de Saclay pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur J. MENAUCOURT pour son amicale contribution à l'expérience de volumétrie réalisée sur son appareil d'adsorption.

Mes remerciements vont également aux membres de l'équipe de physisorption du groupe de Physique des Solides de l'Université de Paris VI. Je tiens à remercier particulièrement Messieurs T. CEVA, M. GOLDMAN et Monsieur le Professeur C. MARTI pour leur sympathique accueil ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours des expériences de diffraction de rayons X.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs M. ALNOT, J. LAMBERT, F. VERGNES et J.P. MIHE pour leur disponibilité dans l'assistance technique ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je ne saurais oublier de remercier Melle C. LAUNOIS qui a assuré la frappe de ce mémoire avec beaucoup de patience et de gentillesse ainsi que Madame M.R. TEMPERE pour son aide précieuse.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du Laboratoire dont la sympathie m'a été une aide permanente

# PLAN

<b>INTRODUCTION</b>	5
<b>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	13
<b>CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES DES ADSORBATS</b>	45
<b>CHAPITRE III : ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE : ETUDE PAR VOLUMETRIE D'ADSORPTION</b>	63
<b>CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE DU FILM DE TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE</b>	87
<b>CHAPITRE V : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DU FILM MIXTE KRYPTON-TETRACHLORURE DE CARBONE</b>	121
<b>CHAPITRE VI : ETUDE DU FILM MIXTE METHANE-TETRACHLORURE DE CARBONE</b>	161
<b>CONCLUSION</b>	205

## **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION

La caractérisation des films formés par adsorption simultanée ou consécutive de deux gaz sur une même surface solide uniforme connaît actuellement un grand développement [1-12]. Les objectifs d'une telle étude sont la compréhension des mécanismes d'organisation de la couche mixte et la transposition à deux dimensions (2D) des diagrammes de phases de solutions ou d'alliages tridimensionnels (3D). Parmi les nombreux films mixtes possibles, un cas particulier correspond à l'association sur la surface de deux adsorbats dont les propriétés de condensation et de mouillage respectives sont très différentes. Plusieurs systèmes de ce type ont été étudiés au laboratoire : il s'agit des couples krypton-hexafluorure de soufre [6], xénon - hexafluorure de soufre [11], et krypton-cyclohexane [9-10] adsorbés sur graphite. Dans les trois exemples cités, le rapport des pressions de vapeur saturante des deux constituants de la couche mixte varie entre 3 (Kr-SF<sub>6</sub>) et 15 ordres de grandeur (Kr-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). D'autre part, le gaz le plus condensable (SF<sub>6</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) ne forme qu'une couche monomoléculaire sur le graphite avant sa condensation tridimensionnelle à la température d'étude de la couche mixte. Par contre, krypton et xénon sont de bons mouillants du graphite [13-14].

La différence des propriétés de condensation des deux adsorbats de la couche dicte son protocole de formation : le gaz le plus condensable est pré-adsorbé à température relativement élevée. L'ensemble est ensuite refroidi et l'adsorption du second gaz effectuée à une température telle que la pression partielle du premier soit négligeable dans la phase gazeuse. La caractérisation thermodynamique et structurale de la couche est effectuée en comparant les propriétés respectives des deux adsorbats associés à celles de leurs films purs sur le même substrat. Il s'agit de déterminer si le premier constituant adsorbé fait écran à l'adsorption du second, si l'un chasse l'autre, ou de mettre en évidence une éventuelle miscibilité des deux adsorbats.

Dans les trois cas précités, le gaz pré-adsorbé est plus ou moins partiellement déplacé par adsorption du second gaz et forme alors des cristallites 3D. Les systèmes diffèrent entre eux par la miscibilité plus ou moins grande des deux adsorbats associés. Cette miscibilité n'a pu être mise en évidence directement, par une structure spécifique de la solution par exemple, dans aucun des systèmes étudiés jusqu'à présent. Par contre l'adsorption de xénon sur une surface partiellement recouverte d'hexafluorure de soufre, ou de krypton sur une surface partiellement recouverte de cyclohexane se produit préférentiellement sur la partie nue de la surface. La différence de propriétés entre les

films de krypton et de xénon ainsi formés et ceux que l'on obtiendrait sur une surface de graphite nue est une indication de la miscibilité d'hexafluorure de soufre dans le xénon ou de cyclohexane dans le krypton [10-11].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de cette étude, dont il constitue une nouvelle étape. Le choix du film Kr-CCl<sub>4</sub> a été effectué afin de cerner l'influence de la forme des molécules associées dans la couche mixte sur son organisation, en comparant les résultats obtenus pour ce système et pour le couple Kr-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. En effet, les propriétés de condensation de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> et CCl<sub>4</sub> sont voisines. Par contre, on pouvait s'attendre que la forme globulaire de la molécule de CCl<sub>4</sub>, très différente de celle de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, amène des modifications dans l'organisation du film.

La différence essentielle entre les couples Kr-CCl<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub> est une différence de mobilité, le méthane adsorbé étant plus mobile que le krypton à la température d'étude de la couche mixte. Un avantage pratique au choix de CCl<sub>4</sub> est sa section efficace de diffusion importante, à la fois vis à vis des rayons X et des neutrons, qui donne lieu à un signal exploitable de la phase adsorbée. Nous avons pu effectuer la caractérisation structurale du film Kr-CCl<sub>4</sub> par diffraction de rayons X, bien adaptée à l'étude du krypton, et celle du film CH<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub>, par diffraction neutronique, cette dernière technique permettant une bonne caractérisation du méthane sous sa forme deutérée.

Un préalable à l'étude des films mixtes Kr-CCl<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub> a été l'examen des propriétés thermodynamiques et structurales de CCl<sub>4</sub> pur adsorbé sur graphite. C'est l'objet des chapitres III et IV de ce mémoire. Dans le chapitre I et II, nous avons décrit les techniques expérimentales et les propriétés tridimensionnelles des adsorbats utilisés. Les propriétés du film mixte Kr-CCl<sub>4</sub> sont présentées dans le chapitre V, et celles du film CH<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub> dans le chapitre VI.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. Nielsen, H. Als. Nielsen, J. Bohr and J.P. Mc Tague  
Phys. Rev. Lett., 47 (1981), 582
- [2] J. Regnier, C. Bockel and N. Dupont-Pavlovsky  
Surf. Sci. Lett., 112 (1981), L770
- [3] M.P. Allen, C.B. Hovenden, R.P. Humes, S.K. Methar, R.K. Thomas and  
M.A. White  
Faraday Disc. Chem. Soc., 80 (1985), 171
- [4] S.K. Satija, M. Sutton, R.J. Birgeneau, H. Hong, L. Passel and J.P. Wicksted  
Phys. Rev. B35, (1987), 2064
- [5] T. Ceva, M. Goldman and C. Marti  
J. Phys. 47, (1986), 1527
- [6] M. Bouchdoug, J. Menaucourt et A. Thomy  
J. Phys. 47, (1986) 1797
- [7] C. Marti, A. Thomy, B. Croset, C. De Beauvais  
Société Française de Physique, Journées de la Matière Condensée, Toulouse 1988
- [8] C. Marti, C. De Beauvais, T. Ceva, B. Croset and M. Goldman  
Phys. Stat. Sol (b) 152 (1989), 463
- [9] A. Razafitianamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky et A. Thomy  
J. Phys. 51, (1990), 91
- [10] A. Razafitianamaharavo, P. Convert, J.P. Coulomb, B. Croset et N. Dupont-  
Pavlovsky  
J. Phys. 51, (1990), 1961
- [11] J. Menaucourt et C. Bockel  
J. Phys. 51, (1990), 1987

[12] F. Hommeril and B. Mutaftschiev

Phys. Rev. **B 40**, (1989), 296

[13] A. Thomy et X. Duval

J. Chim. Phys., **67** (1970), 286

[14] F. Ser

Thèse, Paris-Sud. Centre d'Orsay (1990)



**CHAPITRE I :**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## Plan du chapitre I

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>1.1 VOLUMETRIE D'ADSORPTION</b>	13
<b>1.1 1 Appareils d'adsorption utilisés</b>	13
<b>1.1 2 Etalonnage des volumes des appareils</b>	15
<b>1.1 3 Calcul de la quantité adsorbée</b>	17
<b>1.1 4 Cryogénie</b>	17
<b>1.1 5 Mesure des pressions du tétrachlorure de carbone</b>	24
<b>1.1 6 Correction d'effusion thermique</b>	24
<b>1.2 ETUDE STRUCTURALE</b>	25
<b>1.2 1 Diffraction de rayons X</b>	27
<b>1.2 2 Diffraction de neutrons</b>	31
<b>1.3 CARACTERISTIQUES DES SUBSTRATS</b>	34
<b>1.3 1 Echantillon utilisé en volumétrie : graphite exfolié</b>	36
<b>1.3 2 Echantillon utilisé lors de l'étude structurale : papyex</b>	36





## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1.1 VOLUMETRIE D'ADSORPTION

La méthode utilisée pour la détermination d'isothermes d'adsorption est la méthode classique dite statique [1]. Le gaz est introduit par incréments en contact avec l'échantillon. Dans ce cas l'isotherme est déterminée point par point. Nous avons également tracé une isotherme de film mixte en utilisant la méthode dynamique. L'introduction du gaz se fait alors à débit constant suffisamment faible pour que l'équilibre du système soit réalisé à tout instant. Le principe de cette méthode est largement décrit dans la thèse de J. Menaucourt [2].

#### 1.1.1 Appareils d'adsorption utilisés

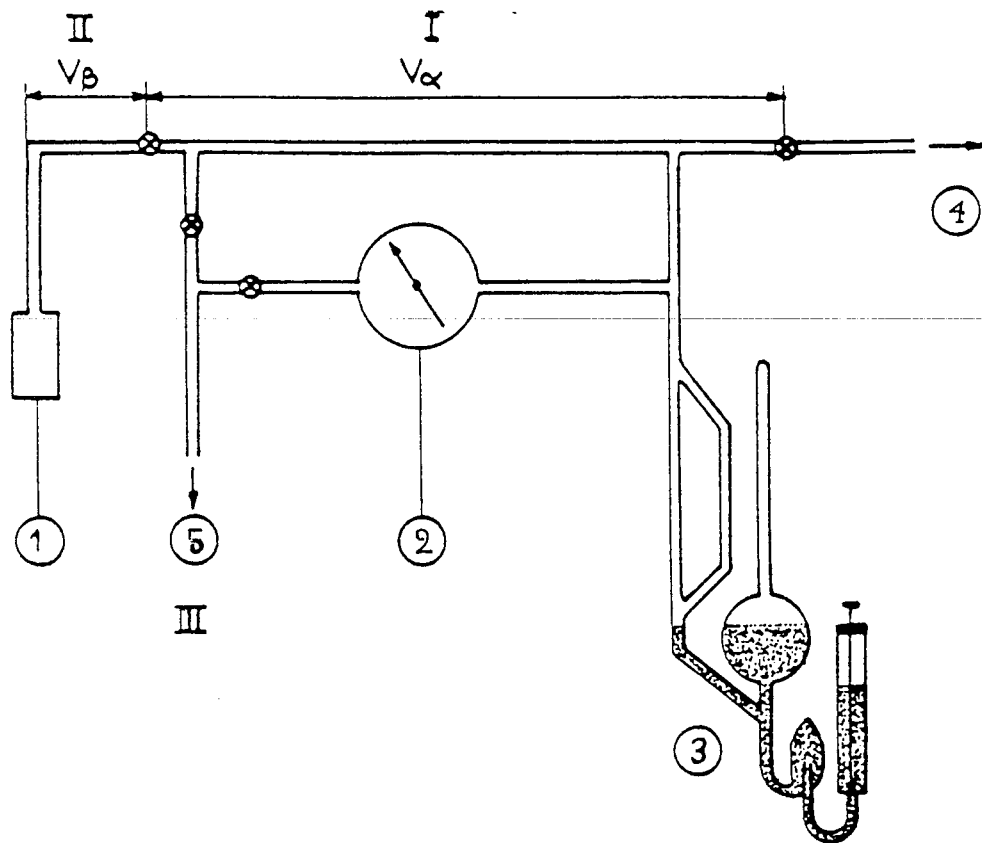
Nous avons utilisé deux appareils basés sur le même principe. L'adsorbant placé dans la cellule est "nettoyé" en effectuant un dégazage. Il est ensuite porté à la température de l'expérience. En mesurant la pression avant et après adsorption (à une température  $T$  fixée) et dans un volume étalonné, on peut connaître la quantité adsorbée  $V_{ads}$  en fonction de la pression tridimensionnelle régnant au dessus du film adsorbé. Le schéma de principe des deux appareils utilisés est représenté sur la figure I.1. Ils sont en pyrex, à l'exception des cellules qui sont en silice. Chacun d'eux est composé de trois parties comportant respectivement : le groupe de pompage, les réserves de gaz et l'enceinte d'adsorption proprement dite.

##### - *Groupe de pompage*

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile pour l'un des appareils et une pompe à diffusion de mercure pour l'autre. La pompe à palettes est une pompe rotative mécanique permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr et d'amorcer les pompes à diffusion. Ces dernières permettent d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr.

##### - *Réserves de gaz*

Le méthane et le krypton sont contenus dans des ampoules avec des robinets à graisse ; par contre le tétrachlorure de carbone est contenu dans une cellule à robinet métallique avec joint en viton.



**Figure I.1 : Appareil d'adsorption utilisé en volumétrie**

1 - Cellule d'adsorption

⊗ - Vannes verre-métal

2 - Manomètre de Bourdon ou manomètre à membrane

3 - Jauge de McLeod

4 - Reserve de gaz

5 - Système de pompage - partie III

$v_\alpha$  - volume de la partie I

$v_\beta$  - volume de la partie II

. *Enceinte d'adsorption*

L'enceinte d'adsorption comporte deux parties. Dans la première (I) nous mesurons la pression des gaz introduits. La deuxième (II) peut être isolée de la partie I. Elle comporte la cellule d'adsorption, en silice. Les mesures de pression sont effectuées à l'aide d'une jauge McLeod ainsi que d'un manomètre à membrane pour l'un des appareils (n° 1) et un manomètre de Bourdon pour l'autre (n° 2). Les jauges McLeod mesurent des pressions comprises entre  $10^{-5}$  et 0,5 Torr. Le manomètre à membrane et le manomètre de Bourdon mesurent respectivement des pressions comprises entre  $10^{-4}$  et 10 Torr et entre  $10^{-3}$  et 300 Torr. Toutes les parties de l'enceinte d'adsorption sont isolées par des vannes à mercure ou des robinets à joint en viton. Les robinets graissés sont en effet proscrits car les vapeurs de  $\text{CCl}_4$  pourraient se dissoudre dans la graisse.

### 1.1 2 Etalonnage des volumes des appareils

- *Etalonnage des volumes morts pour l'appareil n° 1*

Cet appareil a été utilisé pour tracer un réseau d'isothermes d'adsorption de  $\text{CCl}_4$  entre 215 et 260 K. L'étalonnage des différents volumes a été effectué par application de la loi de Mariotte ; le principe consiste à détendre, dans le volume à déterminer, un gaz contenu dans un volume connu (volume de la chambre de compression de la jauge McLeod). La partie I où sont effectuées les mesures de pression comporte un volume  $V_\alpha$  à la température ambiante. La zone II de volume  $V_\beta$  se compose de deux domaines dont l'un  $V_{\beta a}$  est à la température ambiante et l'autre  $V_{\beta c}$  (comportant la cellule) est à la température expérimentale. Nous avons  $V_\beta = V_{\beta a} + V_{\beta c}$ . Le volume de la cellule  $V_{\beta c}$  a été déterminé par simple pesée.

$V_\alpha = 370 \pm 2 \text{ cm}^3$
$V_{\beta a} = 37 \pm 2 \text{ cm}^3$
$V_{\beta c} = 10 \pm 1 \text{ cm}^3$

*- Etalonnage des volumes morts pour l'appareil n° 2*

Pour le calcul de ces volumes, nous avons procédé différemment. L'étalonnage a été effectué à l'hélium car ce gaz ne s'adsorbe pas sur le graphite aux températures voisines de 77 K. Dans un premier temps, la mesure du volume équivalent  $V_{\beta} = V_{\beta a} + V_{\beta c}$  a été effectuée en plongeant la cellule dans un bain d'azote liquide. Ensuite, nous avons mesuré cette grandeur lorsque la cellule est plongée dans le cryostat. Par cette méthode, le volume équivalent est déterminé avec une meilleure précision car seule une partie de la cellule (celle contenant l'échantillon) est à la température expérimentale et cette méthode permet de tenir compte du gradient entre température d'adsorption et température ambiante qui régnent dans une partie du volume  $V_{\beta}$ . Ce gradient est d'autant plus important que la température de la cellule est différente de la température ambiante. Les résultats sont portés dans les tableaux suivants.

**Mesures avec la cellule dans le bain d'azote liquide**

$V_{\alpha}$ (cm <sup>3</sup> )	$276 \pm 2$
$V_{\beta} = V_{\beta a} + V_{\beta c}$ (cm <sup>3</sup> )	$50 \pm 1$

**Mesures avec la cellule dans le cryostat**

$V_{\alpha}$ (cm <sup>3</sup> )	$276 \pm 2$	
$V_{\beta}$ (cm <sup>3</sup> )	76, 75 K	$45 \pm 1$
	82 K	$43 \pm 1$
	239 K	$33 \pm 1$
	300 K	$31 \pm 1$

Les températures inférieures à 300 K auxquelles ont été déterminés les volumes  $V_{\beta}$  sont les températures expérimentales pour l'étude des couches mixtes qui a été entièrement effectuée sur cet appareil.

### 1.1 3 Calcul de la quantité adsorbée

La quantité adsorbée est obtenue à partir de la relation :

$$Q_{ads} = \alpha \sum_{i=1}^n (p_i - p'_i) - \beta p'_i$$

où  $i$  est le numéro d'ordre de chaque point de l'isotherme,  $p_i$  et  $p'_i$  sont respectivement les pressions d'équilibre avant et après adsorption,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients volumétriques associés à  $V_\alpha$  et  $V_\beta$ .

$$\alpha = \frac{V_\alpha}{T_a} \frac{T_o}{P_o} \qquad \beta = \frac{V_{\beta c}}{T_{exp}} \frac{T_o}{P_o} + \frac{V_{\beta a}}{T_a} \frac{T_o}{P_o} = \frac{T_o}{P_o} \frac{V_\beta}{T_a}$$

$T_o$  et  $P_o$  sont la température et la pression aux conditions normales

$T_{exp}$  : Température expérimentale

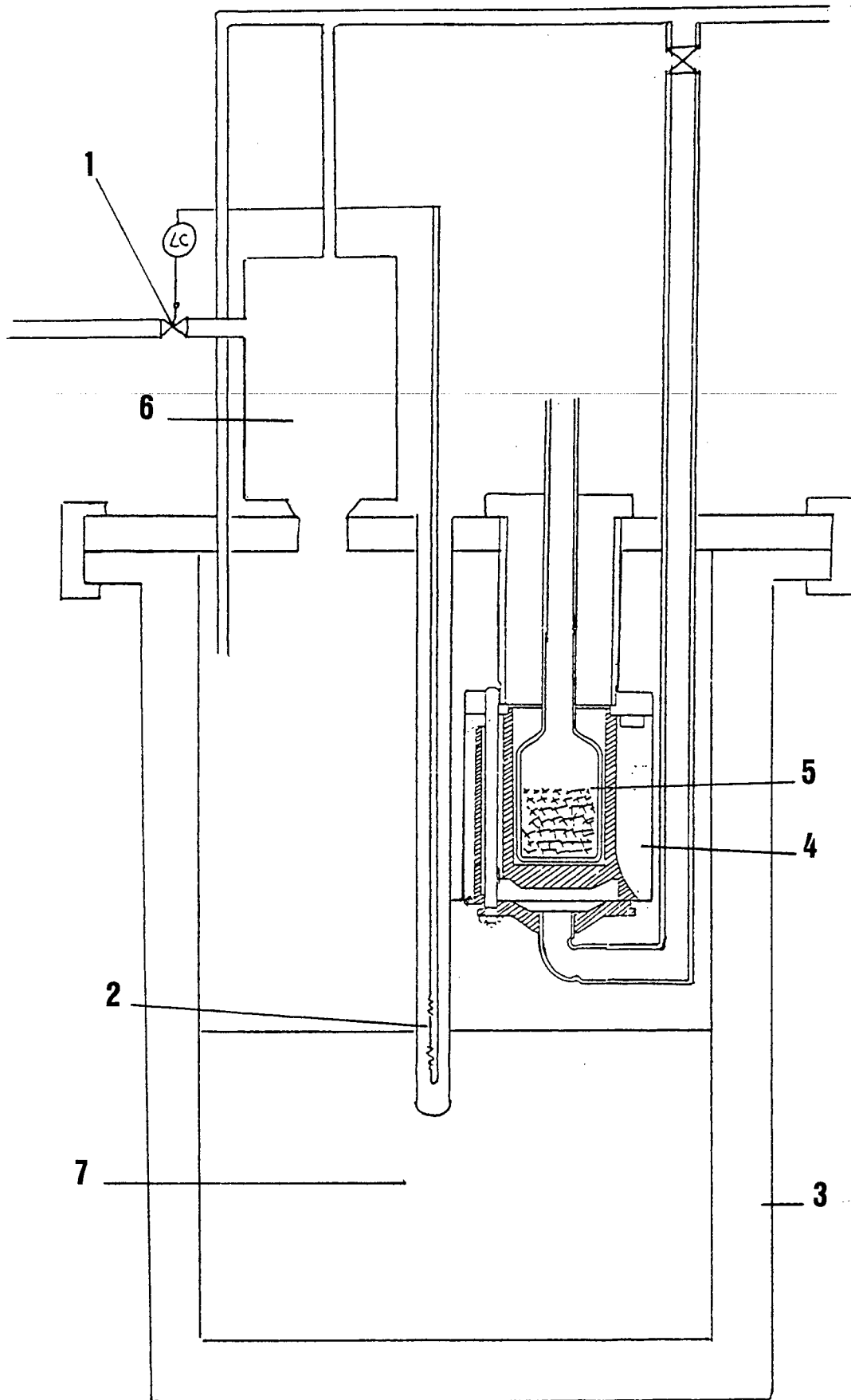
$T_a$  : Température ambiante

### 1.1 4 Cryogénie

Nous avons utilisé 2 cryostats différents.

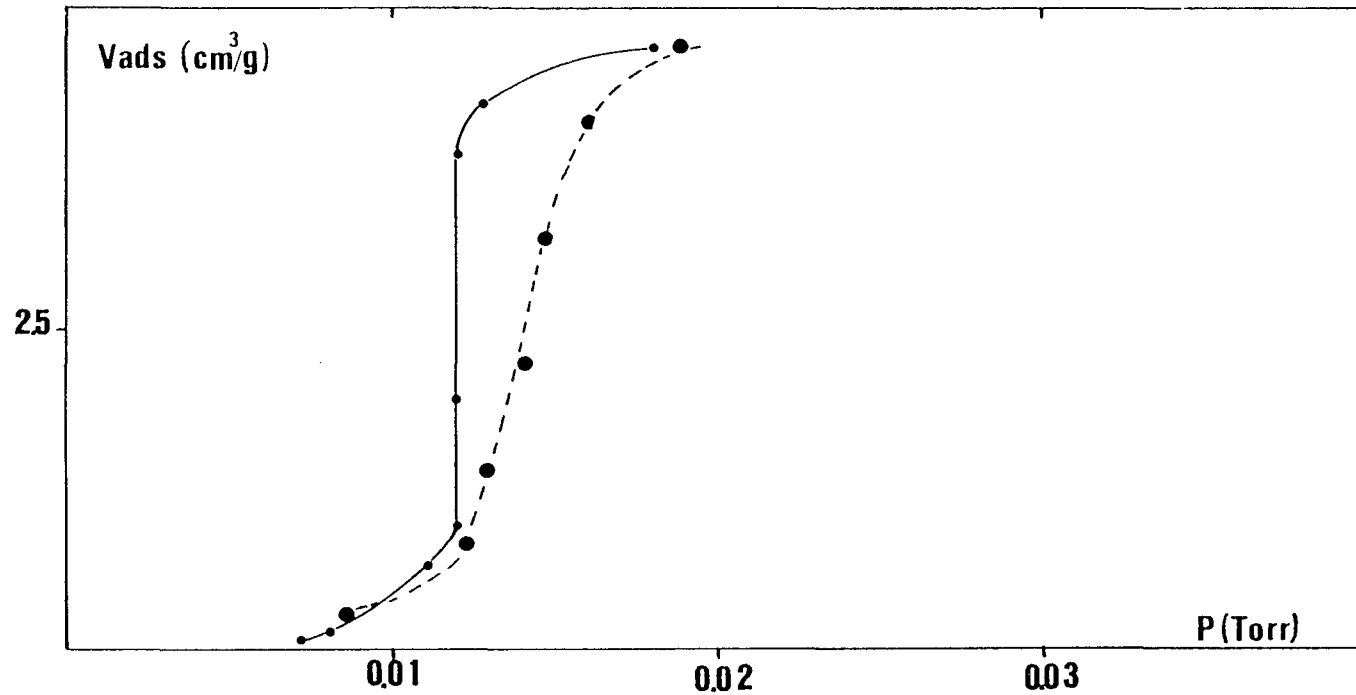
- *cryostat de l'appareil n° 1 :*

Ce cryostat est représenté sur la figure I.2. Il est essentiellement constitué d'un bloc échangeur en cuivre placé dans un Dewar dans lequel on maintient un niveau constant d'azote. L'évaporation de l'azote liquide permet de refroidir le bloc échangeur. La température est fixée en sélectionnant une consigne sur un régulateur RCP 4 300 de la société l'Air Liquide à action proportionnelle et intégrale. Le régulateur permet de mesurer l'écart entre la température de consigne et la température indiquée par un thermomètre de régulation qui est une sonde de platine (100 ohms à 0° C) logée dans une cavité du bloc échangeur. Cet écart commande un signal d'action dont dépend l'intensité qui traverse les résistances de chauffe. Celles-ci, de 100 ohms chacune, sont bobinées autour du bloc et leur association en série ou en parallèle permet d'obtenir respectivement deux valeurs : 200 ou 50 ohms. Elles peuvent dissiper une puissance de 50 watts. Quant à la cellule contenant l'adsorbant, elle est immergée dans un tube cylindrique creux dont le diamètre épouse parfaitement celui de la cellule. L'ensemble (cellule + tube) est placé au coeur de l'échangeur. Avant chaque expérience, nous avons rajouté de l'éther de pétrole dans l'échangeur afin d'assurer les transferts thermiques entre la cellule et le cuivre et d'homogénéiser la température. Nous avons remarqué que l'absence du tube en cuivre qui enveloppe la cellule provoque un gradient de température qui se traduit par des marches inclinées dans les isothermes (figure I.3).



**Figure L2 : Cryostat de l'appareil n° 1**

- 1 - Electrovanne
- 2 - Régulation de niveau
- 3 - Dewar
- 4 - Echangeur
- 5 - Cellule
- 6 - Cyclone
- 7 - Azote liquide



**Figure I.3 : Isotherme d'adsorption de  $\text{CCl}_4$  sur graphite à 215 K. Rôle du tube en cuivre entourant la cellule dans le puit du cryostat.**

— en présence de ce tube, la marche est verticale

--- en l'absence du tube, il existe un gradient de température estimé à 3 K à partir des pressions mesurées en début et fin de marche



La température effective de manipulation est vérifiée en mesurant à l'aide d'un pont de Wheatstone équilibré, la valeur de la résistance d'une deuxième sonde de platine placée à proximité de la cellule. Les températures sont calculées à l'aide de la formule correspondant à la norme DIN 43760 :

$$R_t = R_0 (1 + 3,90802 \cdot 10^{-3} t - 0,580195 \cdot 10^{-6} t^2 - 4,27350 \cdot 10^{-12} (t - R_0)t^3)$$

en tenant compte de la valeur exacte de  $R_0$  mesurée dans la glace fondante

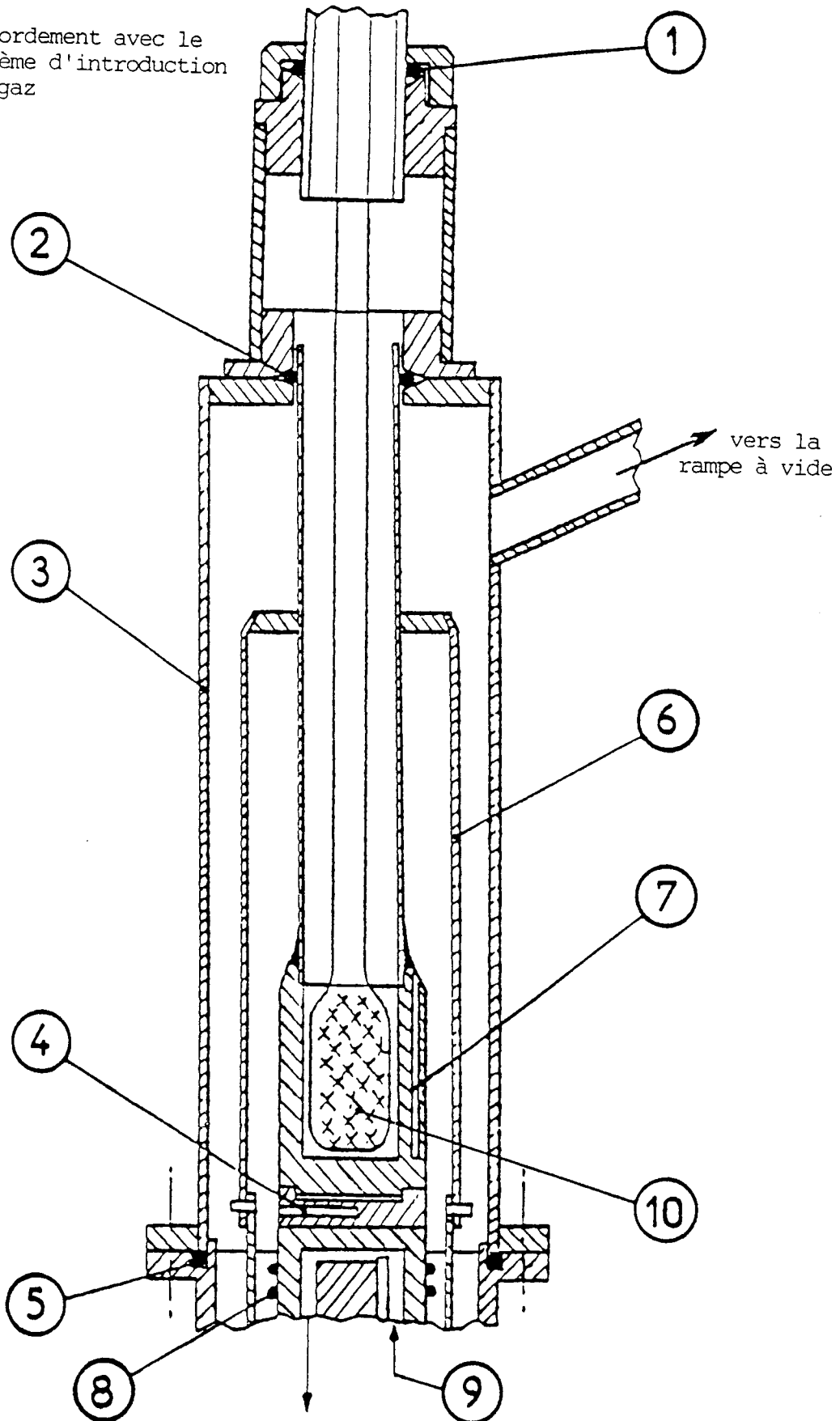
$$R_{0 \text{ consigne}} = 100,068 \text{ ohms} ; R_{0 \text{ mesure}} = 99,875 \text{ ohms.}$$

Le cryostat nous a permis de tracer un réseau d'isothermes de tétrachlorure de carbone sur graphite entre 215 K et 260 K. Il est fiable jusqu'aux environs de 100 K à mieux que 0,1 K près. Mais pour les températures voisines de celle de l'azote liquide, notamment pour les expériences de films mixtes nous avons utilisé le cryostat de l'appareil n° 2.

*- cryostat de l'appareil n° 2*

Ce cryostat est représenté sur la figure I.4. Il est également constitué par un bloc de cuivre dont la partie supérieure contient la cellule d'adsorption tandis que les échanges thermiques s'effectuent dans la partie inférieure. Un tel dispositif évite la formation le long du tube de la cellule de zones plus froides qu'au niveau de l'échantillon. L'apport de froid est assuré soit par pompage soit par vaporisation d'azote liquide suivant le domaine de température considéré. Une résistance chauffante pouvant dissiper jusqu'à 50 watts et bobinée autour du bloc échangeur permet la régulation. Le thermomètre de régulation est une sonde de platine (100 ohms à 0° C) logée dans une cavité du bloc échangeur. La température est fixée par la consigne sur un régulateur 821 P. I. D. fabriqué par Eurotherm. Ce dernier fonctionne comme un régulateur classique mais, il a l'avantage de permettre la programmation automatique des rampes de changement de température avec des vitesses de refroidissement assez faibles, nécessaires pour la formation des films mixtes. La température effective de manipulation est vérifiée en mesurant, à l'aide d'un montage à trois fils d'un pont de Wheatstone équilibré, la résistance d'une deuxième sonde de platine placée près de la cellule. A la fin de chaque tracé d'isotherme, nous avons vérifié la fiabilité du cryostat en mesurant la pression de vapeur saturante du gaz. En portant la valeur de la pression mesurée dans les équations traduisant la variation de la pression de vapeur saturante avec la température pour les adsorbats utilisés [3,4] on en déduit la température effective de l'expérience. Les valeurs des températures déterminées respectivement à l'aide de la

Raccordement avec le  
système d'introduction  
des gaz



**Figure L4 : Cryostat de l'appareil n° 2**

- 1, 2, 5 - Joints Viton
- 3 - Enceinte extérieure (en acier)
- 4 - Emplacement du thermomètre de régulation
- 6 - Ecran reflecteur
- 7 - Emplacement du thermomètre de mesure
- 8 - Résistance chauffante
- 9 - Circulation du fluide cryogénique
- 10 - Cellule d'adsorption

sonde ou à partir de la pression de vapeur ne diffèrent pas de plus de 0,1 K. Dans ce cas, la régulation est également assurée à mieux que 0,1 K près.

### 1.1 5 Mesure des pressions du tétrachlorure de carbone

Le tétrachlorure de carbone se distingue des gaz rares et du méthane par ses propriétés de condensation. Sa pression de vapeur saturante à température ambiante est de l'ordre de 100 Torr. La pression ne devra donc pas approcher cette valeur dans la chambre de compression de la jauge McLeod sous peine de voir les vapeurs se condenser. De plus, dès que la hauteur de dénivellation du mercure dans le capillaire de la jauge dépasse 71 mm, ce qui correspond à une pression dans l'enceinte de  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Torr, le tétrachlorure comprimé n'obéit plus à la loi des gaz parfaits. Par conséquent, pour les pressions  $> 10^{-2}$  torr, les mesures ont été effectuées soit à l'aide du manomètre à membrane soit à l'aide du manomètre de Bourdon.

Les propriétés physiques de  $\text{CCl}_4$  auraient pu également entraîner une condensation sur les parois de l'appareil. Nous avons vérifié que cette condensation est négligeable en mesurant les mêmes volumes morts avec du krypton et du  $\text{CCl}_4$  : les résultats obtenus sont les mêmes à la précision de nos mesures.

### 1.1 6 Correction d'effusion thermique

La différence entre la pression mesurée à température ambiante et la pression régnant au-dessus de l'adsorbant maintenu à la température expérimentale est estimée à l'aide de la formule empirique de T. Taikaishi et Y. Sensui [5].

$$\frac{p/p' - 1}{\sqrt{T/T_a} - 1} = \frac{1}{Ax^2 + Bx + C\sqrt{x} + 1} \quad \text{avec } x = \frac{2 p'd}{T + T_a}$$

A, B, C, constantes caractéristiques du gaz et indépendantes de la température dont les valeurs sont portées dans le tableau suivant.

p : pression au dessus de l'échantillon à la température T

p' : pression mesurée à l'aide de la jauge à la température  $T_a$

d : diamètre de la canalisation

### Constantes de la formule de Takaïshi et Sensui

	A	B	C
Kr	$1,45 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^3$	13,7
CH <sub>4</sub>	$1,46 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^3$	13

A en  $K^2 \text{ Torr}^{-2} \text{ mm}^{-2}$

B en  $K \text{ Torr}^{-1} \text{ mm}^{-1}$

C en  $K^{1/2} \text{ Torr}^{-1/2} \text{ mm}^{-1/2}$

Selon Takaïshi et Sensui les constantes A, B, C, sont reliées au diamètre moléculaire D à l'aide des relations :

$$A = 1,4 \cdot 10^{(4 + 0,507 D)} K^2 \text{ Torr}^{-2} \text{ mm}^{-2}$$

$$B = 5,6 \cdot 10^{0,607 D} K \text{ Torr}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$C = \frac{110}{D} - 14 K^{1/2} \text{ Torr}^{-1/2} \text{ mm}^{-1/2}$$

Pour CCl<sub>4</sub> nous avons déterminé ces coefficients en utilisant la valeur de D proposée par Hirschfelder et col. [6] et déduite des mesures de viscosité : D = 5,88 Å.

On obtient alors :

$$A = 13,36 \cdot 10^6 K^2 \text{ Torr}^{-2} \text{ mm}^{-2}$$

$$B = 20,758 \cdot 10^3 K \text{ Torr}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$C = 4,707 K^{1/2} \text{ Torr}^{-1/2} \text{ mm}^{-1/2}$$

Dans le cas le plus défavorable, soit pour l'isotherme de CCl<sub>4</sub> tracée à la température la plus basse (215 K) et pour la pression de marche la plus faible ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ ), le calcul conduit à un rapport de  $\frac{p}{p'} = 0,91$ . Cette erreur est de l'ordre de grandeur de celle effectuée sur la mesure dans ce domaine de pression. Nous n'avons donc pas effectué de correction d'effusion thermique pour les isothermes de CCl<sub>4</sub>.

## 1.2 ETUDE STRUCTURALE

Nous avons utilisé deux techniques pour l'étude structurale : la diffraction de rayons X et la diffraction de neutrons.

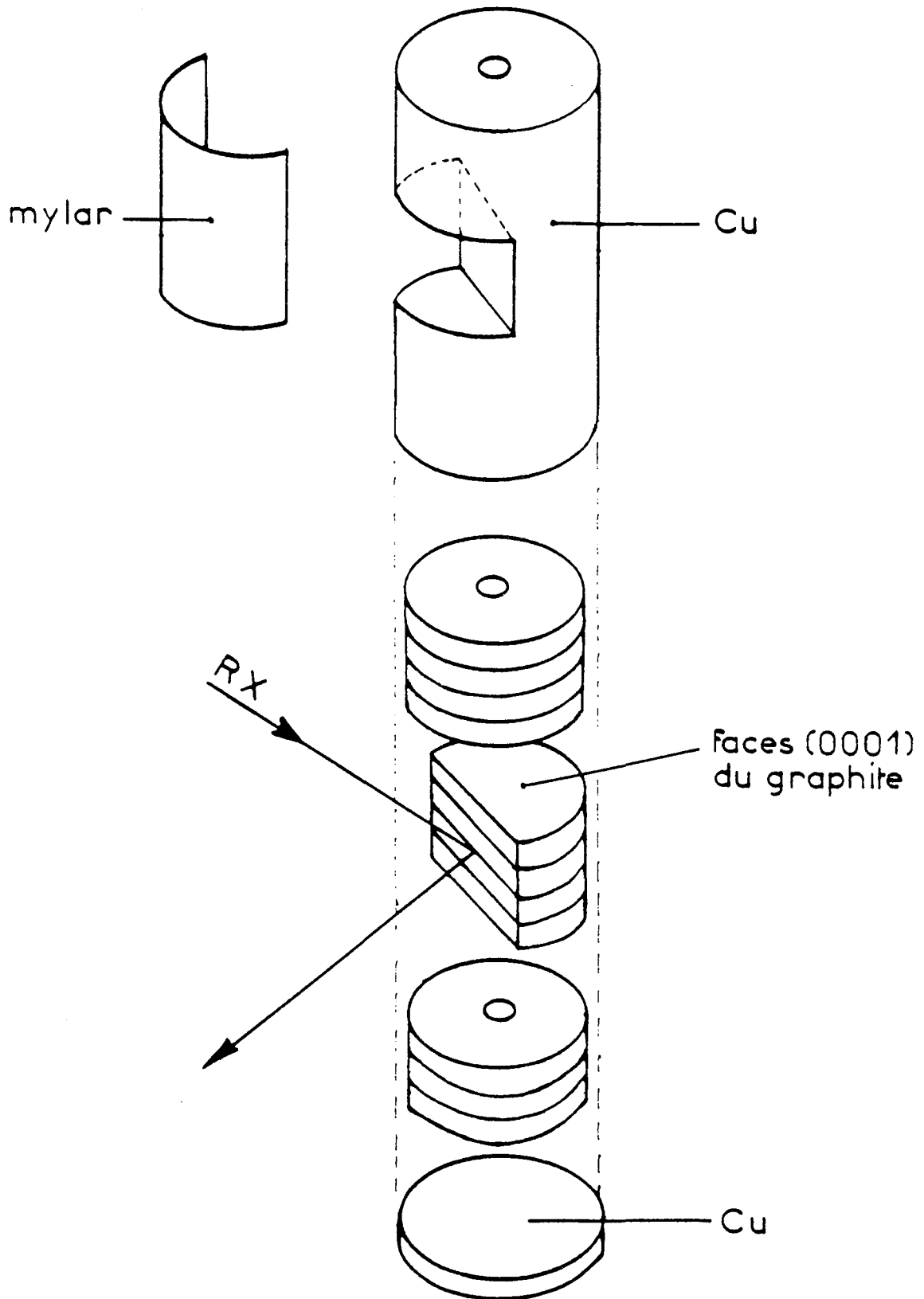


Figure L5 : Porte échantillon du cryostat utilisé pour les expériences de diffraction de rayons X

## 1.2 1 Diffraction de rayons X

Nous avons effectué l'étude par diffraction de rayons X au laboratoire du groupe de physique des solides de l'université de Paris VII avec la collaboration de B. Croset et T. Ceva.

Chaque spectre de diffraction correspond à une température et une quantité de gaz adsorbé bien définies.

Le montage expérimental peut être décrit en trois parties : un système d'introduction des adsorbats, un système de refroidissement, une partie regroupant la source de rayons X et le détecteur.

### *Système d'introduction*

Il est constitué par des ampoules en pyrex qui contiennent les adsorbats. Le tétrachlorure est contenu dans une cellule à robinet métallique avec joint en viton. Les réserves de gaz sont reliées à des volumes étalonnés. Une jauge de pression différentielle est incorporée à la verrerie et permet de mesurer des pressions comprises entre  $10^{-3}$  et 16 Torr. Une deuxième jauge ("baratron"), disposée à l'entrée du porte-échantillon, permet de mesurer des pressions comprises entre  $10^{-4}$  et 1,4 Torr au-dessus de l'échantillon. Un système de pompage constitué par une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile, est relié au système d'introduction.

### *Système de refroidissement : cryostat*

Il s'agit d'un système de refroidissement fonctionnant avec un circuit fermé d'hélium gazeux selon le principe de Gifford-McMahon. La circulation de l'hélium subit des cycles compression-détente. Le cryogénérateur comporte deux étages et permet de travailler entre 15 et 330 K.

La température est fixée en affichant une consigne sur une régulation de marque Thor. Deux résistances de platine 100 Ohms à 0° C sont placées dans le porte-échantillon : l'une assure la régulation thermique de ce dernier, l'autre mesure la température de l'échantillon.

### *- Echantillon*

Il s'agit d'un échantillon de papyex 1,1 placé dans un porte-échantillon en cuivre. Il est découpé en rondelles disposées parallèlement au faisceau (figure I.5). Les analyses ont été effectuées par réflexion sur la face plane verticale qui est le plan de coupe des rondelles de papyex [7-8].

La méthode adoptée pour déterminer la surface de l'échantillon consiste à rechercher la transition commensurable-incommensurable de la phase solide 2D du krypton. On affecte un taux de recouvrement égal à un, à la quantité de krypton adsorbée quand se produit la transition commensurable-incommensurable. La surface totale utilisée est d'environ 45 m<sup>2</sup>.

*- Source de rayons X et détecteur*

La source est un tube à rayons X de puissance 1 200 W, équipé d'une anticathode en cuivre dont on utilise la raie K<sub>α</sub> de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

La détection se fait par l'intermédiaire d'un détecteur de position linéaire de type "chambre à ionisation proportionnelle".

Le principe de la détection dans une direction est celui de toute chambre à ionisation proportionnelle. Dans la chambre de détection circule un mélange gazeux Ar-CO<sub>2</sub> sous une pression de 4 bars. Les atomes de CO<sub>2</sub> en absorbant un photon X s'ionisent et éjectent des photo-électrons. Ces derniers ionisent à leur tour les atomes qu'ils rencontrent, créant ainsi un phénomène de cascade. Les ions sont accélérés sous une tension de 400 k Volts et un processus d'amplification multiplie le nombre de charges par charge créée avec un rendement constant. La charge récupérée est proportionnelle à la différence entre l'énergie du photon et l'énergie d'ionisation, permettant ainsi de discriminer les rayons X diffractés de ceux produits par fluorescence.

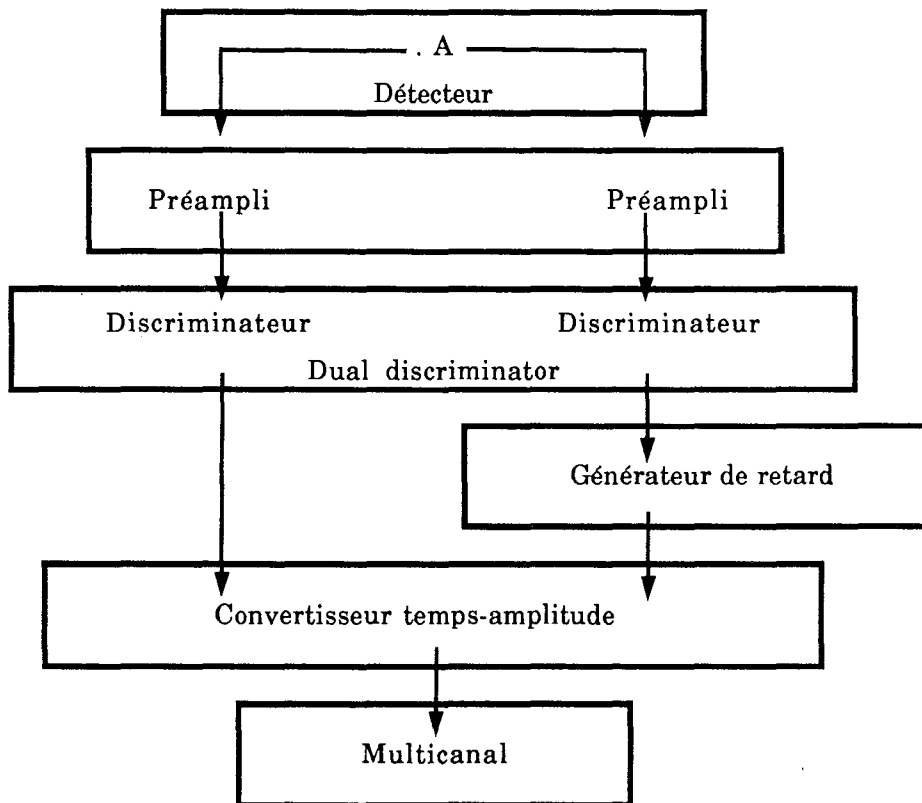
Le principe du repérage de la position est le suivant : la charge collectée (créée par formation d'ions) au voisinage de la cathode, crée une charge d'influence sur celle-ci. Sa position est mesurée par la différence entre les temps respectifs nécessaires pour la récupérer à chacune des extrémités du détecteur. Ce dernier est construit de la façon suivante : le support est une plaque isolante en époxy (dimensions 15 cm x 4 cm) ; la cathode est constituée par une série d'électrodes métalliques séparées par la distance minimale nécessaire à leur isolement. Ces électrodes sont reliées entre elles de l'autre côté de la plaque isolante par des barettes comportant des lignes retard (circuit RLC). L'anode est constituée par un fil tendu entre deux cales en époxy. La charge apparaissant en A est récupérée au bout d'un temps  $t + \tau$  à une extrémité et  $t + \tau'$  à l'autre. La différence  $\Delta\tau = \tau - \tau'$  est rendue suffisamment grande pour être mesurable grâce aux lignes retard reliant les plaques métalliques qui constituent la cathode. C'est cette mesure qui est à la base du repérage en position de l'impact A.

Les impulsions produites par l'arrivée de la charge à chacune des extrémités sont amplifiées par deux pré-amplificateurs avant tout autre traitement afin de



minimiser les parasites. Elles sont ensuite reprises par un "dual discriminator". L'intérêt d'un tel appareil réside dans le partage de la tension pour les deux références, ce qui élimine au premier ordre les fluctuations de tension de référence. Les signaux sont ensuite envoyés sur un convertisseur temps-amplitude qui fournit une tension proportionnelle au temps écoulé entre le premier signal (start) et le deuxième signal (stop). La sortie du convertisseur temps-amplitude est entre 0 et 10 V ; dans le réglage utilisé 10 volts traduisant un retard de 1  $\mu$ s. Entre le dual discriminator et le convertisseur on place un générateur de retard afin que ce soit toujours la charge collectée sur la même extrémité du détecteur qui corresponde à l'impulsion première arrivée. Enfin la tension du convertisseur est envoyée dans un multicanal dans lequel seront enregistrées les impulsions.

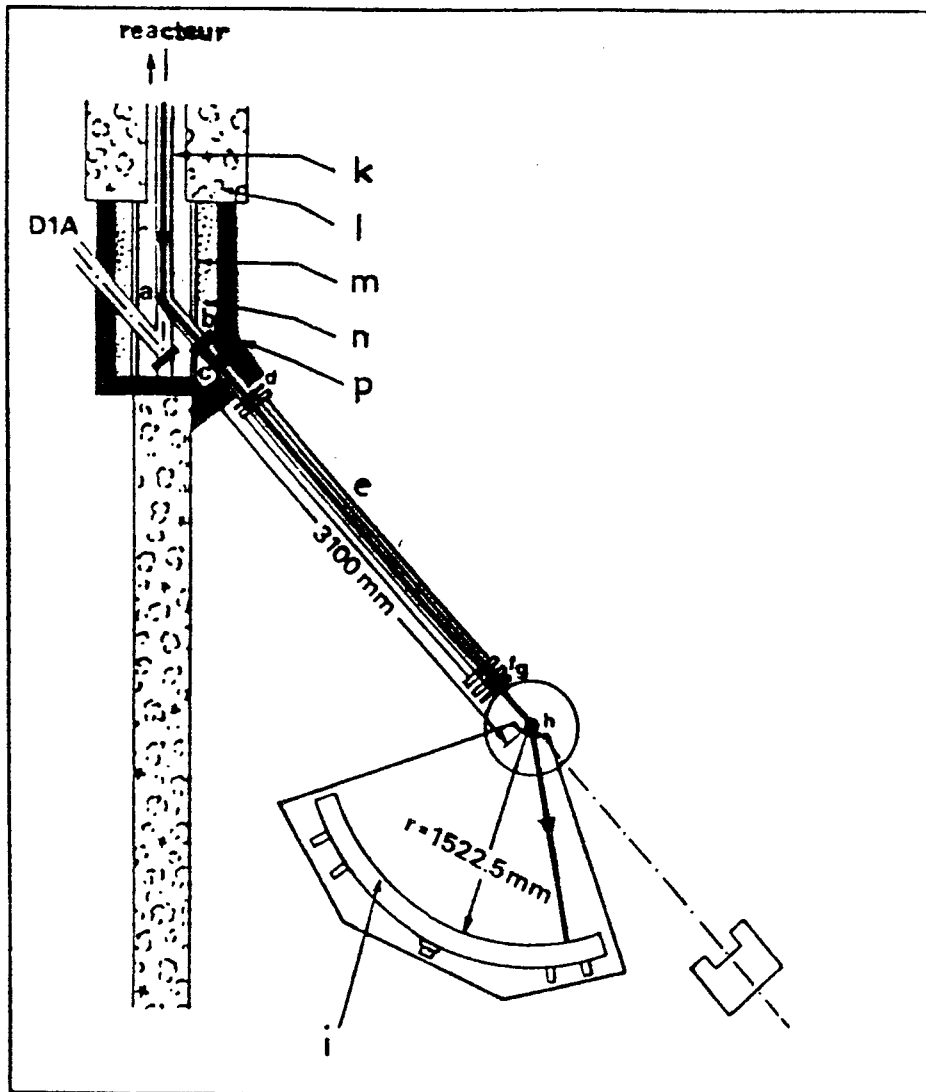
schéma de la chaîne :



- *résolution*

Le détecteur a une résolution de 100  $\mu$  au centre. L'échantillon étant situé à 40 cm du détecteur, cela correspond à une résolution angulaire de :

$$\frac{100 \cdot 10^{-6}}{40 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{360}{2\pi} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ degré au centre du détecteur}$$



**Figure L6 : Diffractomètre D1B**

- a - monochromateur D1B (graphite ou germanium)
- b - obturateur
- c - filtres de graphite
- d - fenêtre ajustable
- e - tube à vide
- f - moniteur
- g - fenêtre ajustable
- h - échantillon
- i - multidecteur
- k - guide de neutrons thermiques H 2 2
- l - béton
- m - carbure de bore epoxy 6 mm
- n - polyéthylène 150 mm
- p - plomb

Cette valeur est à multiplier par  $\sqrt{2}$  aux bords à cause de l'élargissement de la trace par parallaxe.

## 1.2 2 Diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées à l'institut Laue Langevin (ILL) sur le diffractomètre D1B (figure I.6).

Pour effectuer ces expériences, nous avons disposé de l'appareillage déjà largement décrit par A. Razafitianamaharavo [9]. Il comporte d'une part, un cryostat à hélium liquide fourni par l'ILL, et d'autre part un appareil d'introduction de gaz ainsi que des cannes porte-échantillon et des cellules d'adsorption construits au laboratoire.

### *Diffractomètre*

Il fonctionne sous un flux de neutrons thermiques. Le faisceau provenant du guide de neutrons tombe sur un monochromateur de graphite pyrolytique permettant d'en extraire une partie monochromatique de longueur d'onde bien définie (2,5293 Å). C'est un diffractomètre à deux axes, comportant un multidétecteur courbe composé de 400 cellules de dimensions 5,3 mm x 100 mm. Ces cellules sont réparties sur un arc de cercle horizontal de rayon 1,5225 m centré sur l'échantillon et couvrant une gamme angulaire  $2\theta$  de 80 degrés. Ses principales caractéristiques sont rappelées sur le tableau suivant.

Source : H 22 (guide de neutrons thermiques)

Monochromateur : graphite pyrolytique (raie 002)

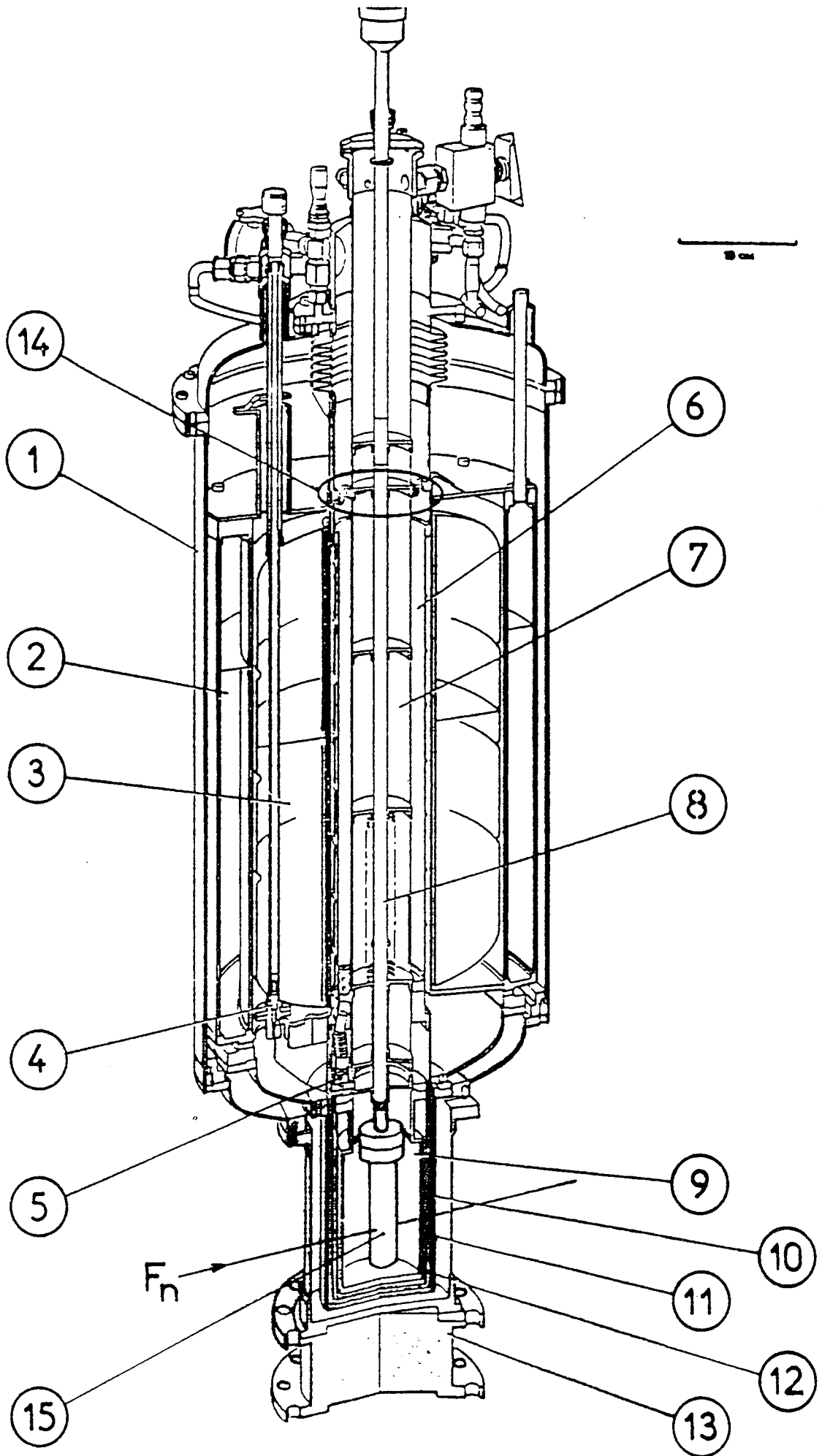
Longueur d'onde : 2,5293 Å

Flux sur l'échantillon :  $6,5 \cdot 10^6 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Domaine angulaire :  $60^\circ < 2\theta < 144^\circ$

Détecteur : multidétecteur à  $^3\text{He}/\text{Xe}$  composé de 400 cellules  
réparties sur 80 degrés

**Tableau L2**  
**caractéristiques du diffractomètre D1B**



**Figure I.7 : cryostat "orange" del'ILL**

- 1 - Enceinte extérieure
- 2 - Azote liquide
- 3 - Helium liquide
- 4 - Vanne froide et impédance
- 5 - Echangeur
- 6 - Ligne de pompage
- 7 - Puits échantillon
- 8 - Canne porte-échantillon
- 9 - Enceinte thermostatée
- 10 - Ecran de garde
- 11 - Ecran 4 K
- 12 - Ecran azote liquide
- 13 - Support
- 14 - Point froid 77 K
- 15 - Cellule d'adsorption

### *Cryostat*

C'est un cryostat ILL type "orange" à détente d'hélium liquide (figure I.7) contenu dans une enceinte évacuée qui comporte une chemise d'azote liquide afin d'éviter les pertes par rayonnement. L'échangeur est un bloc de cuivre situé dans la partie inférieure du cryostat. L'apport de froid est produit par détente d'hélium liquide à travers une fuite réglable. La régulation est assurée par une résistance chauffante fixée sur le bloc et dont la tension de chauffe est commandée par une régulation P.I.D.

La température est mesurée à l'aide d'une sonde de platine étalonnée de 100 ohms à 0° C logée dans la partie supérieure de la cellule, au-dessus de l'échantillon. La température est régulée à 0,1 K près.

### *Canne porte-échantillon. Cellule d'adsorption*

Nous avons utilisé une canne porte-échantillon dont les caractéristiques sont décrites dans la thèse de Razafitianamaharavo [9].

La cellule d'adsorption est en aluminium pour pouvoir être transparente aux neutrons. Ses dimensions sont imposés par celles du cryostat.

Quant à l'appareil d'adsorption (figure I.8), c'est un système d'introduction en acier inoxydable composé :

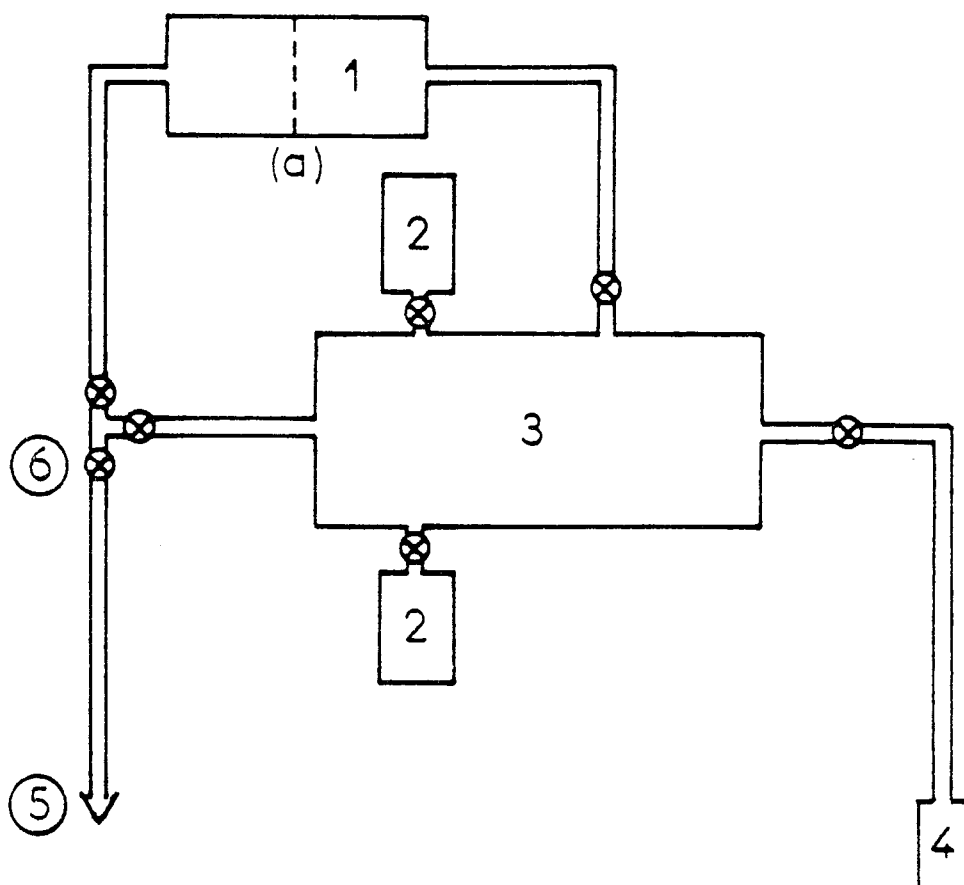
- d'un volume de référence,
- d'un manomètre à membrane (jauge Datametrics) permettant la mesure des pressions  $10^{-3}$  - 100 Torrs,
- de vannes VAT (à joints viton) et de divers éléments de raccordement de type Leybold (tubes flexibles...)

Le dégazage de l'appareil a été effectué à l'aide d'un cordon chauffant enroulé autour des parois pendant quelques heures. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé par méthode volumétrique en le décomposant en différentes parties  $V_{\alpha}$  et  $V_{\beta}$  de volumes respectifs  $(1\ 000 \pm 3)$  cm<sup>3</sup> et  $(52 + 5)$  cm<sup>3</sup> (figure I.8).

## **1.3 CARACTÉRISTIQUES DES SUBSTRATS**

Deux conditions sont nécessaires pour que se produise une transition de phase bidimensionnelle : la surface adsorbante doit être

- régulière à l'échelle atomique



**Figure I.8 : Appareil d'introduction utilisé en diffraction**

1 - Manomètre à membrane "Datamétrie"

(a) : membrane

2 - Réserves de gaz

3 - Volume calibré  $v_\alpha$

4 - Canne porte échantillon de volume  $V_\beta$

5 - Système de pompage

6 - Vannes VAT

- constituée de plages suffisamment étendues pour que se forment réellement des phases, au sens de Gibbs, dont les propriétés ne dépendent pas de leurs dimensions (phases quasi infinies).

### **1.3 1 Echantillon utilisé en volumétrie : graphite exfolié**

Les conditions précédentes imposent que l'on ait affaire à des cristaux adsorbants dont la surface soit constituée d'un seul type de faces cristallines quasi-parfaites et de grande étendue. Les cristaux les plus anisotropes sont les plus aptes à fournir des substrats pour l'étude par volumétrie des phases 2D. Leurs représentants les plus typiques sont les solides lamellaires et tout particulièrement le graphite. Sa structure cristalline est caractérisée par un empilement alterné (AB AB ...) de couches planes à symétrie hexagonale (fig. I.9). L'échantillon que nous avons utilisé est du graphite exfolié obtenu par dissociation thermique d'un composé d'insertion à l'acide nitrique. Il est fourni par la firme "Le Carbone Lorraine". Il a un aspect floconneux. Il est caractérisé par une surface particulièrement uniforme d'aire spécifique 45 m<sup>2</sup>/g. La taille des plages uniformes est de l'ordre de 2 000 Å. Actuellement, le graphite exfolié est considéré comme le meilleur support graphitique pour l'étude des propriétés thermodynamiques des phases physisorbées par les techniques de volumétrie. A ce titre, Quentel et col. [10], en étudiant l'adsorption de xénon sur monocristal de graphite par ellipsométrie, ont montré que leur isotherme à 112,8 K se superpose à celle obtenue par volumétrie sur graphite exfolié par Thomy et col. [3, 11].

Avant chaque manipulation, nous avons dégazé l'échantillon à 800° C jusqu'à obtention d'une pression inférieure à 10<sup>-6</sup> Torr.

### **1.3 2 Echantillon utilisé lors de l'étude structurale : papyex.**

La faible densité du graphite exfolié ( $d \sim 0,005 \text{ g/cm}^3$ ) ne permet pas de l'utiliser dans les expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons. En effet, ces techniques nécessitent des substrats de grande surface volumique afin d'obtenir un signal exploitable de la phase adsorbée.

Pour les expériences de diffraction de rayons X et de neutrons nous avons utilisé du papyex de densité 1,1. Il s'obtient par compression du graphite exfolié. La compression produit une orientation préférentielle des feuilletts dans une direction perpendiculaire à celle-ci, faisant apparaître ainsi une texture [12].



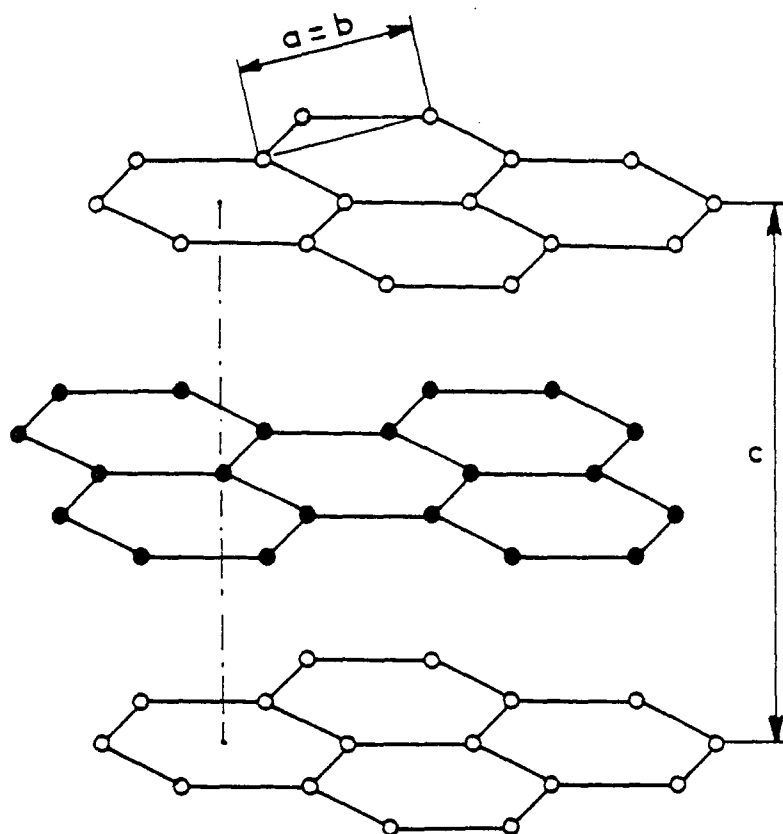


Figure L9 : Structure cristalline du graphite

$$a = b = 2,461 \text{ \AA} ; c = 6,708 \text{ \AA}$$

La densité du papyex dépend de la pression appliquée [13]. Les deux types d'échantillons que nous avons examinés sont les papyex de densité 0,1 et 1,1. La compression provoque une altération de l'homogénéité de la surface du substrat et une diminution de la taille des plages uniformes qui n'est que de 350 Å pour le papyex 1,1. La comparaison des isothermes d'adsorption de films purs et mixtes tracées dans les mêmes conditions expérimentales sur les deux types de papyex (0,1 et 1,1) et sur graphite exfolié, a montré que les résultats les plus caractéristiques ne sont que peu affectés par la texture de chacun des substrats [14-15]. Pour les expériences de diffraction de neutrons et de rayons X, nous avons utilisé du papyex 1,1 d'aire spécifique 20m<sup>2</sup>/g. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au cours de l'exposé des résultats des études structurales.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A. Thomy et X. Duval  
J. Chim. Phys. 66 (1969), 1966
- [2] J. Menaucourt  
Thèse Nancy I (1977)
- [3] A. Thomy and X. Duval  
J. Chim. Phys. 67 (1970), 1101
- [4] Y. Nardon  
Thèse Nancy (1972)
- [5] T. Takaishi and Y. Sensui  
Trans. Faraday. Soc., 59 (1963), 2503
- [6] J.O. Hirschfelder, R. B. Bird and E. L. Spotz  
Chem. Rev. 44 (1949), 205
- [7] M. Goldman  
Thèse Paris VII (1983)
- [8] C. De Beauvais  
Thèse Paris VII (1986)
- [9] A. Razafitianamaharavo  
Thèse Nancy I (1989)
- [10] G. Quentel, J. M. Rickard et R. Kern  
Surf. Sci., 50 (1975), 343
- [11] A. Thomy, X. Duval and J. Régnier  
Surf. Sci. Reports 1 (1981), 1
- [12] I. Goma, M. Oberlin et A. Oberlin  
Rev. Phys. Appl., 15 (1980), 229

- [13] J. P. Coulomb  
Thèse Aix-Marseille II (1981)
- [14] C. Bockel, J. P. Coulomb and N. Dupont-Pavlovsky  
Surf. Sci. 116 (1982), 369
- [15] N. Dupont-Pavlovsky, C. Bockel and A. Thomy  
Carbon 22 (1984), 517

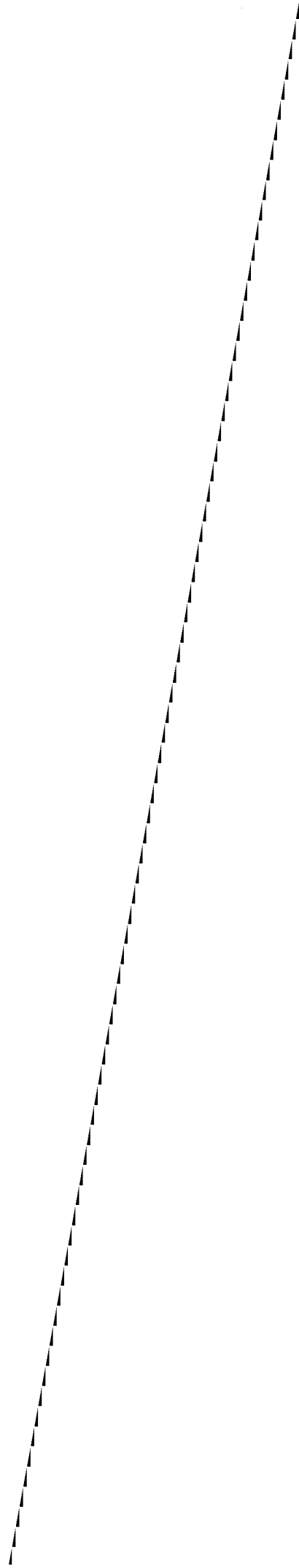


**CHAPITRE II :**  
**CARACTERISTIQUES DES ADSORBATS**

## Plan du chapitre II

### CARACTERISTIQUES DES ADSORBATS

<b>2.1 PROPRIETES TRIDIMENSIONNELLES</b>	45
2.1 1 Krypton	45
2.1 2 Méthane	45
2.1 3 Tétrachlorure de carbone	45
<b>2.2 PROPRIETES BIDIMENSIONNELLES</b>	49
2.2 1 Adsorption de krypton sur graphite	49
2.2 2 Adsorption de méthane sur graphite	51





## CARACTERISTIQUES DES ADSORBATS

### 2.1 PROPRIETES TRIDIMENSIONNELLES

#### 2.1.1 Krypton

Ce gaz est commercialisé par la société "l'Air liquide". Son taux d'impuretés est inférieur à 0,06%. Avant chaque expérience, nous l'avons purifié en le condensant dans l'azote liquide et en pompant sur le condensat. La pression de vapeur saturante  $P_o$  varie avec la température selon les relations suivantes :

$$\text{Log}_{10} P_o \text{ (Torr)} = -\frac{589}{T} + 7,85 \quad \text{entre 72 et 91 K [1]}$$

$$\text{Log}_{10} P_o \text{ (Torr)} = -\frac{579}{T} + 7,74 \quad \text{entre 77 et 109 K [2]}$$

#### 2.1.2 Méthane

Ce gaz est également fourni par la société "l'Air Liquide". Son taux d'impuretés est inférieur à 0,06%. Il est purifié de la même façon que le krypton. La variation de la pression de vapeur saturante  $P_o$  avec la température suit la relation :

$$\text{Log}_{10} P_o \text{ (Torr)} = -\frac{512}{T} + 7,59 \quad \text{entre 71 et 91 K [3]}$$

#### 2.1.3 Tétrachlorure de carbone

L'échantillon utilisé est un produit Prolabo de pureté 99,8%. Pour le purifier nous l'avons condensé à 193 K (température de la carboglace) et nous avons pompé sur le condensat jusqu'à l'obtention de la pression de vapeur saturante à cette température ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  Torr).

- *Structure cristallographique*

Le tétrachlorure de carbone appartient à la famille des méthylchlorométhanés (M.C.M) de formule  $(\text{CH}_3)_n \text{CCl}_{4-n}$ .

La molécule est tétraédrique, les distances interatomiques sont portées dans le tableau suivant :

	état cristallin	état liquide	état gazeux
C-Cl (Å)	1,773 [7]	1,766 [5] 1,767 [6]	1,769 [7] 1,765 [8]
	Cl-Cl (Å)	2,889 [7]	2,884 [5] 2,886 [6]

**Tableau II.1 : dimensions de la molécule**

Trois structures cristallines ont été observées à la pression atmosphérique [4, 9-13]

- la phase ordonnée existant à basse température (en deçà de 225 K) a une structure monoclinique notée II. A plus haute température, deux structures cristallines peuvent donner lieu à une phase plastique.
- l'une métastable, notée Ia est cubique à faces centrées et présente un point triple à 245,5 K
- l'autre notée Ib est stable. Elle possède une structure rhomboédrique. Son point triple est à 250,4 K.

Plusieurs auteurs [11-16] ont essayé de déterminer les conditions d'existence des différentes structures de  $\text{CCl}_4$ . Les résultats de leurs études, montrent l'influence des conditions opératoires sur le domaine de métastabilité du liquide et des phases Ia et Ib. les domaines d'existence de ces phases dépendent des vitesses de refroidissement et réchauffement de la masse ainsi que de la pureté de l'échantillon.

La phase Ia cubique à faces centrées a pour paramètre  $a = 8,34 \text{ \AA}$  à 238 K [10].

Les conditions de non extinction des raies sont de la forme :

$$h k l : (h + k), (k + l), (l + h) = 2n$$

$$h k 0 : (h, k) = 2n$$

$$h k k : (h + k) = 2n$$

La phase Ib de structure rhomboédrique a pour paramètre  $a = 14,4 \text{ \AA}$  [10]

La phase monoclinique, II, a pour paramètres, d'après [9] :

$$a = 20,3 \text{ \AA}$$

$$b = 11,5 \text{ \AA} \quad \beta = 111^\circ \text{ à } 213 \text{ K}$$

$$c = 19,9 \text{ \AA}$$

Les conditions de non extinction sont de la forme

$$h k l : h + k = 2n$$

$$h 0 l : \begin{cases} h = 2n \\ l = 2n \end{cases}$$

$$0 k 0 : k = 2n$$

le groupe spatial est  $C_{2/c}$

*- Pression de vapeur saturante*

Dans le domaine de température exploré, les valeurs des pressions de vapeur saturante déterminées à partir de mesures expérimentales [17-18] ou par le calcul [19] sont compatibles entre elles. Cependant ces valeurs diffèrent de celles mesurées par Mundel en 1913 [20] entre 205 et 225 K.

Nous avons également mesuré la pression de vapeur saturante dans un domaine de températures compris entre 185 et 249,9 K. Nos valeurs sont en accord avec celles déterminées récemment [17-19]. Nos points expérimentaux se placent sur deux droites dont les équations déterminées par régression linéaire sont les suivantes :

$$\text{Log}_{10} P(\text{Torr}) = -\frac{2\,282 \pm 20}{T} + 10,2 \pm 0,1 \quad \text{Pour } 185 \text{ K} < T < 225 \text{ K}$$

$$\text{Log}_{10} P(\text{Torr}) = -\frac{1\,978 \pm 20}{T} + 8,8(5) \pm 0,1 \quad \text{Pour } 225 \text{ K} < T < 249,9 \text{ K}$$

L'intersection des droites correspondant à ces équations, nous permet d'obtenir la température de transition phase plastique - phase ordonnée à 225 K. Cette valeur est en très bon accord avec celle déterminée par des techniques structurales [4, 9-12]. L'équation obtenue dans le domaine basse température, représente les variations de la pression de vapeur saturante en équilibre avec la phase monoclinique. Par ailleurs, l'équation obtenue dans le domaine haute température correspond aux variations de la pression de vapeur saturante en équilibre avec la phase désordonnée. Mais dans ce domaine, nous n'avons pu déceler le moindre accident caractérisant la transition phase Ia - phase Ib.

Cela ne nous paraît pas surprenant puisque, d'après Silver et Rudman [11], la variation d'enthalpie correspondant à cette transition est faible (164 cal./mole) et la variation de pente correspondante ( $\frac{164}{R \cdot \text{Ln}_{10}} = 35,8$ ) trop faible pour pouvoir être détectée

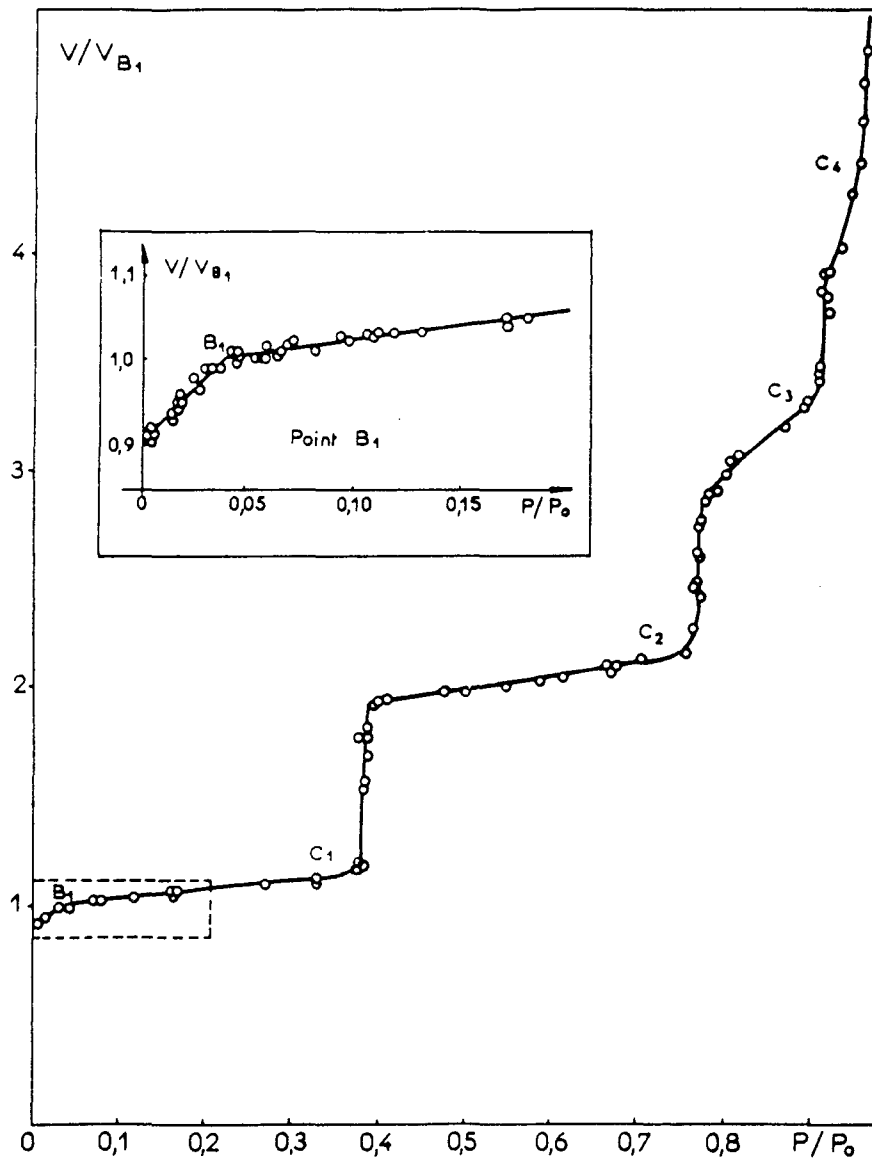


Figure II.1 : Isotherme d'adsorption à 77,3 K de krypton sur graphite exfolié [ 2 ]

$P$  : pression d'équilibre

$P_0$  : pression de vapeur saturante du krypton

$V/V_{B_1}$  : volume adsorbé rapporté au volume correspondant au complètement de la monocouche

dans nos conditions expérimentales (  $R$  : constante des gaz parfaits). D'autre part, nous n'avons pas pu mettre en évidence de changement de pente correspondant au point triple de la phase Ia (cubique à faces centrées). On peut donc penser que la phase existant au delà de 225 K est la phase Ib rhomboédrique. Cela nous paraît d'autant plus probable que la variation d'enthalpie déduite des équations précédentes et correspondant à la transition phase basse température - phase haute température (Ib-II)  $\Delta H = 1\,390$  cal/mole est en bon accord avec celle obtenue par Miller [19] ( $\Delta H_{II \rightarrow Ib} = 1\,350$  cal/mole) et légèrement supérieure à celles obtenues respectivement par Silver et col. [11] et par J.P. Dumas [16] ( $\Delta H_{II \rightarrow Ib} = 1\,070$  cal/mole et  $\Delta H_{II \rightarrow Ib} = 1\,171$  cal/mole).

Les températures critiques  $T_c(3D)$  et les températures de point triple  $T_t(3D)$  des trois adsorbats utilisés sont indiquées dans le tableau II-2 :

Adsorbats	$T_t(3D)$	$T_c(3D)$
Methane	90,7 K [20]	190,6K [20]
Krypton	115,8 K [20]	209,4 K [20]
$CCl_4$	250,4 K [11-16] 245,5 K	556 K [20]

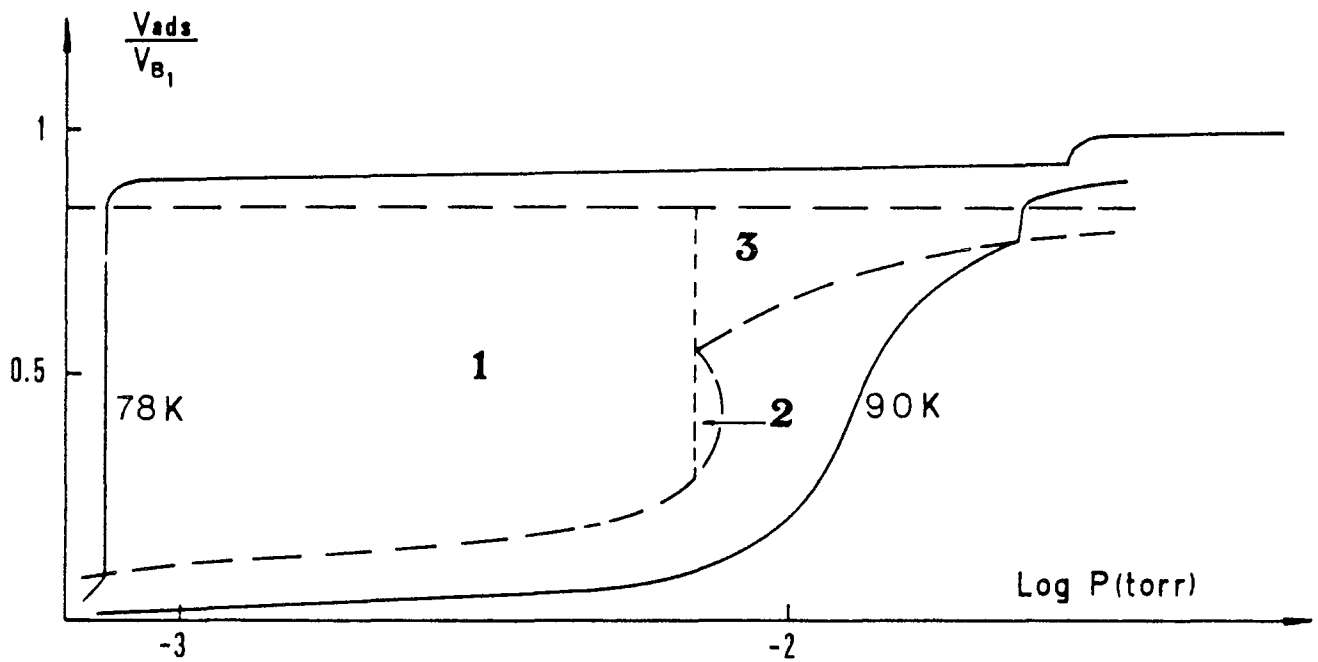
Tableau II.2

## 2.2 PROPRIÉTÉS BIDIMENSIONNELLES

Dans le paragraphe suivant nous rappelons les propriétés d'adsorption du krypton et du méthane précédemment établies et auxquelles nous nous référons pour l'étude des films mixtes (Kr -  $CCl_4$ ) et ( $CH_4$  -  $CCl_4$ ) sur graphite. Par ailleurs, les propriétés bidimensionnelles du tétrachlorure de carbone seront étudiées dans le chapitre III.

### 2.2 1 Adsorption de krypton sur graphite

L'adsorption de krypton sur graphite exfolié a fait l'objet de plusieurs études détaillées et cela grâce au développement des techniques structurales [23-25] qui ont permis de confirmer les prévisions faites à partir des résultats des études volumétriques [2, 21, 22]. L'adsorption de krypton s'effectue couche par couche jusqu'à la formation de la phase tridimensionnelle. A 77K, ce phénomène est représenté par une isotherme sur laquelle on peut distinguer au moins 5 marches verticales qui correspondent à la



**Figure II.2 : Diagramme de phase 2D de la monocouche de krypton sur graphite exfolié**

1 : Domaine de coexistence gaz-solide 2D

2 : Domaine de coexistence gaz-liquide 2D (ce domaine est inexistant d'après [23])

3 : Domaine de coexistence liquide ou fluide surcritique-solide 2D

$\frac{V_{ads}}{V_{B_1}}$  : Volume adsorbé rapporté au volume correspondant au complètement

de la monocouche

condensation de couches monomoléculaires successives selon des transitions de phase du premier ordre jusqu'à atteinte de la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (figure II.1). Le diagramme de phase de la monocouche de krypton est très particulier (figure II.2). Selon Larher [22] le domaine d'existence du liquide 2D est très étroit ( $T_t(2D) = 84,8 \text{ K}$  ;  $T_c(2D) = 85,3 \text{ K}$ ). D'autres auteurs [23] affirment que ce liquide est inexistant. A 77 K, la première marche traduit une coexistence entre un gaz 2D et un solide 2D commensurable avec le substrat de structure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30$ . Ce solide 2D n'a pas sa compacité maximale ; sous l'effet d'un accroissement de la quantité adsorbée, il se transforme en un solide incommensurable de densité voisine de celle d'un plan (111) du cristal 3D de krypton. La section d'encombrement d'une molécule de krypton au complètement de la monocouche incommensurable est égale à  $14,7 \text{ \AA}^2$  d'après [24].

### 2.2.2 Adsorption de méthane sur graphite

Thomy et Duval [2] ont montré que le méthane, comme le krypton et le xénon, mouille complètement la surface de graphite. L'adsorption s'effectue couche par couche jusqu'à atteinte de la pression de vapeur saturante (Fig. II.3). Ces auteurs, en traçant un réseau d'isothermes entre 77 et 90 K ont observé un dédoublement de la première marche en deux sous-marches qu'ils attribuent à des changements de phases successifs lors de la formation de la monocouche. Dans ce domaine de température la première sous-marche n'est pas verticale, elle est la signature d'une phase unique nommée fluide hypercritique en équilibre avec la phase tridimensionnelle tandis que la seconde indique le passage, à 77 K, du fluide hypercritique à un solide 2D selon une transition du premier ordre (Fig. II-4). Des études structurales, notamment la diffraction de neutrons [26,27,30] ainsi que les mesures de capacités calorifiques [28,29] ont permis d'identifier la nature des différentes phases adsorbées et d'en déduire le diagramme de phase de la monocouche dans un domaine de température de 20 à 100 K. Ces investigations précisent la position du point triple à 56 K [27] et celle de la température critique à 68,7 K [29]. A 77 K et pour des taux de recouvrement voisins de 0,8 couche, la phase solide observée est incommensurable dilatée. Elle se transforme progressivement en une phase solide incommensurable comprimée lorsque la monocouche est atteinte. La phase solide commensurable a pu être observée mais à des températures inférieures à 60 K. Le méthane adsorbé sur graphite semble avoir un comportement proche de celui du xénon [21] adsorbé sur le même substrat. Les domaines d'existence respectifs du liquide bidimensionnel de ces deux films présentent des étendues comparables : 13 K pour le film de méthane et 17 K pour celui de xénon ; ceci les différencie du système Kr/graphite qui a un diagramme de phase bien particulier comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent. De même, la phase commensurable du xénon n'est observée qu'à basse température (entre 60 et 70 K) [31]. A 77 K le xénon est incommensurable dilaté.

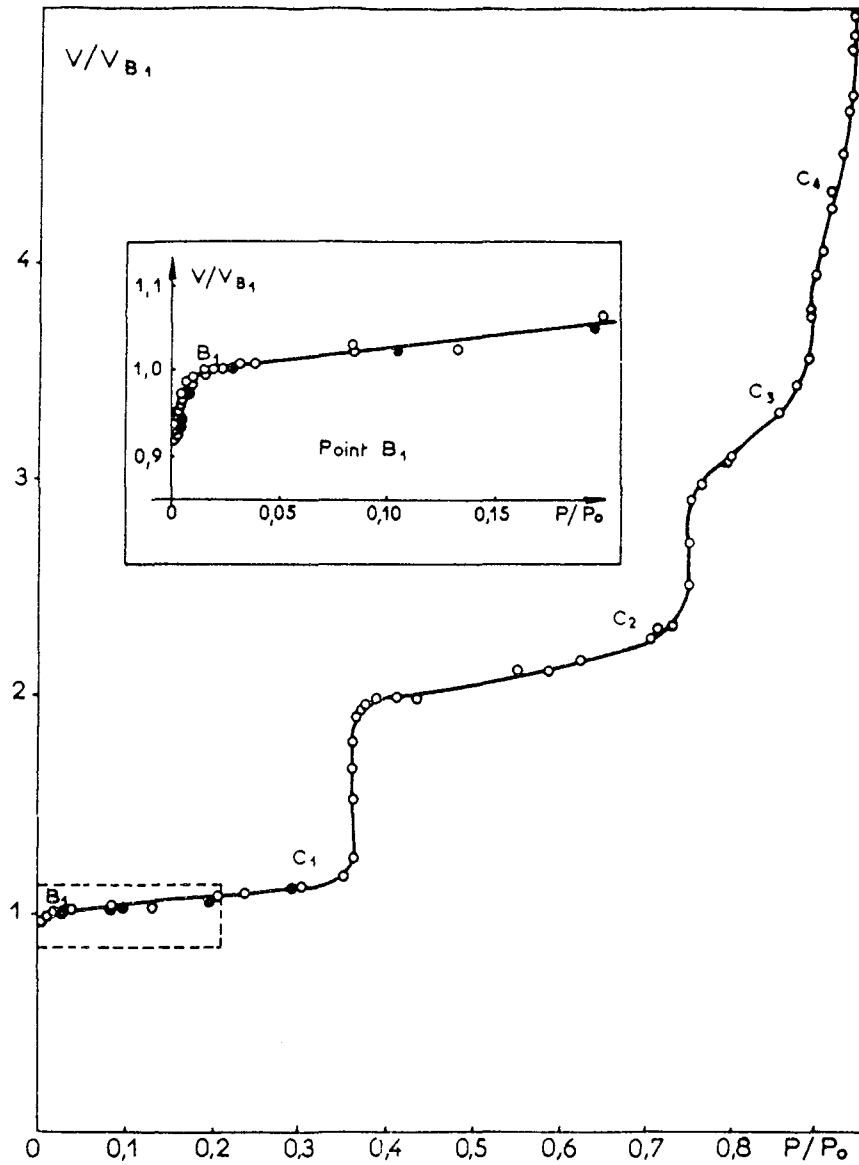


Figure II.3 : Isotherme d'adsorption à 77,3 K de méthane sur graphite exfolié [2]

$P$  : pression d'équilibre -  $P_0$  : pression de vapeur saturante du méthane  
 $V/V_{B_1}$  : volume adsorbé rapporté au volume correspondant au complètement de la monocouche



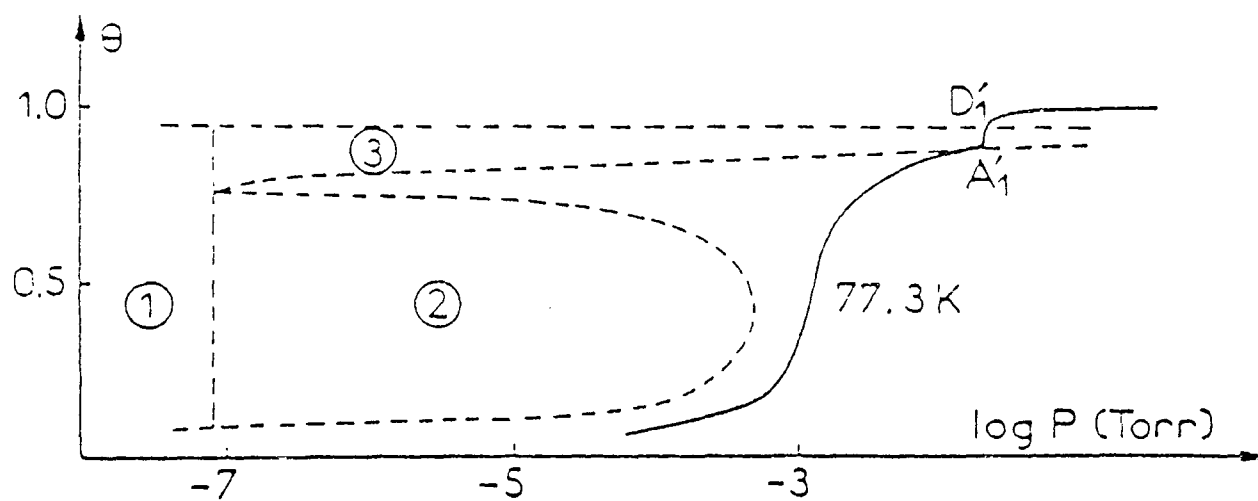


Figure IL4 : Diagramme de phase 2D de la monocouche de méthane sur graphite exfolié

- 1 : domaine de coexistence gaz-solide 2D
- 2 : domaine de coexistence gaz-liquide 2D
- 3 : domaine de coexistence liquide ou fluide surcritique-solide 2D
- $\theta$  : taux de recouvrement

THESE Mustapha ABDELMOULA

La page 54

est manquante dans l'original.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Larher  
J. Chim. Phys. 65 (1968), 1683
- [2] Thomy et Duval  
J. Chim. Phys. 67 (1970), 286
- [3] Nardon  
Thèse Nancy (1972)
- [4] S. Cohen, R. Powers and R. Rudman  
Acta Cryst B 35 (1979), 1670
- [5] A. H. Narten  
J. Chem. Phys. 65 (1976) 573
- [6] G. Reichelt, J. U. W. Dner and H.W Zimmerman  
Ber. bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 1050
- [7] L.S. Bartell, L.O. Brockway and R.H. Schwendemann  
J. Chem. Phys. 23 (1955) 1854
- [8] Y. Morino, Y. Nakamura and T. Iijima  
J. Chem. Phys. 32 (1960) 643
- [9] R. Rudman and B. Post  
Science 154 (1966), 1009  
Mol. Cryst. 5 (1968), 95
- [10] B. Post  
Acta Cryst. 12 (1959), 349
- [11] L. Silver and R. Rudman  
J. Phys. Chem. 74 (1970) 3314

- [12] J. P. Badiali, J. Bruneaux Poulle et A. Defrain  
J. Chim. Phys. 73 (1976), 113
- [13] V.E. Bean and S.D. Wood  
J. Chem. Phys. 72 (1980) 5838
- [14] Y. Koga and J.A. Morrison  
J. Chem. Phys. 62 (1975) 3359
- [15] J.A. Morrison and E.L. Richards  
J. Chem. Therm. 8 (1976) 113
- [16] J.P. Dumas  
J. Phys. C 12 (1979) 2225
- [17] C. Pierce  
J. Phys. Chem. 72 (1968) 1955
- [18] P.W. Stephens and F. Huth  
Phy. Rev. B 32 (1985) 1733
- [19] G. A. Miller  
J. Chem. and Eng. Data Vol. 7 (1962), 353
- [20] Handbook of Chemistry and Physics  
69<sup>ème</sup> col. 1988-1989
- [21] A. Thomy, X. Duval and J. Regnier  
Surf. Science Reports, 1 (1981), 1
- [22] Y. Larher  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 70 (1974), 320
- [23] D. M. Butler, J. A. Litzinger, C. A. Stewart and R. B. Griffiths  
Phys. Rev. Letters, 42 (1979), 1289
- [24] M. D. Chinn and S. C. Fain  
J. Vacuum Sci. Technol., 14 (1977), 314

- [25] R. J. Birgeneau, E. M. Hammonds, P. Heiney, P. W. Stephens, and P.M Horn  
"Ordering in two dimensions" Edited by S. Sinha (Elsevier, New York, 1980)
- [26] P. Vora, S. K. Sinha and K. Crawford  
Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 704
- [27] A. Glachant, J. P. Coulomb, M. Bienfait  
J. Phys. Lett. 40L (1979), 543
- [28] R. Marx and E. F. Wasserman  
Surf. Sci. 117 (1982), 267
- [29] H. K. Kim and M. H. W. Chan  
Phys. Rev. Lett. 53 (1984), 170
- [30] J. P. Coulomb  
Thèse Aix-Marseille II (1981)
- [31] P.S. Shabab-Retchkiman and J.A. Venables  
Surf. Sci. 105 (1981) 536



**CHAPITRE III :**  
**ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE**  
**SUR GRAPHITE : ETUDE PAR VOLUMETRIE D'ADSORPTION**





## **Plan du chapitre III**

### **ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE : ETUDE PAR VOLUMETRIE D'ADSORPTION**

<b>3. 1 REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS</b>	<b>63</b>
<b>3. 2 RESEAU D'ISOTHERMES D'ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE</b>	<b>64</b>
<b>3. 2 1 Propriétés de la 1ère marche</b>	<b>67</b>
<b>3. 2 2 Propriétés de la 2ème marche</b>	<b>75</b>
<b>3.2 3 Propriétés de mouillage de CCl<sub>4</sub></b>	<b>78</b>
<b>3. 3 CONCLUSION</b>	<b>80</b>



## ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE

### SUR GRAPHITE : ETUDE PAR VOLUMETRIE D'ADSORPTION

L'adsorption du film pur de  $\text{CCl}_4$  sur graphite constitue une première étape vers l'étude des films mixtes formés par adsorption de krypton ou de méthane sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$  car la détermination des diagrammes 2D des films mixtes passe avant tout par la connaissance des diagrammes de phases de chacun des gaz lorsqu'il est adsorbé seul sur la surface.

#### 3.1 - REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS.

Jusqu'à présent l'adsorption de  $\text{CCl}_4$  sur graphite n'a donné lieu qu'à peu d'études. Une première série de neuf isothermes d'adsorption sur noir de carbone graphité P 33 a été tracée par Ross et Machin [1] à des températures comprises entre 231 et 320 K et dans le domaine de la monocouche. Seule l'isotherme tracée à 231 K comporte une marche verticale (pression de marche  $8,8 \cdot 10^{-3}$  Torr). A partir des valeurs des paramètres qui permettent d'ajuster l'équation théorique de Van der Waals à deux dimensions aux résultats expérimentaux, ces auteurs déduisent la chaleur d'adsorption pour les très faibles taux de recouvrement ( $Q_{\text{st}} = 9,25$  k cal/mole) ainsi que la température critique bidimensionnelle ( $T_c(2D) = 235$  K). Mais comme l'a fait remarquer Larher [2], ces résultats ne doivent être pris en compte qu'avec beaucoup de réserve car le modèle de Van der Waals décrit mal ce type d'adsorption.

Par ailleurs, Kiselev et col. [3] ont tracé une isotherme à 293 K jusqu'à une pression relative de 0,8 sur du carbone graphité à 3 000° C. De plus, ces auteurs ont calculé la valeur de la section d'encombrement d'une molécule de  $\text{CCl}_4$  adsorbée sur la surface en fonction de sa position ainsi que sa mobilité. Ils ont obtenu des valeurs comprises entre 23 et 38 Å<sup>2</sup> selon le modèle choisi.

Pour vérifier la validité de l'équation de Hill relative à l'adsorption mobile, Pierce [4] a tracé quatre isothermes entre 231 K et 273 K sur noir de carbone graphité. Il a mis en évidence l'existence d'une 2ème marche à 231,5 K. Il a montré que l'équation de Hill n'était pas applicable à ce type d'adsorption, au moins pour des taux de recouvrement supérieurs à 0,5.

Récemment Lane et col. [5] ont étudié par simulation de Monte Carlo l'adsorption de  $\text{CCl}_4$  sur graphite. Mais en comparant leurs isothermes à celles de Ross et Machin, ils ont constaté que leurs résultats sont en désaccord : à 231 K la hauteur de marche de l'isotherme théorique est 3 fois plus faible que celle de l'isotherme expérimentale et la valeur de pression de marche est deux fois plus forte.

L'étude la plus complète et la plus récente a été effectuée par diffraction de rayons X par Stephens et Huth [6]. Ils ont adsorbé sur du graphite exfolié du tétrachlorure de carbone dans un domaine de températures comprises entre 100 K et 250 K. Les taux de couverture étudiés variaient de 0,3 monocouche jusqu'à des quantités suffisantes pour observer la phase tridimensionnelle. A partir de leurs résultats, ils ont proposé un diagramme de phase du film de tétrachlorure de carbone, dont les principales caractéristiques sur lesquelles nous reviendrons au cours de cet exposé sont les suivantes :

- Aux températures inférieures à 216 K, une seule couche monomoléculaire est adsorbée.

- Il existe un point triple bidimensionnel  $T_t$  (2D) à 195 K.

- A son complètement, la monocouche a une structure solide hexagonale incommensurable et la section d'encombrement de  $\text{CCl}_4$  est  $30,6 \text{ \AA}^2$ .

- Une deuxième couche adsorbée se forme avant la condensation tridimensionnelle à partir de 216 K. La phase solide de la bicouche fond à 236 K.

- Un film liquide épais de pré-mouillage est observé à 246 K, il comporte environ dix couches adsorbées.

### **3.2 - RESEAU D'ISOTHERMES D'ADSORPTION DU TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE**

Nous avons tracé un réseau d'isothermes entre 215 K et 260 K, la figure III 1 nous en donne une vue d'ensemble. Dans tout le domaine de températures exploré, les courbes présentent deux marches, correspondant à deux couches adsorbées, sauf à 215,5 K, température à laquelle une seule marche est observée avant atteinte de la pression de vapeur saturante. Dans le tableau suivant, nous indiquons les valeurs des pressions de transition relatives à chaque isotherme.

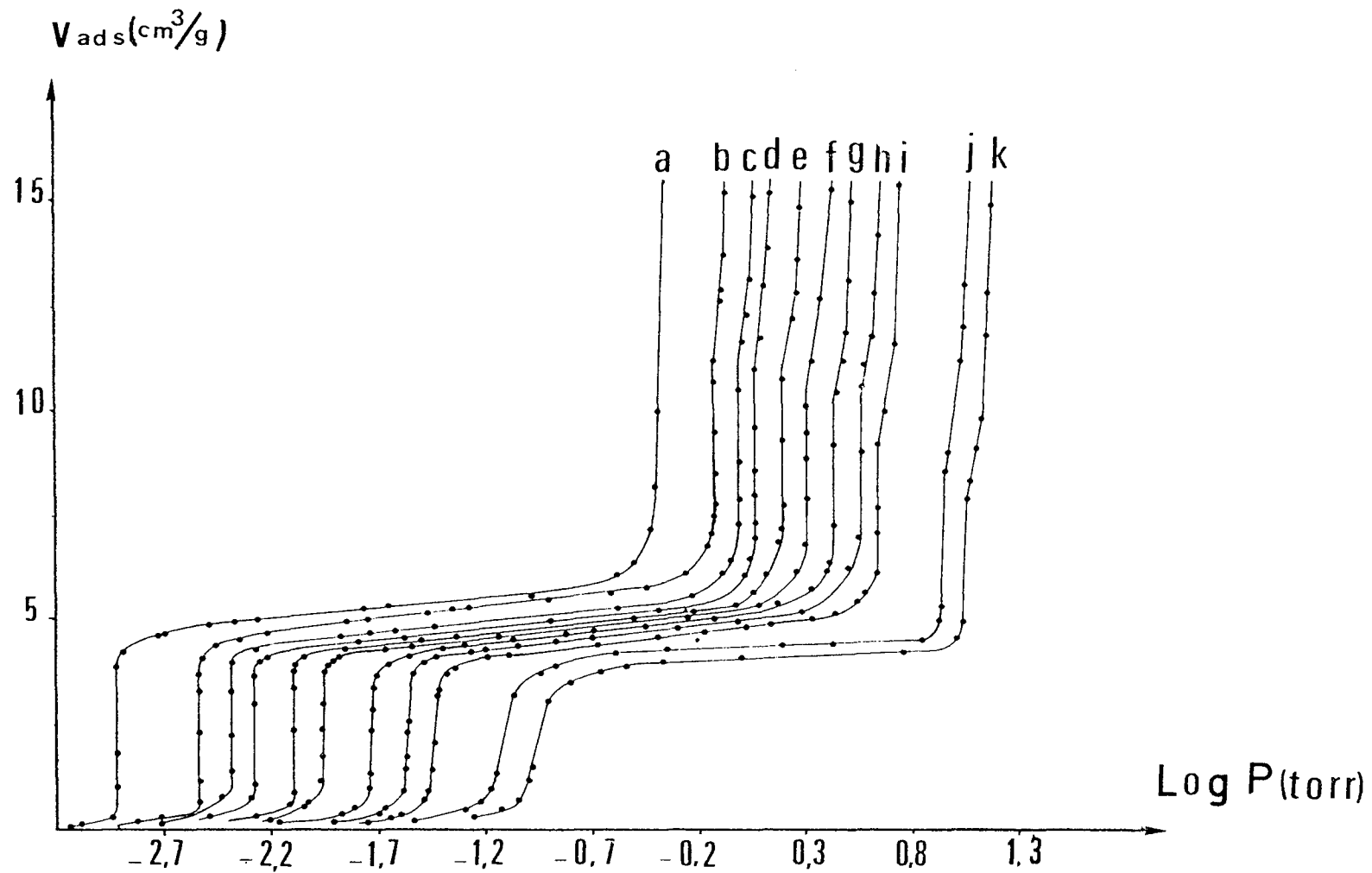


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption de tétrachlorure de carbone sur graphite exfolié

a : 215,5 K ; b : 222,8 K ; c : 225,8 K ; d : 228 k ; e : 231,7 K ; f : 234, 8 K

g : 238,8 K ; h = 242,9 K ; i : 245,9 K ; j : 256 K ; k = 260 K

T(K)	Pressions de marche (Torr)		Pressions de vapeur saturante (Torr)
	1 <sup>ère</sup> marche	2 <sup>ème</sup> marche	
215,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$		0,43
222,8	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,91
225,8	$4 \cdot 10^{-3}$	0,99	1,22
228	$5,2 \cdot 10^{-3}$	1,18	1,51
231,75	$7,8 \cdot 10^{-3}$	1,62	2,06
234,8	$10,7 \cdot 10^{-3}$	2,06	2,67
238,8	$18 \cdot 10^{-3}$	2,72	3,61
242,9	$27 \cdot 10^{-3}$	3,68	5,04
245,9	$34 \cdot 10^{-3}$	4,4	6,39
256	$76 \cdot 10^{-3}$	8,6	12
260	0,108	11	16

Tableau III - 1

Pressions de marches et pressions de vapeur saturante de  $\text{CCl}_4$  sur graphite

Dans le tableau III - 2, nous comparons les valeurs des pressions de transition que nous avons obtenues avec celles mesurées à mi-hauteur des marches sur les isothermes d'adsorption tracées antérieurement à des températures voisines.

T(K)	P <sub>1</sub> (Torr)	P <sub>2</sub> (Torr)	indice 1 : 1ère marche indice 2 : 2ème marche
231,75 K	7,8 . 10 <sup>-3</sup>	1,62	notre travail
231,2	8,8 . 10 <sup>-3</sup>		[1]
231,5	0,01	1,55	[4]
257,2	7,1 . 10 <sup>-2</sup>		[1]
256	7,6 . 10 <sup>-2</sup>	8,6	notre travail

Tableau III - 2

### Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature

Pour l'isotherme tracée à 231,75 K nous obtenons une pression de première marche légèrement inférieure à celles obtenues par Ross [1] et par Pierce [4] à des températures équivalentes. En regardant de très près leurs isothermes, nous constatons qu'elles sont légèrement inclinées alors que notre isotherme comporte une première marche verticale. Ces différences peuvent être imputées soit à la mesure de la température ou à son homogénéité dans l'échantillon soit à la texture de celui-ci. En effet ces auteurs ont utilisé comme substrat du noir de carbone graphité qui est certainement moins homogène que le graphite exfolié [11].

#### 3.2.1 Propriétés de la 1ère marche

- *Calcul de grandeurs thermodynamiques associées à l'adsorption d'une monocouche*

Dans le domaine de températures exploré la pression de marche varie avec la température selon la relation :

$$\text{Log}_{10} P_1 \text{ (Torr)} = -\frac{2\,476 \pm 40}{T} + 8,58 \pm 0,2$$

Les coefficients A = 2 476 et B = 8,58 ont été déterminés par régression linéaire.

La chaleur isotérique est calculée à partir de la relation :

$$Q_{st} = 2,3 \cdot R \cdot A$$

R : constante des gaz parfaits = 1,986 cal/mole K

$$2,3 = \text{Ln } 10$$

Adsorbats	CCl <sub>4</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	Kr
Q <sub>st</sub> (kcal/mole)	11,3	8,5	11,5	10,3	3,57	4,19
Références	présent travail	[7]	[7]	[13]	[11]	[11]

**Tableau III - 3 :**

**Comparaison des chaleurs d'adsorption d'hydrocarbures et du krypton**

Sur le tableau III - 3, nous constatons que les chaleurs d'adsorption du krypton et du méthane sont nettement inférieures à celles des autres adsorbats. Ceci implique que les interactions des hydrocarbures (mis à part CH<sub>4</sub>) avec la surface de graphite sont plus importantes. De plus la valeur obtenue pour CCl<sub>4</sub> est du même ordre de grandeur que celle des autres hydrocarbures.

Par ailleurs les enthalpies et entropies différentielles de la monocouche de tétrachlorure de carbone sont calculées à partir des relations :

$$\overline{\Delta H} = -2,3 \times R (A - A_0)$$

$$\overline{\Delta S} = -2,3 \times R (B - B_0)$$

où A<sub>0</sub> et B<sub>0</sub> sont les coefficients correspondant à la variation de la pression de vapeur saturante avec la température.

Comme nous l'avons souligné au chapitre II le tétrachlorure de carbone tridimensionnel subit une transition d'une phase plastique à une phase ordonnée à 225 K. A chaque phase correspond un couple de coefficients A<sub>0</sub> et B<sub>0</sub>. Dans le tableau III-4 nous rappelons leurs valeurs et nous indiquons les enthalpies et entropies différentielles calculées en prenant comme référence chacune de ces phases, ainsi que le liquide 3 D.



Phase de référence	A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	A	B	ΔH (Kcal/mole)	ΔS (cal/mole K)
II	2282	10,2	2476	8,6	- 0,89	7,3
Ib	1978	8,85	2476	8,6	- 2,3	1,14
liquide	1774 [19]	8,004 [19]	2476	8,6	- 3,2	- 2,74

Tableau III-4

**Enthalpies et entropies différentielles de la monocouche de CCl<sub>4</sub> sur graphite.**

Dans la phase tridimensionnelle, la valeur de l'entropie de fusion au point triple est de 2,4 cal/mole K [19]. Selon la phase tridimensionnelle de référence choisie, plastique, ordonnée ou liquide, l'entropie différentielle du film est soit du même ordre de grandeur soit supérieure à l'entropie de fusion au point triple 3D. Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une transition gaz-liquide 2D en première marche, en accord avec les résultats de P.W. Stephens et col. [6].

*- Calcul de la température critique de la 1ère marche*

Par analogie au cas tridimensionnel, la température critique bidimensionnelle est la température au-delà de laquelle le passage de la phase diluée à la phase dense se produit de façon continue.

Jusqu'à présent, le seul travail mentionnant un calcul de température critique bidimensionnelle de CCl<sub>4</sub> sur graphite est celui effectué par Ross et Machin [1] qui ont utilisé l'équation de Van der Waals à deux dimensions. Pour estimer T<sub>c</sub> (2D), nous avons utilisé la méthode préconisée par Nardon et Larher [9] qui consiste à porter  $\frac{d \text{Log } P}{dN}$  en fonction de la température. Cette grandeur, représentée dans la figure III.2 est d'abord proche de 0 puis subit une brusque croissance à partir de la température critique T<sub>c</sub>(2D) = 233 ± 0,5 K.

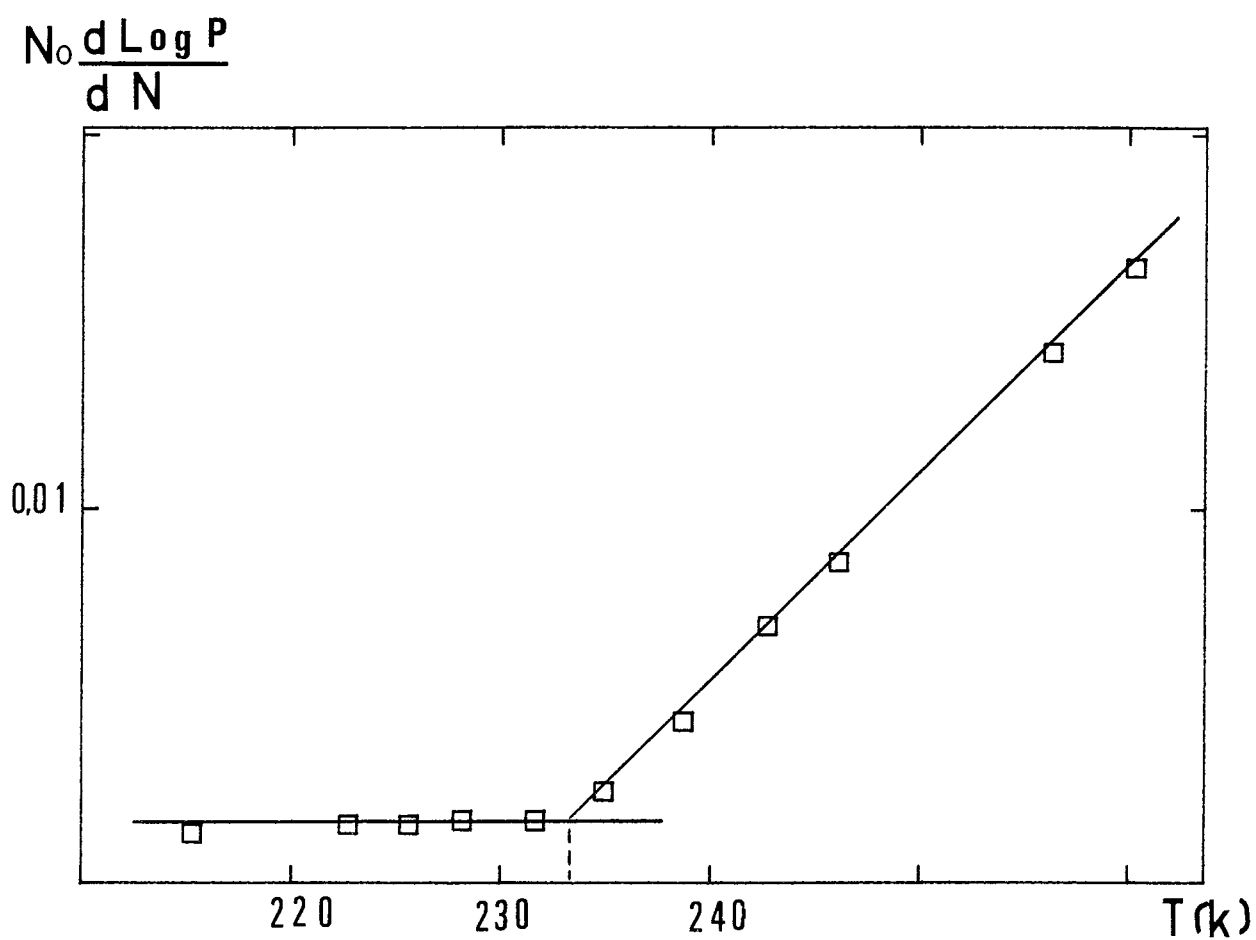


Figure III.2 : température critique bidimensionnelle de la première marche

Adsorbats	$T_c(2D)$	$\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)}$	Références
Kr	85	0,416	[18]
Xe	117	0,4	[11]
CH <sub>4</sub>	75	0,39	[11]
	68,7	0,36	[16]
CF <sub>4</sub>	98,5	0,43	[14]
	93	0,41	[17]
CCl <sub>4</sub>	233	0,42	Présent travail

Tableau III - 5

## Températures critiques 2D de molécules tétraédriques et de gaz rares sur graphite.

Dans le tableau III - 5, nous rappelons les valeurs des températures critiques et des rapports  $\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)}$  de systèmes modèles (gaz rares, méthane) que nous comparons à celles des molécules tétraédriques telles que CF<sub>4</sub> et CCl<sub>4</sub>. L'ensemble de ces résultats expérimentaux, à part la valeur correspondant à CH<sub>4</sub> [16] montre que  $\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)}$  est voisin de 0,4. Cette valeur est celle attendue pour des adsorbats obéissant à la loi des états correspondants. Il faut toutefois remarquer que le rapport des températures de point triple 2D et 3D de CCl<sub>4</sub> est égal à  $\frac{T_t(2D)}{T_t(3D)} = \frac{195}{250} = 0,78$  [6] alors que la loi des états correspondants prévoit une valeur de 0,6.

*- Nature des phases dans la monocouche*

Les isothermes que nous avons présentées sont obtenues à des températures largement supérieures à la température de point triple 2D déterminée par P.W. Stephens et M.F. Huth (195 K, [6]). L'unique marche observée correspond donc très certainement à une condensation de CCl<sub>4</sub> 2D liquide selon une transition de phase du premier ordre aux températures inférieures à la température critique 2D (233 K) et à la formation d'un fluide surcritique au delà.

D'autre part, l'étude structurale indique qu'à son complètement la monocouche est solide jusqu'à 246 K [6].

Nos isothermes ne comportent aucune sous marche ni aucun accident que l'on pourrait attribuer à une transition liquide-solide 2D du premier ordre (fig. II.1 et II.3). Nous pensons donc que cette transition est continue. Comme le palier entre les marches des isothermes tracées à des températures inférieures à 246 K est très incliné (15 % de la hauteur totale de la marche) il est très probable que la solidification se produise progressivement le long de ce palier.

Cette dernière conclusion diverge de celle de P.W. Stephens et M.F. Huth qui proposent une transition liquide-solide du premier ordre. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre concernant l'étude structurale par rayons X du film pur de tétrachlorure de carbone.

- Section d'encombrement  $\sigma$

Le calcul de cette grandeur a été effectué en comparant les quantités de  $\text{CCl}_4$  et Kr adsorbées à la monocouche et en admettant  $\sigma(\text{Kr}) = 14,7 \text{ \AA}^2$  au complètement de celle-ci [10]. On appellera  $V_{B1}$  les quantités adsorbées au complètement de la monocouche. Soient  $V_{B1}(\text{Kr})$  et  $V_{B1}(\text{CCl}_4)$  ces quantités pour Kr et  $\text{CCl}_4$  respectivement.

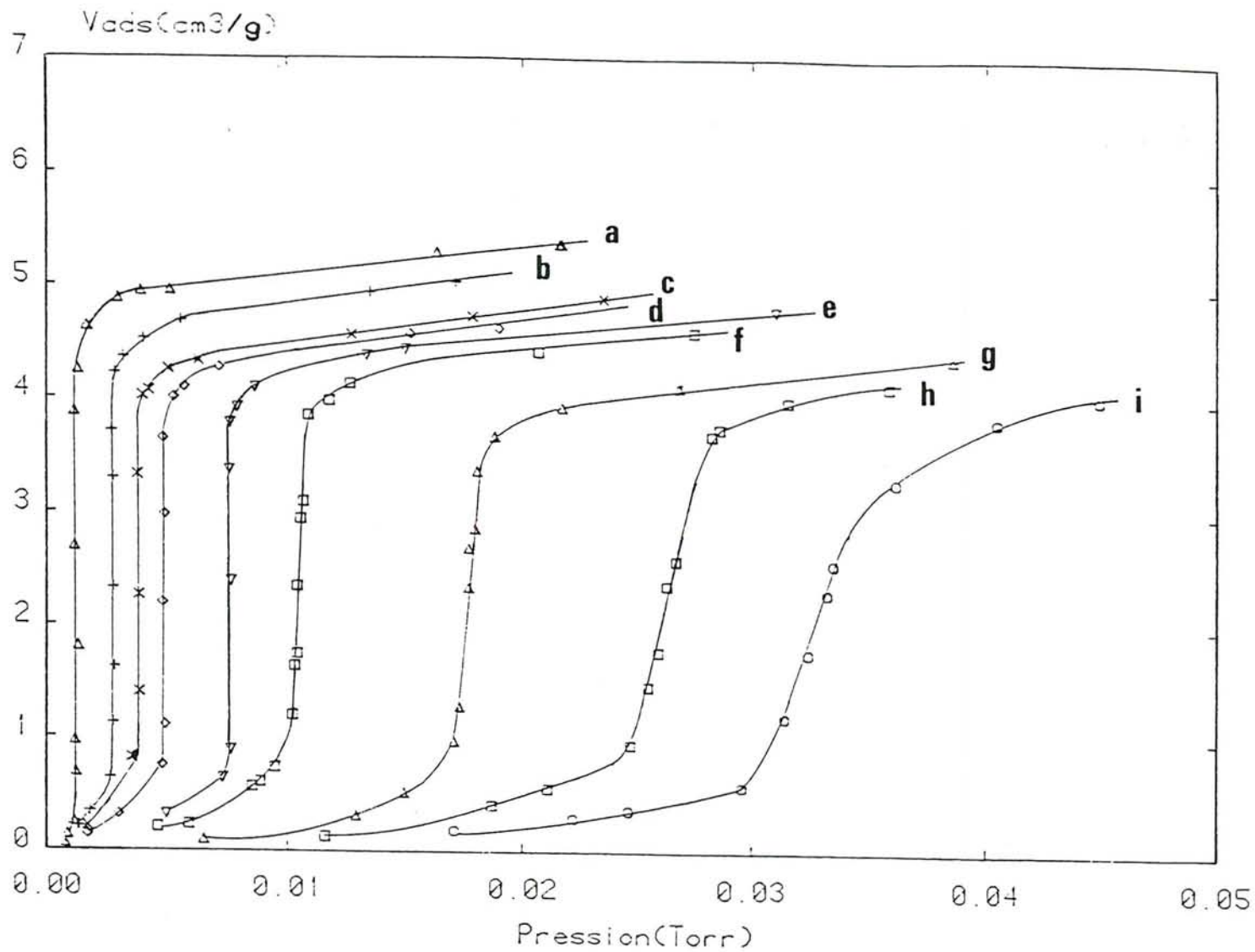
$$\sigma(\text{CCl}_4) = \frac{V_{B1}(\text{Kr}) \sigma(\text{Kr})}{V_{B1}(\text{CCl}_4)}$$

où  $\sigma(\text{CCl}_4)$  et  $\sigma(\text{Kr})$  représentent respectivement les sections d'encombrement de  $\text{CCl}_4$  et Kr.

Nous observons le même phénomène que celui mis en évidence lors de l'étude du cyclohexane adsorbé sur graphite [15]. La première marche est suivie d'un palier incliné : la quantité adsorbée varie d'environ 15% du début à la fin du palier en ce qui concerne les isothermes tracées en dessous de 250 K. Par contre les isothermes tracées à 256 et à 260 K présentent un palier entre marches horizontal. Par conséquent la section d'encombrement  $\sigma$  de la molécule de tétrachlorure de carbone dépend de l'endroit choisi comme point correspondant au complètement de la monocouche. Nous avons calculé la section d'encombrement  $\sigma$  en fonction de la quantité adsorbée le long du palier, notamment pour les points  $B_1, B'_1, B''_1$  (figure III-4) :

- pour le point  $B_1$  en début de palier sur l'isotherme 238,8 K on obtient  $\sigma(\text{CCl}_4) = 33,9 \text{ \AA}^2$ .

- point  $B'_1$  au milieu du palier, on obtient  $\sigma(\text{CCl}_4) = 31,2 \text{ \AA}^2$  valeur très proche de celle obtenue par diffraction de rayons X par Stephens et col. [6] qui est de  $30,6 \text{ \AA}^2$ .



**Figure III.3 : Réseau d'isothermes de  $\text{CCl}_4/\text{Gr}$  dans le domaine de la monocouche**

a : 215,5 K ; b : 228,8 K ; c : 225,8 K ; d : 228 K ; e : 231,7 K ; f : 234,8 K ;

g : 238,8 K ; h : 242,9 K ; i : 245,9 K

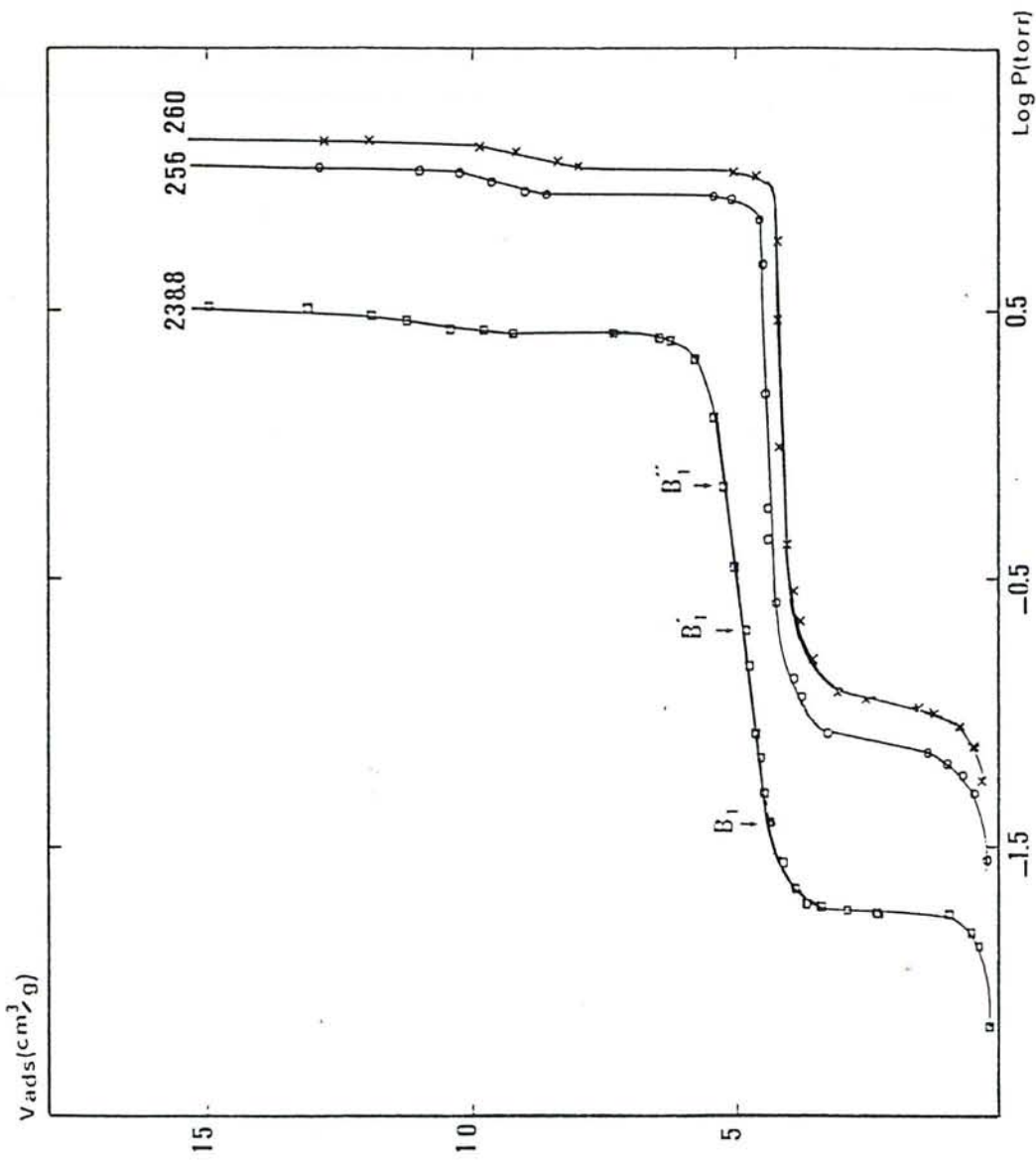


Figure III.4 : Choix du complément de la monouche

- point B''<sub>1</sub> en fin de palier  $\sigma(\text{CCl}_4) = 28,6 \text{ \AA}^2$

D'après ces différentes valeurs, nous situons le point de complètement de la monocouche au point B'<sub>1</sub>, au milieu du palier.

### 3.2.2 Propriétés de la 2<sup>ème</sup> marche

A part Stephens [6], un seul auteur, Pierce, a étudié l'adsorption de tétrachlorure de carbone sur graphite au-delà de la première marche et cela à une seule température, soit 231,5 K [4]. Sur le réseau d'isothermes, nous avons observé une seule marche à 215,5 K et pour des températures supérieures à 215,5 K deux marches sont nettement discernables, comme on peut le voir sur la figure III - 5. Par régression linéaire, nous avons déterminé la loi de variation de la pression de transition de deuxième marche avec la température :

$$\text{Log}_{10} P_2(\text{Torr}) = - \frac{1805 \pm 20}{T} + 8,0 \pm 0,1$$

Nous avons déterminé dans le chapitre II la loi de variation de la pression de vapeur saturante du  $\text{CCl}_4$  dans le domaine basses températures : (185 K < T < 225 K)

$$\text{Log}_{10} P_0(\text{Torr}) = - \frac{2282}{T} + 10,2$$

En portant sur la même figure III-6 ces deux droites, nous constatons qu'elles se coupent en un point qui correspond à la température d'apparition de la 2<sup>ème</sup> marche :

$$T = 216,8 \text{ K}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par diffraction de rayons X [6]  
 $T = 216 \text{ K}$ .

### - grandeurs énergétiques

A partir des droites représentant les lois de variation avec la température de la pression de vapeur saturante et de la pression de deuxième marche nous avons calculé les enthalpies et entropies différentielles de la deuxième marche ainsi que la chaleur isostérique.

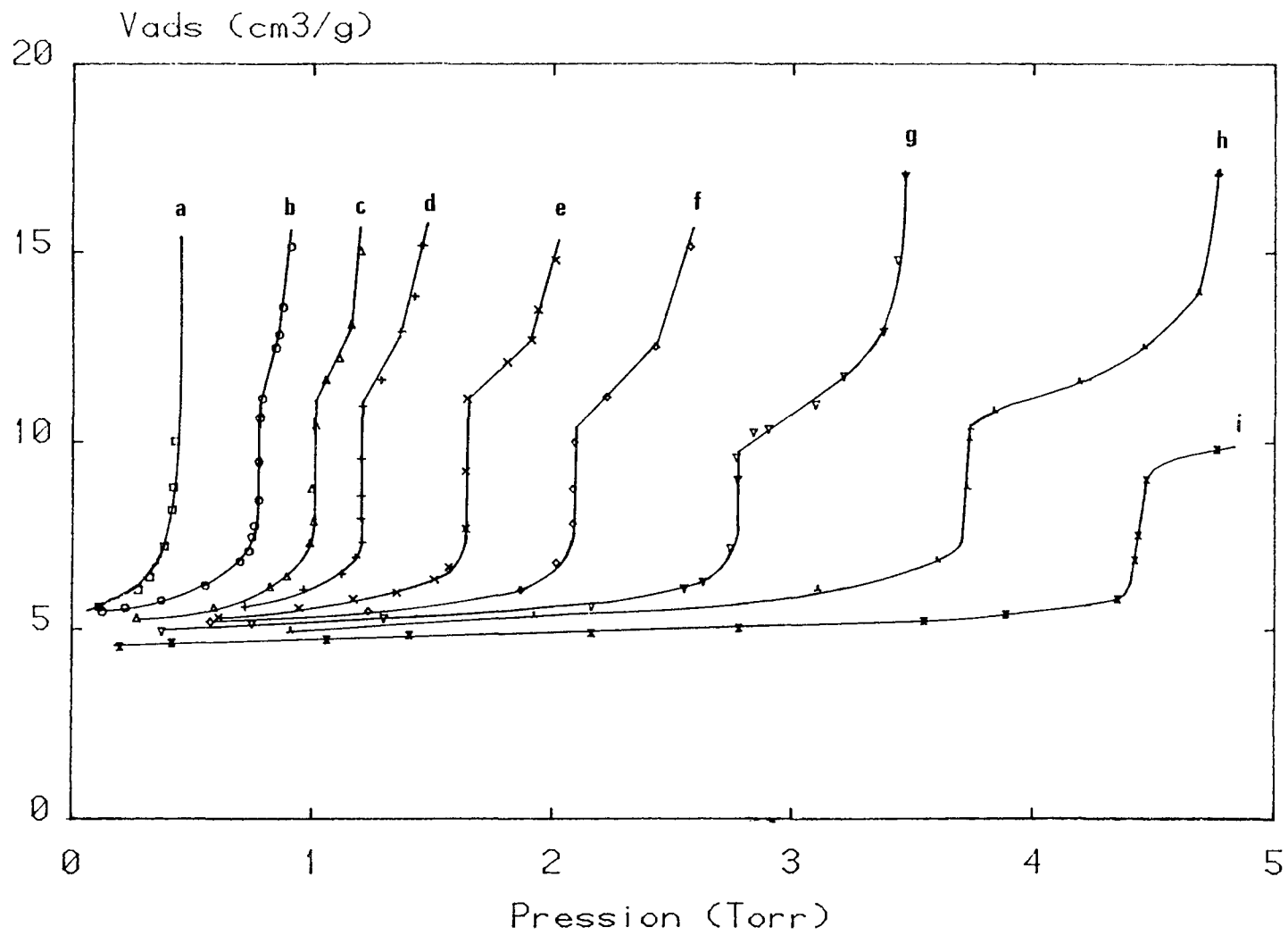


Figure III.5 : Réseau d'isothermes de  $\text{CCl}_4/\text{Gr}$  dans le domaine de la deuxième couche

a : 215,5 K ; b : 222,8 K ; c : 225,8 K ; d : 228 K ; e : 231,7 K ;

f : 234,8 K ; g : 238,8 K ; h : 242,9 K ; i : 245,9 K



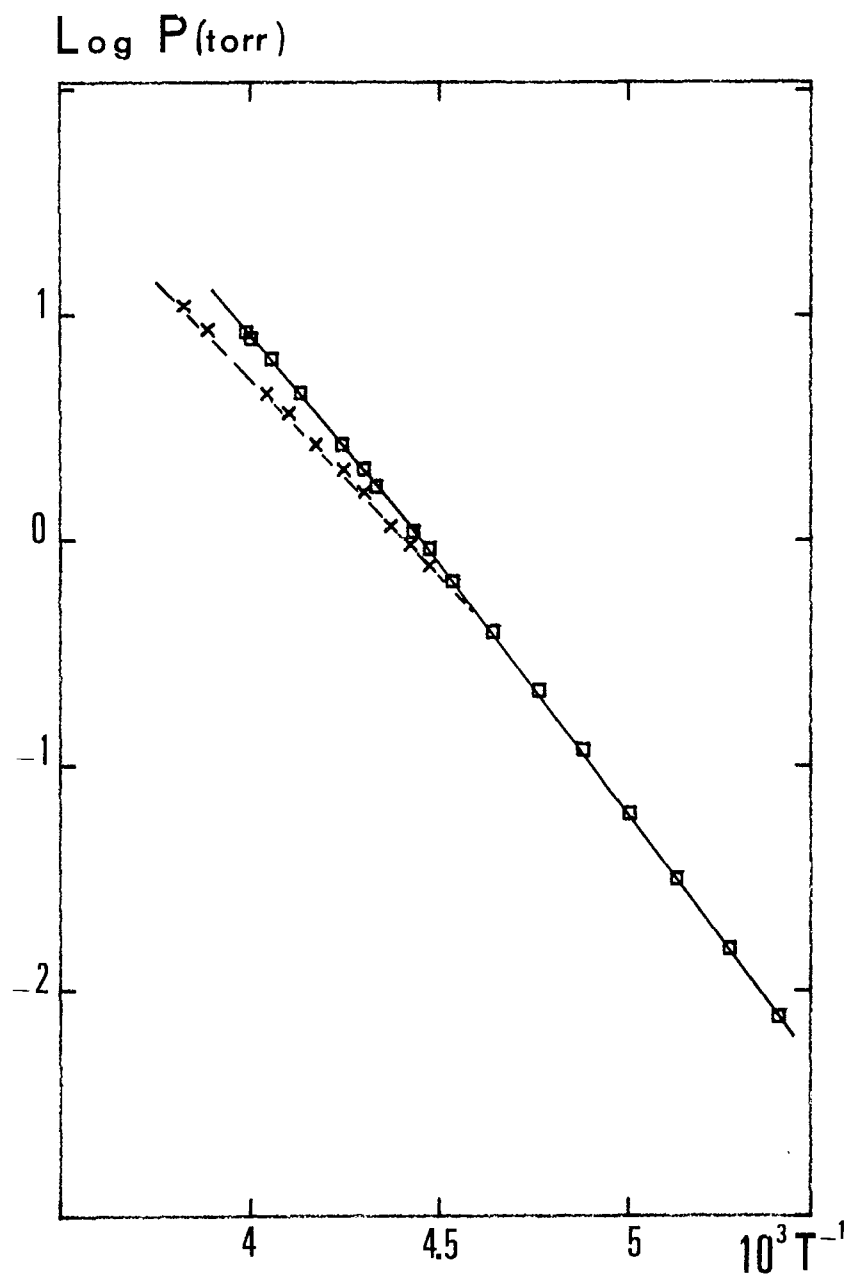


Figure III.6 : Température d'apparition de la deuxième marche

□ : variation de la pression de vapeur saturante avec la température

x : variation de la pression de seconde marche avec la température

Phase de référence	A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	A	B	ΔH (kcal/mole)	ΔS (cal/moleK)
II	2282	10,2	1805	7,99	2,2	10,1
Ib	1978	8,85	1805	7,99	0,8	3,92
liquide	1774	8,004	1805	7,99	-0,15	-0,06

Tableau III.6

$$\rightarrow Q_{st} = 2,3 R \cdot 1805 = 8,2 \text{ kcal/mole}$$

Les coefficients A et B de l'équation  $\text{Log}_{10} P = -\frac{A}{T} + B$  qui régissent la variation de la pression de deuxième marche avec la température sont très voisins de ceux obtenus pour la phase liquide tridimensionnelle. Ceci s'apparente au cas du film d'éthylène adsorbé sur graphite [20].

*- Température critique de la 2ème marche*

Sur la figure III-5, nous constatons que la deuxième marche de l'isotherme est verticale jusqu'à la température de 238,8 K, à partir de 242,5 K elle est inclinée. La température critique de la 2ème marche se situe donc entre 238,8 K et 242,5 K. Par la méthode préconisée par Larher [9], nous obtenons  $T_c(2D)^{(2)} = 239 \pm 1 \text{ K}$  (figure III-7)

Le rapport  $\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)} = 0,43$  reste toujours comparable à celui des autres systèmes à adsorbats globulaires.

### 3.2.3 Propriétés de mouillage de $\text{CCl}_4$

Le tétrachlorure de carbone appartient à la catégorie des adsorbats "partiellement mouillants" vis-à-vis du graphite. Jusqu'à au moins 245,9 K, nous avons observé au maximum deux marches avec une deuxième marche apparaissant à 216,8 K. Nous avons tracé deux isothermes au delà du point triple tridimensionnel (250 K) mais nous n'avons pu déceler l'existence d'une troisième marche. Toutefois, nous ne devons pas négliger la présence de la condensation capillaire qui peut devenir suffisamment importante, lorsqu'on s'approche de la pression de vapeur saturante, pour masquer les marches d'ordre supérieur des isothermes.

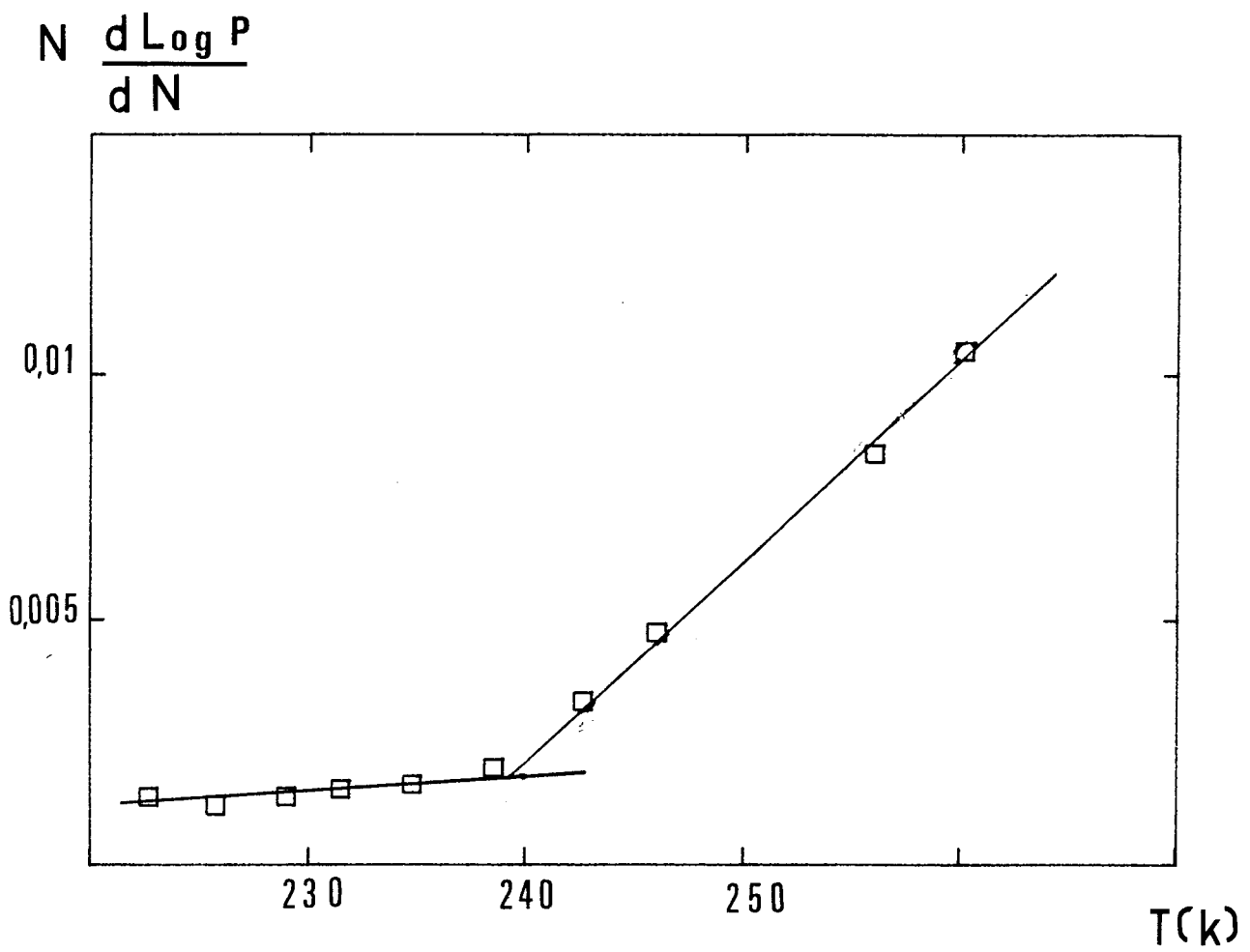


Figure III.7 : Température critique bidimensionnelle de deuxième marche

La seule différence que nous ayons pu observer entre les isothermes tracées en-deçà et au-delà de 250 K concerne le palier entre marches. A basse température il est incliné, et pour les isothermes tracées à 256 K et 260 K, ce palier est horizontal.

Ceci est probablement lié au fait qu'au dessus de 250 K, la monocouche adsorbée ne change pas de densité et reste liquide le long du palier avant la condensation de la bicouche liquide. Ce résultat paraît compatible avec l'étude de Stephens et col. [6] qui ont observé, aux environs de 250 K, l'existence d'un film liquide épais (environ 10 couches).

### 3.3 CONCLUSION

La confrontation de cette étude thermodynamique avec les travaux antérieurs [6] conduit aux conclusions suivantes :

- dans tout le domaine de températures exploré, nous observons au maximum deux marches avec une deuxième marche apparaissant à 216,8 K.
- les températures critiques de condensation bidimensionnelle des deux premières couches sont respectivement égales à 233 et 239 K.
- la première marche correspond à la transition gaz-liquide et la solidification semble s'effectuer progressivement le long du palier.
- l'existence d'un palier horizontal pour les isothermes tracées à 256 K et 260 K indiquerait que la monocouche est liquide à son complètement. Ce résultat paraît compatible avec l'existence d'un film liquide épais (de pré-mouillage) prévu dès 246 K par Stephens et col. [6].

Ces résultats sont, dans leur ensemble, en accord avec ceux de l'étude antérieure [6] et les complètent. Le seul point de divergence concerne l'ordre de la transition liquide-solide 2D en première couche qui sera examinée en détail dans le prochain chapitre.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. D. Machin and S. Ross  
Proc. Roy. Soc. A 265 (1962), 455
  
- [2] Y. Larher  
Thèse Orsay 1970
  
- [3] N. N. Avgul, A. V. Kiselev and I. A. Lygina  
Trans. Faraday. Soc. 59 (1963), 2113
  
- [4] C. Pierce  
J. Phys. Chem. 72 (1968), 1955
  
- [5] J. E. Lane, G. Quint and T. H. Spurling  
Aus. J. Chem. 36 (1983), 1733
  
- [6] P. W. Stephens and F. Huth  
Phys. Rev. B 32 (1985), 1661
  
- [7] J.C. Delachaume  
Thèse Grenoble (1985)
  
- [8] R. Rudman and B. Post  
Science 154 (1966), 1009
  
- [9] Y. Nardon and Y. Larher  
Surf. Sci. 42 (1974), 299
  
- [10] M. D. Chinn and S. C. Fain Jr.  
J. Vacuum Sci. Technol. 14 (1977), 314
  
- [11] A. Thomy et X. Duval  
J. Chim. Phys. 67 (1970), 1101
  
- [12] Y. Larher and B. Gilquin  
Phys. Rev. A 20 (1979), 1599

- [13] L. Bourgeois  
D. E. A. Nancy I (juin 1989)
- [14] P. Dolle  
Thèse 3ème cycle Nancy I (1979)
- [15] A. Razafitianamaharavo  
Thèse Nancy I (1989)
- [16] M. K. Kim and M. H. W. Chan  
Phys. Rev. Lett. 53 (1984), 170
- [17] A.Q.M. Zhang, H.K. Kim and M.H. W. Chan  
Phys. Rev. B 34 (1986), 8050
- [18] Y. Larher  
J. Chem. Soc., Faraday, Trans. I, 70 (1974), 320
- [19] Handbook of Chemistry and Physics  
49<sup>ème</sup> édition, 1968-1969.
- [20] J. Menaucourt, A. Thomy et X. Duval  
J. Phys. Colloque C4-195, (1977)

**CHAPITRE IV :**  
**ETUDE STRUCTURALE DU FILM DE TETRACHLORURE**  
**DE CARBONE SUR GRAPHITE**





## Plan du chapitre IV

# ETUDE STRUCTURALE DU FILM DE TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE

4.1 CONDITIONS OPERATOIRES	87
4.2 FORMALISME D'ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION	89
4.3 CARACTERISATION STRUCTURALE DU TETRACHLORURE DE CARBONE TRIDIMENSIONNEL	91
4.3.1 Spectre de diffraction à 222 K	91
4.3.2 Spectre de diffraction à 77 K	93
4.4 ETUDE STRUCTURALE DANS LE DOMAINE DE LA MONOCOUCHE	95
4.4.1 Etude de 0,5 monocouche de $\text{CCl}_4$ adsorbé sur graphite	95
4.4.2 Etude de 0,85 et 1,05 monocouche de $\text{CCl}_4$ adsorbé sur graphite	99
4.5 ETUDE DES TAUX DE RECOUVREMENT SUPERIEURS A 1	107
4.6 CONCLUSION	112



## ETUDE STRUCTURALE DU FILM DE TETRACHLORURE

### DE CARBONE SUR GRAPHITE

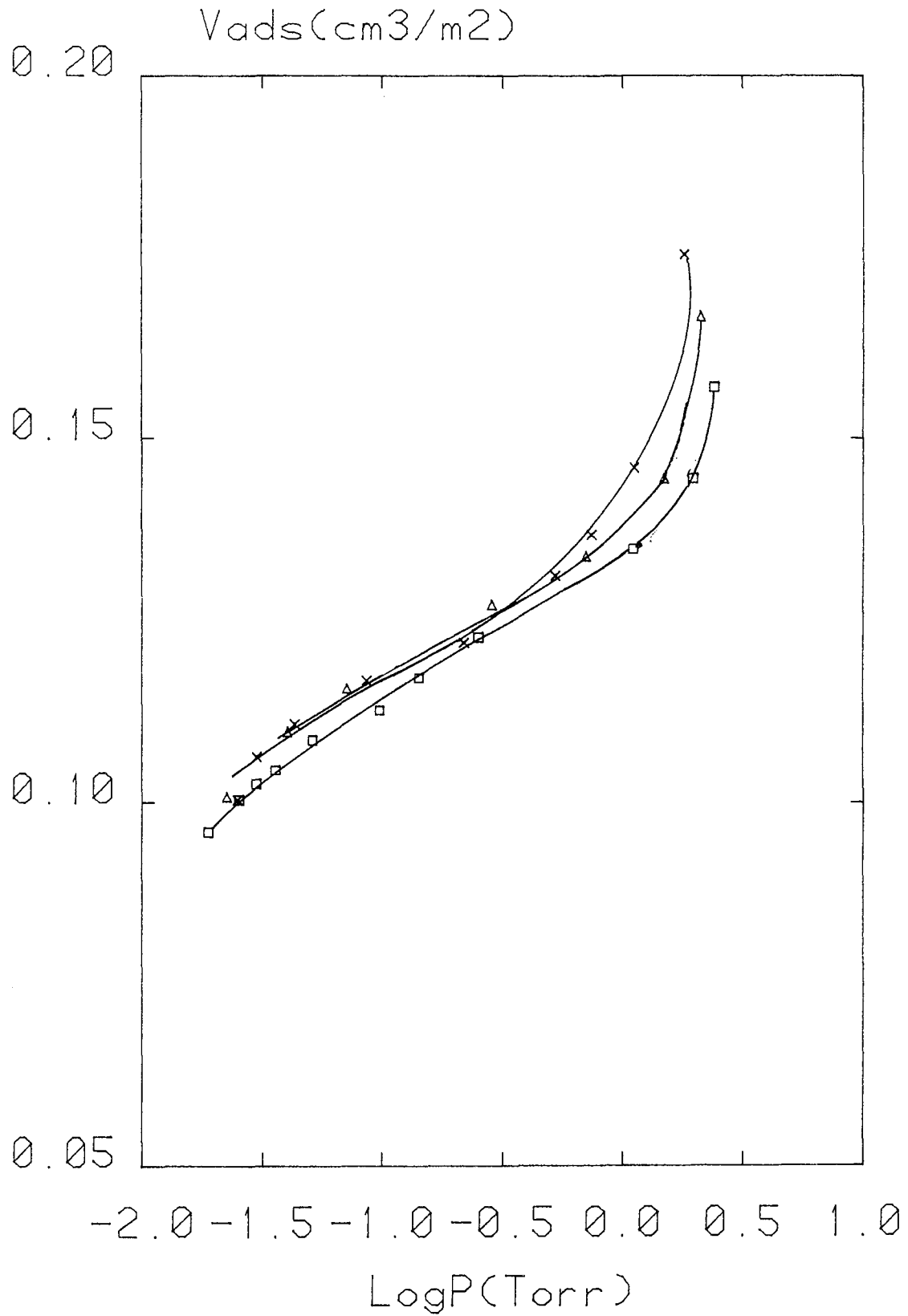
Nous avons effectué l'étude structurale du film de tétrachlorure de carbone par diffraction de rayons X au laboratoire du groupe de physique des solides de l'université de Paris VII avec la collaboration de T. Ceva et B. Croset. Cette étude a été entreprise pour les raisons suivantes :

- Nous voulions étudier de façon plus approfondie la fusion de la monocouche du film de tétrachlorure de carbone afin de vérifier si elle est continue comme le laisse prévoir l'étude volumétrique ou si elle est du premier ordre comme l'indiquent Stephens et col. [1].

- De plus, la caractérisation structurale du film pur permettait d'avoir une référence pour l'étude consécutive des films mixtes  $\text{Kr-CCl}_4$  et  $\text{CH}_4\text{-CCl}_4$  (chapitre V et VI) à 77 K. En effet, ce domaine des basses températures n'avait pas été considéré par Stephens et col. [1]. Enfin le domaine angulaire exploré nous permettait d'analyser plus de pics que Stephens et col. [1].

#### 4.1 CONDITIONS OPERATOIRES

La caractérisation structurale a été effectuée sur du papyex de densité 1,1 [2-3]. Afin d'étudier l'influence de la texture de l'échantillon sur ses propriétés d'adsorption, nous avons tracé des isothermes d'adsorption de tétrachlorure de carbone sur graphite exfolié et sur des échantillons de papyex de densité respective 0,1 et 1,1 à 238,8 K. Dans le domaine de la monocouche (figure IV.1) les résultats obtenus sur les différents échantillons graphitiques sont très voisins. Le point de complèment de la monocouche est défini comme au chapitre III : il correspond sur l'isotherme d'adsorption à 238,8 K au milieu du palier entre marches. Pour chaque taux de recouvrement étudié, le tétrachlorure de carbone est introduit à 238,8 K afin de pouvoir contrôler l'équilibre d'adsorption par la mesure de la pression. La température est ensuite abaissée très lentement afin d'éviter de condenser le tétrachlorure de carbone ailleurs que sur l'échantillon.



**Figure IV.1 : Adsorption de  $CCl_4$  à 239 K (palier entre marches)**

x : sur papyex 1,1

$\Delta$  : sur papyex 0,1

$\square$  : sur graphite exfolié

## 4.2 FORMALISME D'ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION

Le programme d'exploitation informatique a été élaboré par B. Croset. L'intégration de l'intensité diffractée est effectuée sur toutes les directions de  $q$  comme dans le cas du modèle de Warren [4].

L'expression de l'intensité diffractée est alors la suivante :

$$I(q) = \frac{1}{q} \int_0^{\pi/2} \text{prof}(q, \eta) \text{text}(q, \eta) \cdot \text{fact}(q, \eta) d\eta \quad (1)$$

\*  $\text{prof}(q, \eta)$  : fonction décrivant le profil de la raie. Dans ce cas, le choix s'est porté sur une lorentzienne.

\*  $\text{text}(q, \eta) = a e^{-x^2/b^2} + (1 - a)$  : fonction décrivant la texture de l'échantillon

-  $a$  représente la proportion de poudre

-  $b$  représente la largeur de la "rocking curve" de la raie (002) du graphite [5]

\*  $\text{fact}(q, \eta)$  : fonction décrivant le carré du facteur de structure. Dans ce cas, cette fonction a été prise égale à 1. Nous reviendrons plus en détail sur les raisons de ce choix dans un autre paragraphe.

L'ajustement des résultats expérimentaux par le profil théorique consiste à minimiser la grandeur  $\chi^2$  définie par :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{\left\{ Y_{\text{obs}}^i - Y_{\text{cal}}^i(x_i, a_1, \dots, a_n) \right\}^2}{\sigma_i^2} \quad (2)$$

-  $a_1, \dots, a_n$  : l'ensemble des paramètres variables des pics (intensité, position et largeur)

-  $i$  : points de mesure

-  $Y_{\text{obs}}^i$  : décrit le profil expérimental observé

-  $Y_{\text{cal}}^i$  : décrit le profil théorique en tenant compte du bruit de fond.

-  $\sigma_i^2$  : carré estimé de l'erreur expérimentale.

Ce modèle permet un bon ajustement du pic (10) de la structure commensurable du krypton avec une longueur de cohérence de 350 Å et un vecteur d'onde égal à 1,7033 Å<sup>-1</sup>.

Toutefois nous avons vérifié que le meilleur ajustement de ce pic est obtenu lorsque la fonction  $\text{text}(q, \eta) = 1$ , ce qui correspond à une orientation aléatoire des cristallites. Cette

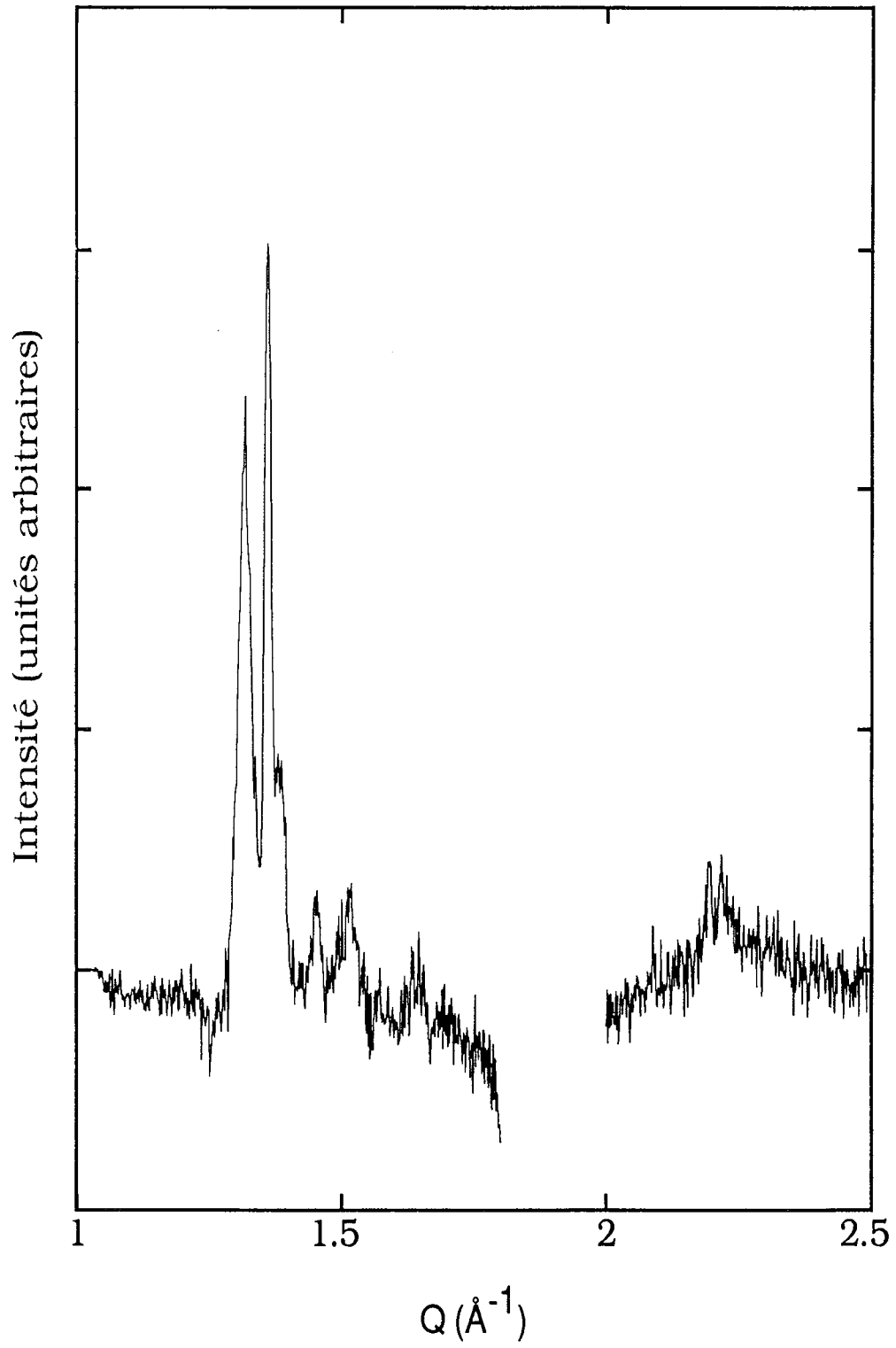


Figure IV.2 : Spectre de diffraction du CCl<sub>4</sub> 3D à 222 K

désorientation des plans graphitiques, surprenante pour un échantillon de papyex, résulte de la découpe de l'échantillon nécessitée par la géométrie de réflexion mise en oeuvre (chaptire I). Nous verrons dans le chapitre VI consacré aux expériences de diffraction de neutrons, que le montage expérimental utilisé permet d'éviter ce problème.

### 4.3 CARACTERISATION STRUCTURALE DU TETRACHLORURE DE CARBONE TRIDIMENSIONNEL

Cette caractérisation a été effectuée essentiellement à deux températures (222 et 77 K). Une quantité de  $\text{CCl}_4$  équivalente à 14 couches a été introduite au contact avec l'échantillon à 222 K. A cette température, l'étude thermodynamique (chaptire III) ainsi que les travaux de Stephens et Huth [1] montrent qu'il ne peut se former que deux couches adsorbées avant atteinte de la pression de vapeur saturante.

Dès la mise en contact de l'adsorbat avec la surface de papyex, nous avons observé la croissance d'un pic très fin et intense à  $q = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette position correspond à la raie (004) de la phase 3D de structure monoclinique (notée II) qui est stable en dessous de 225 K. Ce pic est probablement dû à la formation d'un monocristal dont le plan (004) est en position de diffraction.

Le spectre présenté sur la figure IV.2 a été mesuré après distillation maximale du monocristal sur l'ensemble de la surface (soit environ trois heures après introduction de l'adsorbat).

#### 4.3 1 Spectre de diffraction à 222 K.

Le spectre de la figure IV.2 est obtenu après soustraction de celui correspondant à l'adsorption de deux monocouches à la même température afin de s'affranchir de la contribution du film adsorbé.

Dans le tableau IV.1, nous portons les valeurs des positions des différents pics observés sur le spectre de la figure IV.2. Tous les pics peuvent être indexés dans la structure rhomboédrique (Ib) avec un paramètre de la maille  $a = 14,38 \text{ \AA}$ , en très bon accord avec la valeur prévue par la littérature ( $a = 14,4 \text{ \AA}$  [8-10]).

Nous constatons que le pic localisé à  $q = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$  est toujours apparent, alors qu'il n'appartient pas à la structure de la phase Ib. C'est probablement la manifestation d'un résidu de monocristal de la phase II formé lors de l'introduction de  $\text{CCl}_4$ , dont la distillation n'est pas complète.

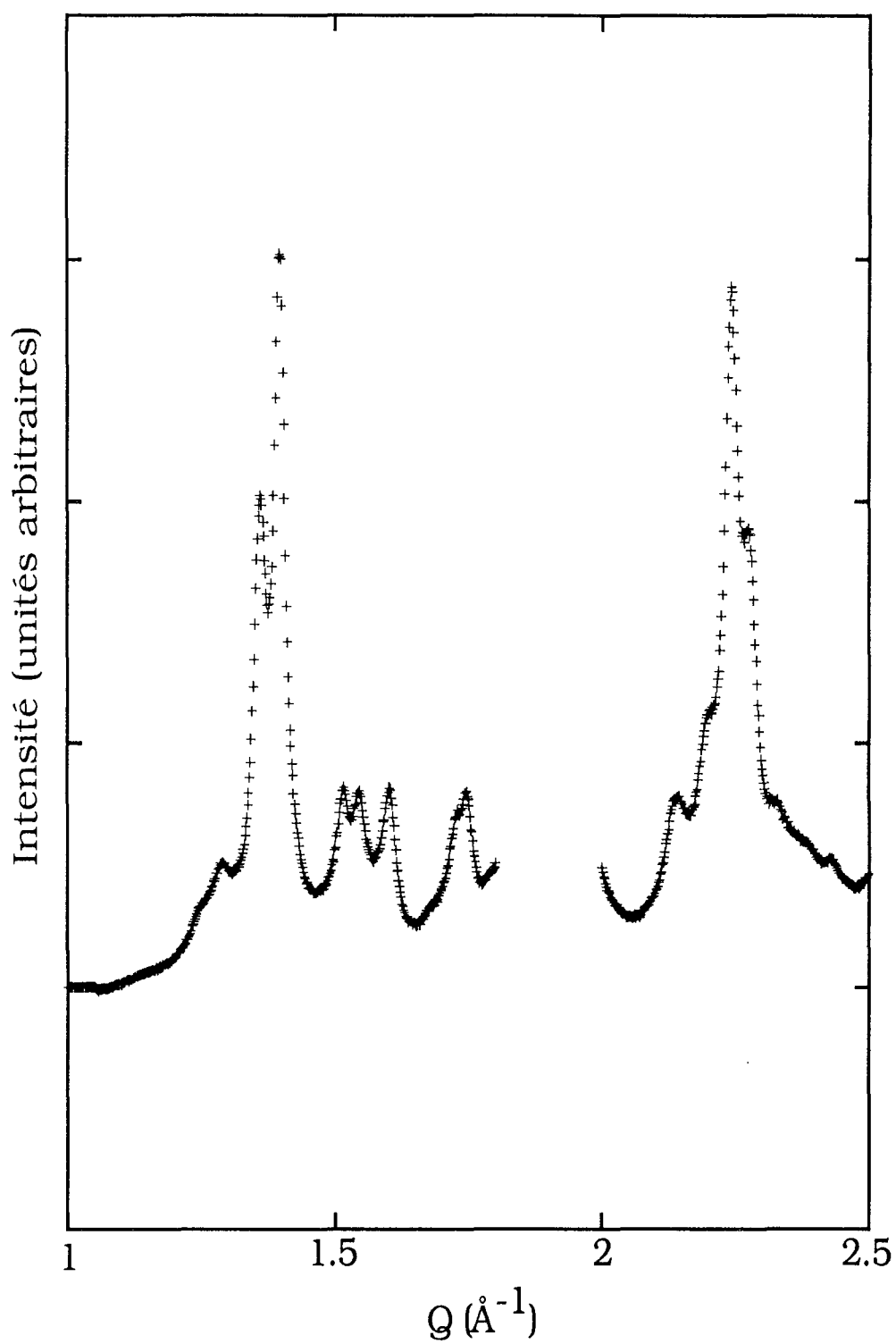


Figure IV.3 : Spectre de diffraction du CCl<sub>4</sub> 3D à 77 K



La phase rhomboédrique que nous avons observée à 222 K n'est en principe stable qu'à des températures supérieures à 225 K pour le cristal 3D. Mais elle a pu être observée dans le domaine de stabilité de la phase monoclinique (notée II) jusqu'à environ 200 K [11]. De plus, l'existence de la phase rhomboédrique en deçà de 225 K sur le graphite peut être favorisée par la présence du substrat. En effet, Pandit et Fischer [12] montrent que près d'une température de transition, la phase métastable peut mouiller préférentiellement la surface.

indices h k l	q (Å <sup>-1</sup> ) (observé)	q (Å <sup>-1</sup> ) (calculé)
3 0 0	1,313	1,311
3 0 1	1,377	1,382
3 1 1	1,449	1,449
2 2 2	1,515	1,513
3 2 0	1,572	1,575
3 2 1	1,635	1,635
4 3 0	2,196	2,185
4 3 1	2,218	2,228

**Tableau IV.1**

**Indexation de la structure rhomboédrique (Ib) de CCl<sub>4</sub> 3D à 222 K.**

**Les positions calculées sont obtenues pour a = 14,38 Å**

#### **4.3 2 Spectre de diffraction à 77 K**

La figure IV.3 nous montre le spectre du tétrachlorure de carbone tridimensionnel à 77 K.

A cette température, une seule couche est adsorbée à la surface de graphite. Le spectre de la figure IV.3 est obtenu par différence des spectres correspondant

Dans le tableau IV.2, nous comparons les valeurs des positions des pics observées et calculées. Dans le domaine angulaire étudié, nous arrivons à indexer tous les pics observés dans la structure monoclinique stable à cette température. Nous retrouvons tous les pics observés à 210 K par Stephens et col. [1]. Notre spectre à 77 K est assez semblable à celui obtenu par ces derniers dans le domaine de longueurs d'onde commun. Cependant comme l'ont souligné ces auteurs, nous ne retrouvons pas les intensités relatives du cristal 3D prévues par Cohen et col. [7] dans ce domaine de températures. Ceci peut être lié à la présence du substrat qui imposerait aux molécules une orientation différente de celle du cristal 3D.

Indices hkl	q (Å <sup>-1</sup> ) (observé)	q (Å <sup>-1</sup> ) (calculé)
220	1,289	1,293
004	1,360	1,366
$\bar{1}14$	1,395	1,397
312	1,514	1,511
$\bar{5}02$	1,545	1,558
$\bar{2}05$	1,599	1,595
$\bar{5}04$	1,728	1,730
$\bar{4}05$	1,745	1,742
304	1,966	1,969
$\bar{3}34$	2,143	2,151
$\bar{6}21$	2,203	2,206
041	2,241	2,240
$\bar{5}32$	2,274	2,277
513	2,327	2,326
$\bar{2}43$	2,432	2,430
424	2,497	2,494
$\bar{6}26$	2,535	2,539

Tableau IV.2

Indexation de la structure monoclinique (II) du CCl<sub>4</sub> 3D à 77K.

Les positions calculées sont obtenues à partir des valeurs des paramètres :

$$a = 20,18 \text{ \AA} ; b = 11,35 \text{ \AA} ; c = 19,76 \text{ \AA} ; \beta = 111,46^\circ \text{ d'après [7].}$$

## 4.4 ETUDE STRUCTURALE DANS LE DOMAINE DE LA MONOCOUCHE

### 4.4.1 Etude de 0,5 monocouche de CCl<sub>4</sub> adsorbé sur graphite

La figure IV.4 montre les spectres obtenus à différentes températures lorsqu'une demie monocouche de CCl<sub>4</sub> est adsorbée. Ils présentent chacun deux pics de Bragg dont la forme en "dent de scie", à 77 K et 189 K, est caractéristique d'une diffraction par une poudre de cristaux bidimensionnels. Les paramètres de ces pics sont déterminés par ajustement avec un profil théorique calculé comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 4.2. Un exemple d'ajustement est représenté sur la figure IV.5. Les paramètres ainsi déterminés sont portés dans le tableau IV.3. Les valeurs respectives des vecteurs d'onde des deux pics sont dans le rapport  $\sqrt{3}$ , conformément à leurs indexations (10) et (11) pour une structure hexagonale. Dans nos conditions expérimentales, nous ne détectons pas de raie (20) bien que sa position soit incluse dans le domaine spectral examiné.

A 77 K, le paramètre de maille, calculé à partir de la position du pic (10), ( $1,226 \text{ \AA}^{-1}$ ) est égal à :

$$d = \frac{4\pi}{\sqrt{3} \cdot 1,226} = 5,92 \text{ \AA}$$

Ce résultat est en accord avec celui de Stephens et col. [1]. Le film adsorbé est incommensurable avec le réseau du substrat.

Lorsqu'on passe de 77 K à 189 K, la hiérarchie des intensités des pics (10) et (11) s'inverse. Nous pensons que cela est lié à un changement d'orientation des molécules entre les deux températures.

Nous avons pu calculer les valeurs absolues des facteurs de structure en utilisant le pic (10) du krypton pur comme référence.

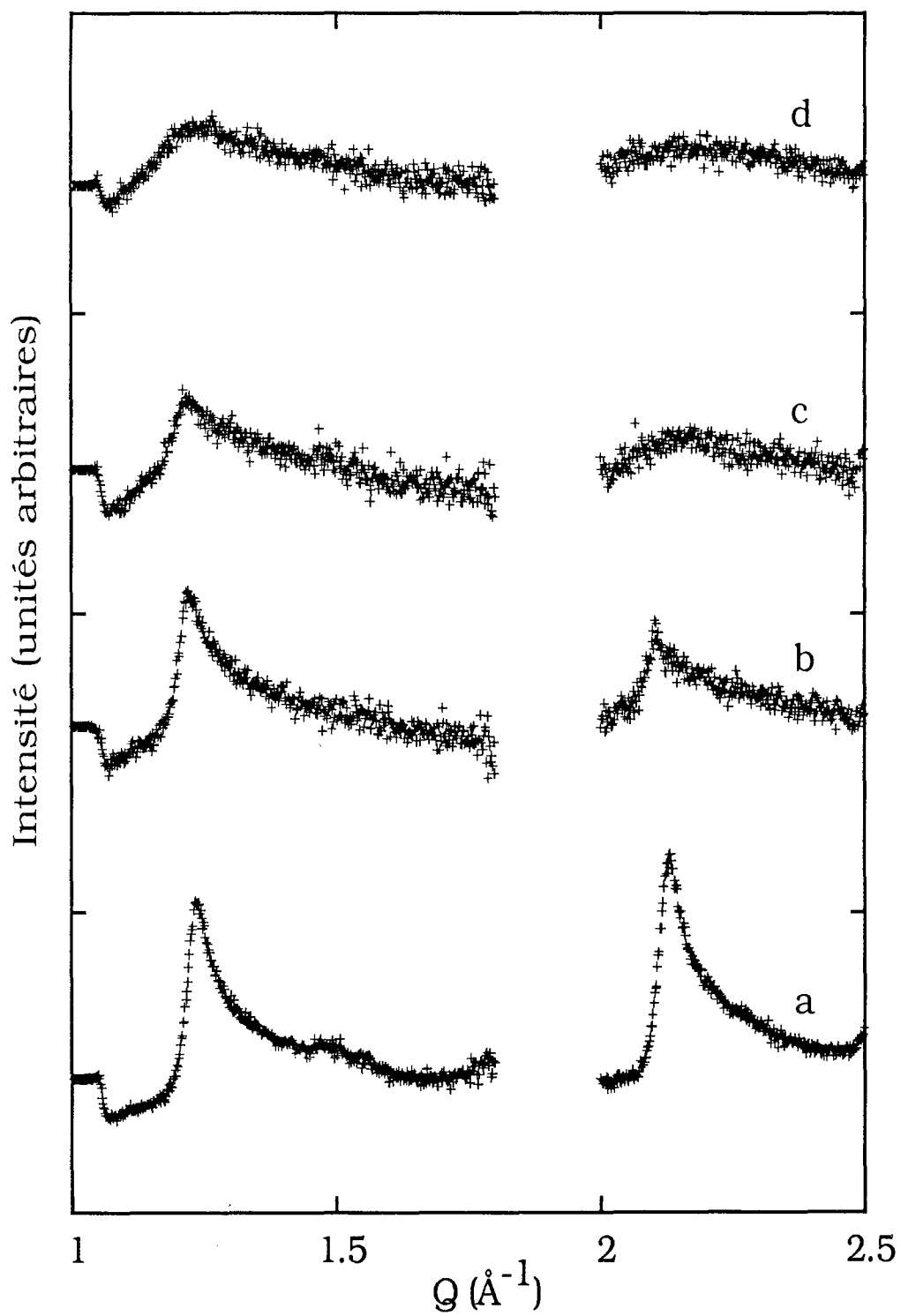


Figure IV.4 : Evolution des spectres correspondant à 0,5 monocouche avec la température  
a : 77 K ; b : 189 K ; c : 194 K ; d : 200 K

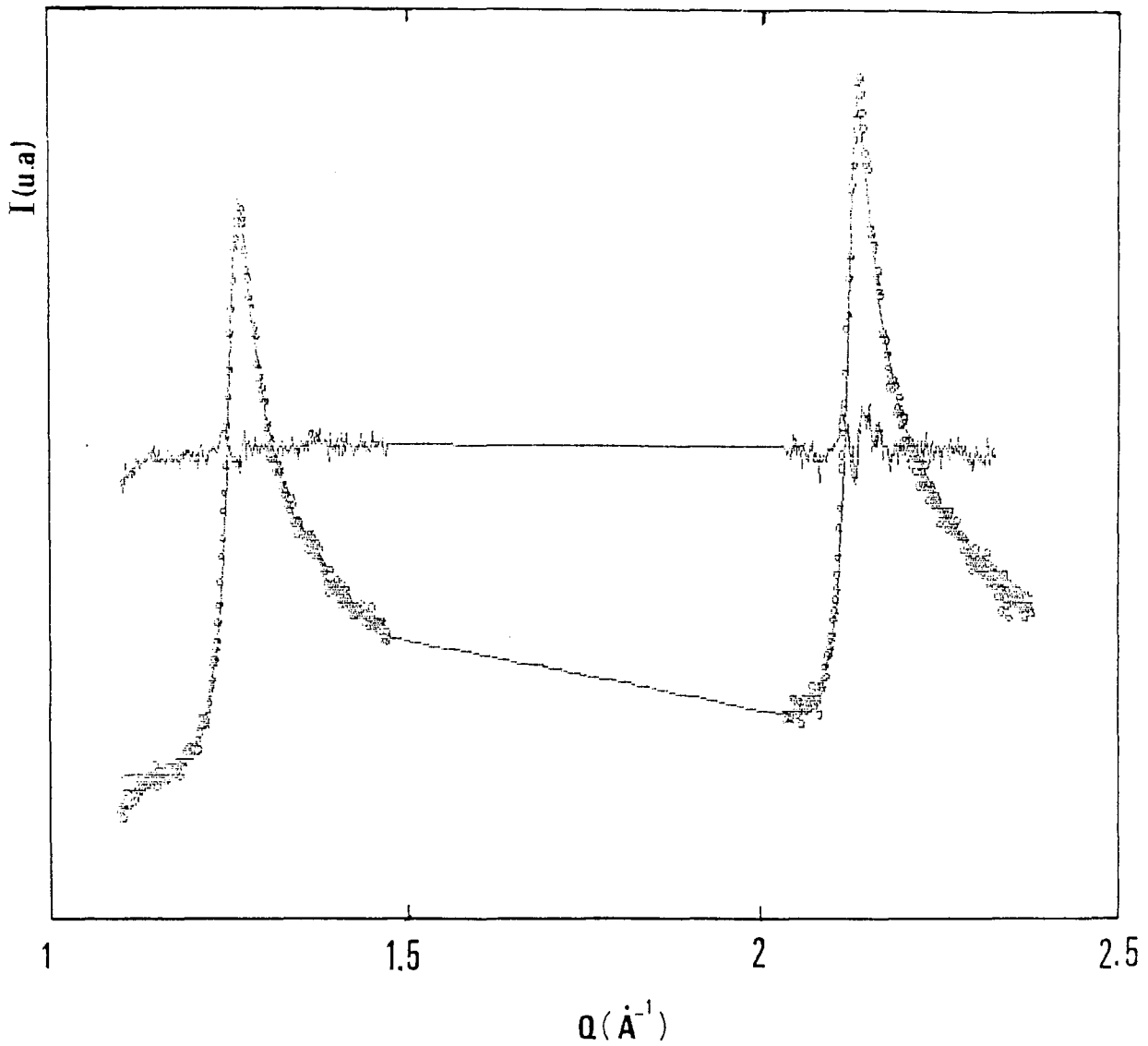


Figure IV.5 : Ajustement d'un profil expérimental (une demi-couche adsorbée à 77 K) par le profil théorique

- $\square$  : points expérimentaux
- le trait continu représente le profil théorique
- la courbe située au milieu de la figure désigne la différence entre le profil théorique et les point expérimentaux

	(10)			(11)		
	I	q (Å <sup>-1</sup> )	ε (Å <sup>-1</sup> )	I	q (Å <sup>-1</sup> )	ε (Å <sup>-1</sup> )
77 K	2,00	1,226	0,015	4,94	2,118	0,0148
189 K	1,36	1,212	0,018	1,26	2,09	0,038
194 K	0,681	1,207	0,03	0,494	2,112	0,08
200 K	0,38	1,21	0,044	0,32	2,115	0,1

**Tableau IV.3 : paramètres des pics de diffraction observés pour 0,5 monocouche**

**I : Intensité**

**q : position du pic de Bragg**

**ε : largeur du pic de Bragg**

Le carré du facteur de structure de CCl<sub>4</sub> est obtenu à partir de la relation :

$$F^2(\text{CCl}_4) = \frac{F^2(\text{Kr}) \cdot I(\text{CCl}_4)}{I(\text{Kr})} \cdot \frac{N(\text{Kr})}{N(\text{CCl}_4)} \quad (3)$$

- N(Kr) et N(CCl<sub>4</sub>) représentent les nombres de molécules respectifs du krypton et du tétrachlorure de carbone adsorbés.

- I(CCl<sub>4</sub>) et I(Kr) représentent respectivement les intensités du tétrachlorure de carbone et de krypton

- F<sup>2</sup>(Kr) = 971 e<sup>2</sup>, obtenu à partir de la relation

$$F(\text{Kr}) = 36,0304 - 0,334038 q - 1,70256 q^2 + 0,258684 q^3$$

qui suppose une variation de la diffusion suivant la loi de Fermi [13].

L'intensité du pic (10) du krypton à 77 K est égale à 15,38 pour un taux de recouvrement de 0,5. Celles des pics (10) et (11) du CCl<sub>4</sub> à 77 K sont portées dans le tableau IV.3. L'aire occupée par molécule de CCl<sub>4</sub> adsorbé est deux fois celle du krypton commensurable, donc  $\frac{N(\text{Kr})}{N(\text{CCl}_4)} = 2$  pour un même taux de recouvrement des deux adsorbats. On en déduit F<sup>2</sup><sub>10</sub>(CCl<sub>4</sub>) = 252 e<sup>2</sup> et F<sup>2</sup><sub>11</sub>(CCl<sub>4</sub>) = 624 e<sup>2</sup>.

Pour rendre compte des facteurs de structure observés, nous avons considéré plusieurs modèles d'orientation des molécules de CCl<sub>4</sub> (rotation sphérique, rotation

cylindrique, position dipode ou tripode de la molécule sur la surface). Les calculs des facteurs de structure des pics (10) et (11) à partir de ces différents modes d'orientation ne permettent en aucun cas d'obtenir de facteur de structure pour la raie (11) qui soit supérieur à celui de la raie (10).

Une déformation des molécules adsorbées sous l'influence du substrat ne conduit pas non plus à des valeurs des carrés de facteurs de structure en accord avec les résultats expérimentaux. Stephens et col. [1] pensaient que la molécule était en rotation libre mais leur analyse était uniquement basée sur l'examen du pic (10). Or les intensités relatives des pics sont beaucoup plus sensibles au facteur de structure que la forme de chacun d'entre eux.

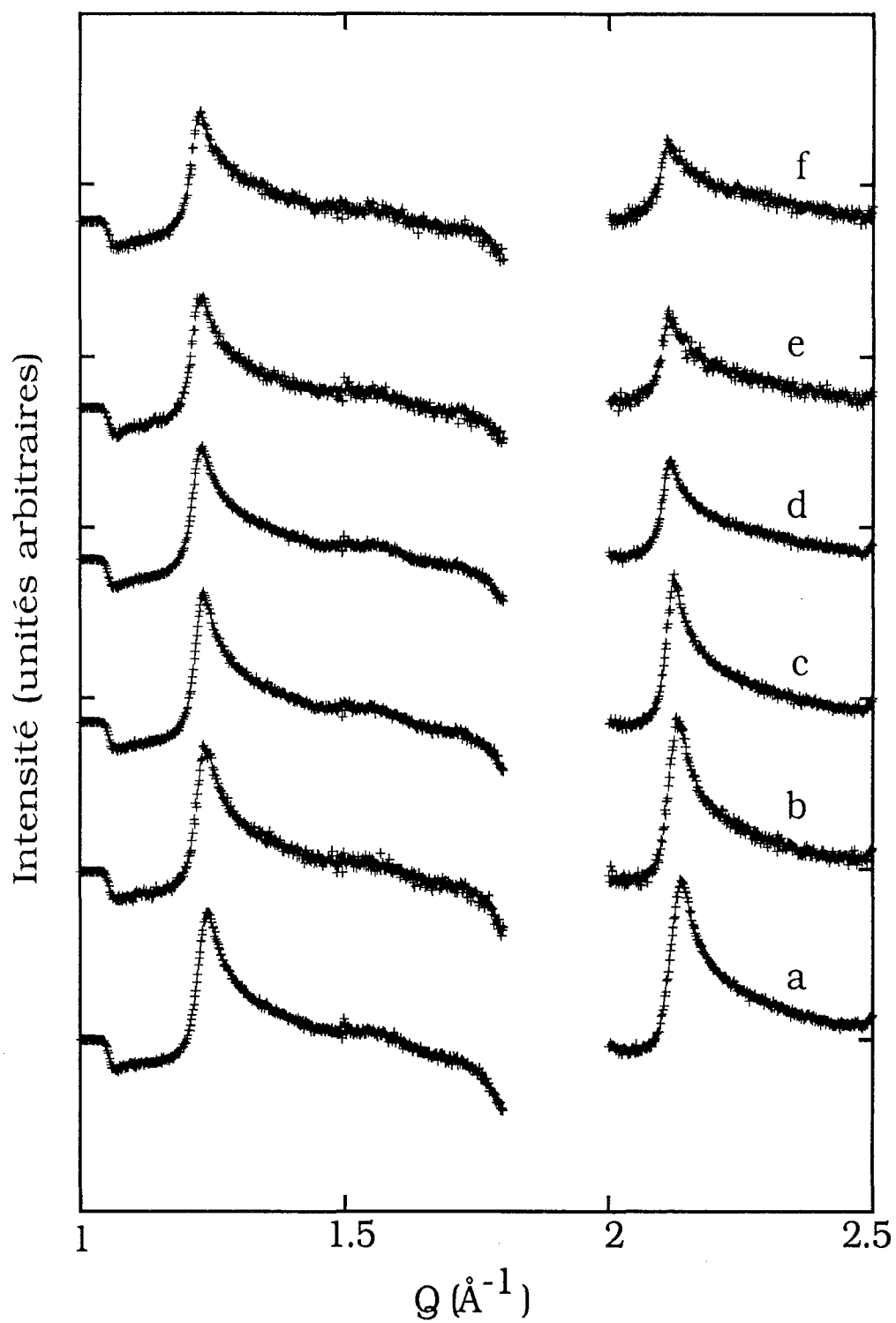
Notre analyse conduit à la conclusion qu'il n'existe pas de structure simple comportant une molécule par maille qui rende compte des intensités relatives observées pour les raies (10) et (11) et de l'absence de la raie (20). Il paraît donc logique de rechercher dans une deuxième étape une maille multiple, mais compte tenu du nombre restreint de pics observés, une telle procédure paraît déraisonnable.

En ce qui concerne la température de fusion, nos résultats sont en accord avec ceux de Stephens et coll. [1] qui déterminent une température de point triple de 195 K. La figure IV.4 montre que les pics des spectres enregistrés à 77 et 189 K correspondent à des solides bidimensionnels. Par contre, à 200 K le spectre met en évidence 2 bosses étalées caractéristiques d'un liquide 2D. A 194 K, on observe le début de la fusion qui se manifeste par l'étalement du pic (11). La fusion sera étudiée plus en détail dans le paragraphe suivant pour une quantité de  $\text{CCl}_4$  adsorbé de 0,85 monocouche.

#### 4.4 2 Etude de 0,85 et 1,05 monocouche de $\text{CCl}_4$ adsorbé sur graphite

L'adsorption de 0,85 monocouche de  $\text{CCl}_4$  sur graphite a été étudiée entre 45 et 222 K. Les spectres correspondant aux températures inférieures ou égales à 186 K sont représentés sur la figure IV.6. L'allure des pics est identique à celle observée lors de l'adsorption d'une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  à 77 K et 189 K. Ils sont caractéristiques du solide 2D. Leurs paramètres ont été déterminés avec le même programme d'ajustement et sont portés dans le tableau IV.4.

Nous observons entre 127 et 177 K l'inversion des intensités relatives des pics (10) et (11) que nous avons mentionnée dans le paragraphe précédent à plus faible taux de recouvrement. La figure IV.7 représente les spectres mesurés entre 186 et 222 K. Les paramètres des différents pics observés sont rassemblés dans le tableau IV.5.



**Figure IV.6 :** Evolution avec la température des spectres correspondant à 0,85 monocouche (domaine basses températures)

a : 45 K ; b : 86 K ; c : 127 K ; d : 177 K ; e : 183 K ; f : 186 K



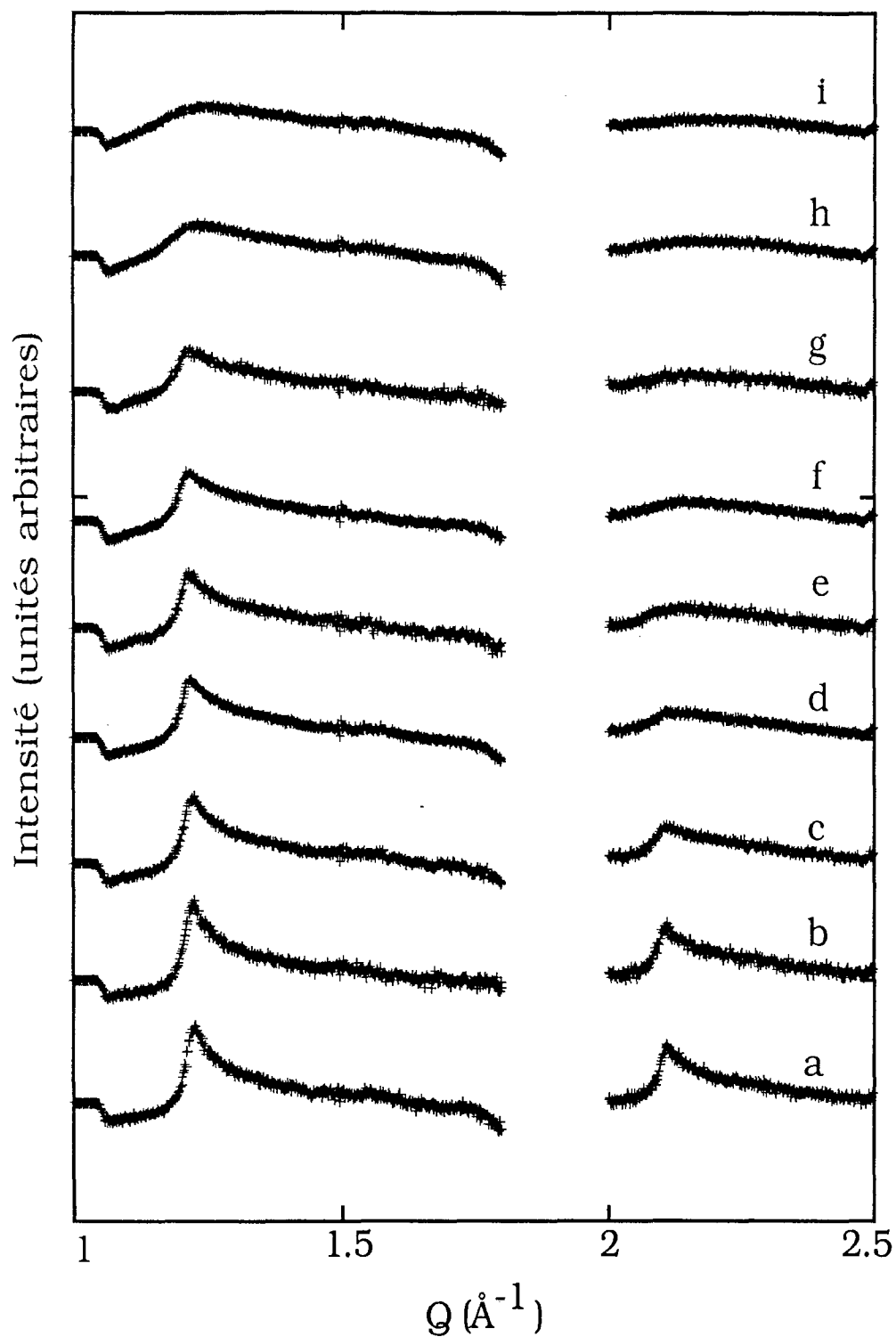


Figure IV. 7 : Evolution avec la température des spectres correspondant à 0, 85 monocouche (domaine hautes températures)

a : 186 K ; b : 189 K ; c : 192 K ; d : 194 K ; e : 196 K ; f : 198 K ; g : 200 K ;  
 h : 203 K ; i : 222 K

Le point essentiel de ces résultats est la différence entre les températures respectives d'élargissement des pics (10) et (11). L'évolution de leurs largeurs est représentée sur la figure IV.8. Le pic (11) commence à s'élargir à partir d'environ 190 K tandis que l'élargissement du pic (10) n'est détectable qu'à partir de 200 K.

T(K)	(10)			(11)			$\chi^2$
	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	
45	3,03	1,230	0,013	7,67	2,215	0,013	6,72
60	3,02	1,229	0,0132	7,57	2,125	0,0128	1,75
77	3,0	1,228	0,0132	7,47	2,121	0,0125	1,54
80	3,06	1,227	0,0128	7,41	2,121	0,0125	1,89
82	3	1,227	0,0132	7,43	2,120	0,0125	1,54
85,9	2,96	1,227	0,0133	7,54	2,120	0,0121	2,03
103	2,96	1,226	0,0134	7,56	2,118	0,0117	1,26
127	2,91	1,224	0,0138	6,60	2,114	0,0132	3,86
177	2,44	1,220	0,0156	3,75	2,107	0,019	7,54
183	2,37	1,219	0,0159	2,97	2,105	0,024	2,58
184	2,31	1,218	0,0159	2,88	2,103	0,0234	2,78
186	2,28	1,218	0,0158	2,50	2,104	0,0264	2,21

Tableau IV.4

Paramètres des Pics correspondant à 0,85 monocouche entre 45 et 186 K.

I : intensité en unités arbitraires

q : vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ )

$\epsilon$  : largeur des pics ( $\text{\AA}^{-1}$ )

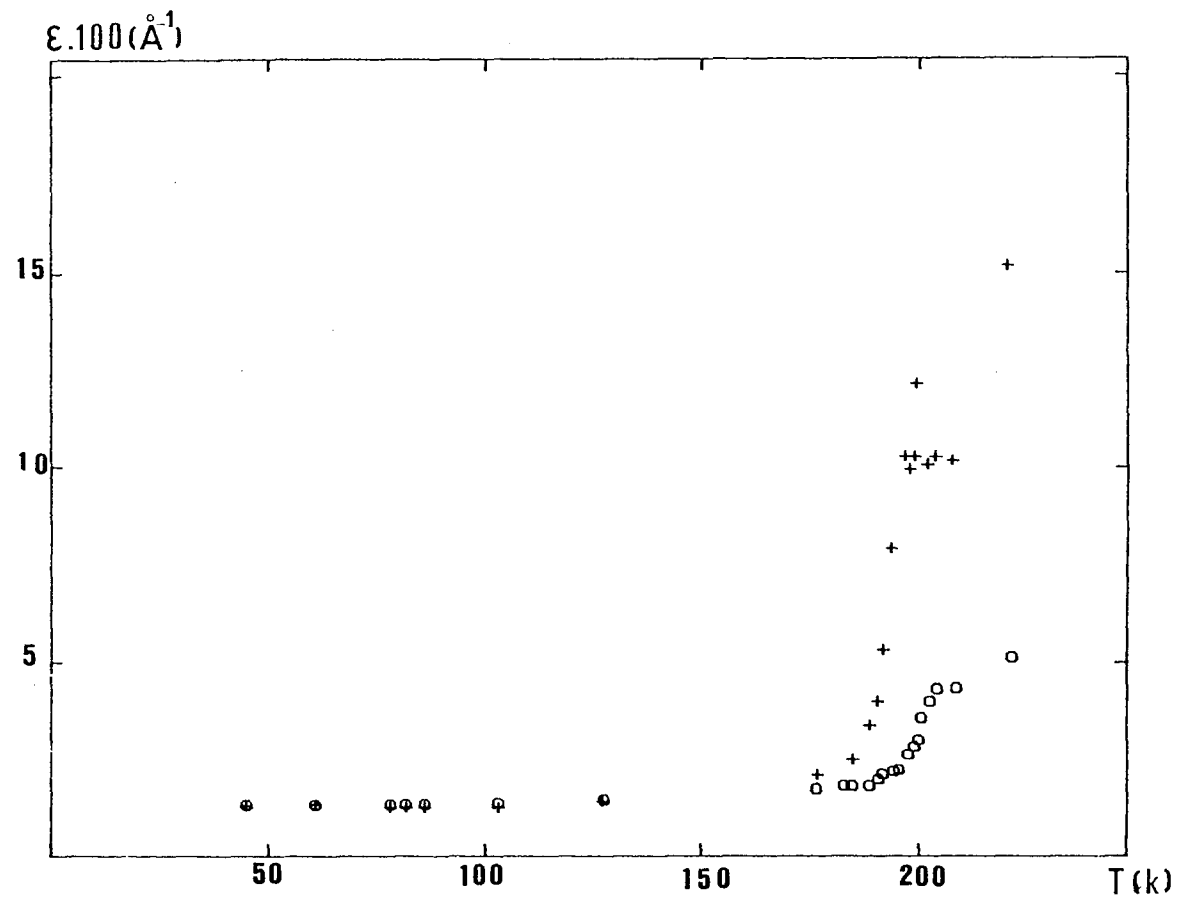


Figure IV.8 : Elargissement des pics en fonction de la température

o : pic (10)

+ : pic (11)

T(K)	(10)			(11)			$\chi^2$
	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	
189	2,23	1,215	0,0159	2,11	2,101	0,0319	2,24
191	1,95	1,215	0,018	1,62	2,100	0,0388	2,47
192	1,82	1,215	0,0192	1,29	2,102	0,0513	3,64
193	1,73	1,212 (5)	0,02	0,98	2,100	0,0768	3,39
194	1,56	1,212 (5)	0,021	0,82	2,107	0,0798	6,78
196	1,50	1,210	0,0206	0,74	2,113	0,0973	2,36
198	1,27	1,21	0,024	0,64	2,111	0,100	7,12
199	1,12	1,211	0,0266	0,58	2,113	0,0973	6,43
200	1,04	1,209	0,028	0,58	2,115	0,100	2,72
201	0,84	1,214	0,0342	0,48	2,114	0,119	2,67
203	0,67	1,216	0,0384	0,46	2,124	0,0979	7,84
204	0,65	1,215	0,0414	0,45	2,121	0,0999	2,73
209	0,59	1,216	0,0412	0,39	2,122	0,0987	2,79
222	0,48	1,218	0,0493	0,29	2,122	0,149	8,08

Tableau IV.5

Paramètres des pics correspondant à 0,85 monocouche adsorbée entre 189 et 222 K  
 I : Intensité (en unité arbitraires). Q : vecteurs d'ondes ( $\text{\AA}^{-1}$ ).  $\epsilon$  : largeur des pics ( $\text{\AA}^{-1}$ )

Cet élargissement est brusque. Il peut être attribué à une transition de phase entre un état ordonné et un état moins ordonné que nous identifions à la fusion. Notre hypothèse est confortée par la variation de la température de transition avec la densité du film : les spectres correspondant à 1,05 monocouche adsorbée sont représentés sur la figure IV.9 ; on observe toujours que leurs pics s'élargissent à des températures différentes et l'élargissement du premier n'est détectable que pour des températures supérieures à 200 K.

Un des intérêts de l'étude simultanée des pics (10) et (11) est d'exclure l'hypothèse d'une transition du premier ordre telle que la prévoient Stephens et Huth [1]. En effet le décalage en température des élargissements respectifs des deux pics observés rend vaine toute recherche de combinaison linéaire de spectres qui mettrait en évidence une coexistence de phases. Le phénomène observé correspond donc à une fusion continue.

Si on n'observait que le pic (10) la tentation serait forte d'interpréter la largeur du pic en terme de longueur de cohérence c'est-à-dire de distance entre défauts. Ces défauts peuvent être les dislocations isolées si la fusion obéit au mécanisme prévu par Halperin et Nelson [14] et procède donc par séparation de paires de dislocations.

T(K)	(10)			(11)			$\chi^2$
	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I (u.a)	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	
77	2,99	1,238	0,0154	8,2	2,136	0,0133	5,5
196	2,07	1,238	0,0212	2,02	2,134	0,037	3,8
198	2,03	1,238	0,0212	1,73	2,133	0,0424	3,6
200	1,83	1,238	0,0238	1,27	2,131	0,057	8,6
239	0,839	1,238	0,043	0,5	2,135	0,107	2,9

Tableau IV.6

Paramètres des pics correspondant à 1,05 monocouche entre 77 K et 239 K.

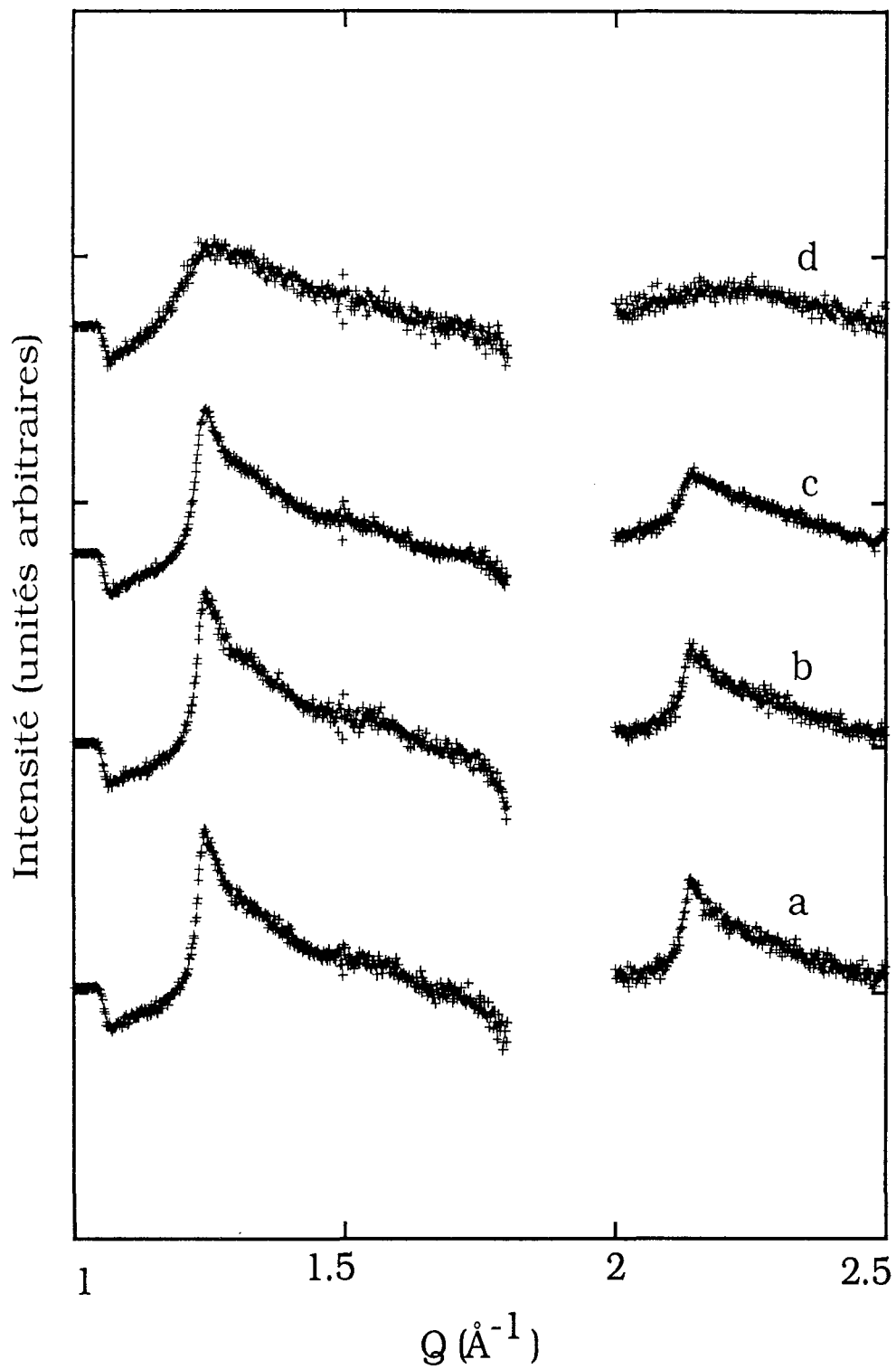


Figure IV.9: Spectres correspondant à 1,05 monocouche

a : 196 K ; b : 198 K ; c : 200 K ; d : 239 K

Mais la longueur de cohérence devrait être la même pour tous les pics. Elle n'explique donc pas à elle seule l'importante différence observée entre les largeurs respectives des pics (10) et (11). La détermination d'une longueur de cohérence paraît bien plus complexe que ne le supposent les études antérieures de fusion bidimensionnelle s'appuyant sur l'évolution avec la température d'un seul pic. Ces travaux sont résumés dans une publication récente de K. J Strandburg [15].

A présent, nous allons considérer l'influence de l'agitation thermique dans le solide. A deux dimensions, il existe un type de désordre connu pour élargir notablement plus les pics de grands vecteurs d'onde que les pics de petits vecteurs d'onde ainsi que pour diminuer l'intensité des pics : ce sont les phonons. On montre [16-19] que le profil des pics peut être calculé à partir d'une fonction complexe d'une variable  $\eta$ . Cette variable  $\eta$  contrôle l'élargissement des pics et s'écrit :

$$\eta \sim \frac{q^2 T}{\lambda + \mu} \quad (4)$$

$q$  : vecteur d'onde du pic

$T$  : température

$\lambda, \mu$  constantes élastiques du cristal

La relation (4) permet d'écrire  $\eta_{11} = 3 \eta_{10}$  puisque  $q_{11} = \sqrt{3} q_{10}$ . Par conséquent, quand  $\eta_{10}$  croît l'élargissement du pic (11) est détectable avant celui du pic (10). Cependant, la variation linéaire de  $\eta$  avec la température ne peut expliquer la croissance rapide de la largeur des pics observée sur la figure IV.7. Mais la théorie de la fusion continue [14-15;20-21] prévoit une variation critique des constantes élastiques du solide lorsqu'on tend vers la température de fusion par valeurs inférieures. Nous pensons que c'est cet effet qui est responsable de l'élargissement des pics observé.

#### 4.5 ETUDE DES TAUX DE RECOUVREMENT SUPERIEURS A 1

Les quantités adsorbées étudiées sont respectivement égales à 1,16 et 1,9 monocouche (figure IV.10 et figure IV.11). Les spectres de la figure IV.10, correspondant à un taux de recouvrement de 1,16 monocouche, ont été enregistrés à 77 K et 198 K. Les positions des maxima déterminés par lecture directe sur le spectre sont situées à  $q = 1,243 \text{ \AA}^{-1}$  pour le pic (10) pour les deux températures. En ce qui concerne le pic (11), on observe un léger déplacement puisque sa position passe de  $2,143 \text{ \AA}^{-1}$  à  $2,153 \text{ \AA}^{-1}$  lorsque la température augmente de 77 à 198 K.

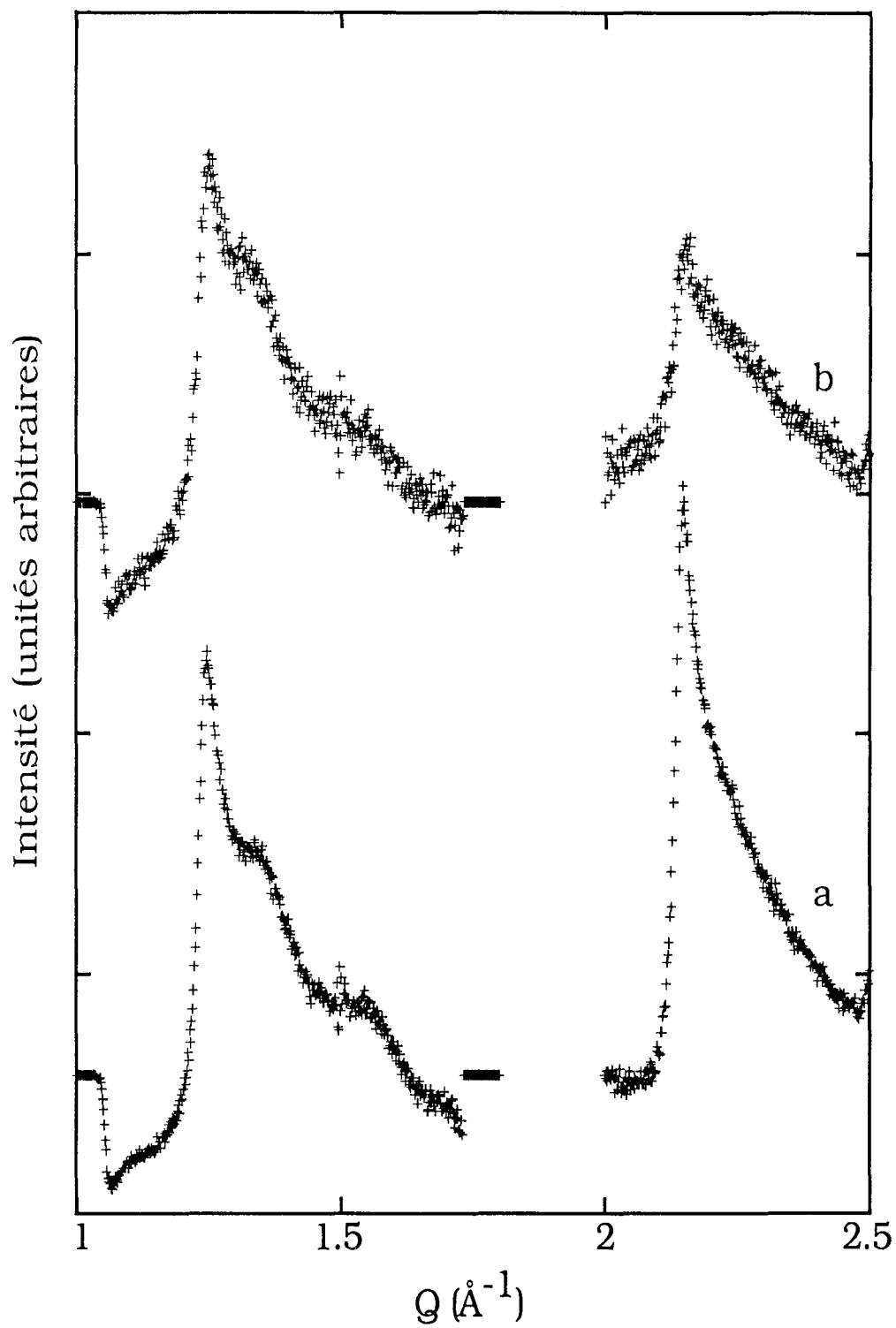


Figure IV.10 : Spectres correspondant à 1, 16 monocouche

a : 77 K ; b : 198 K



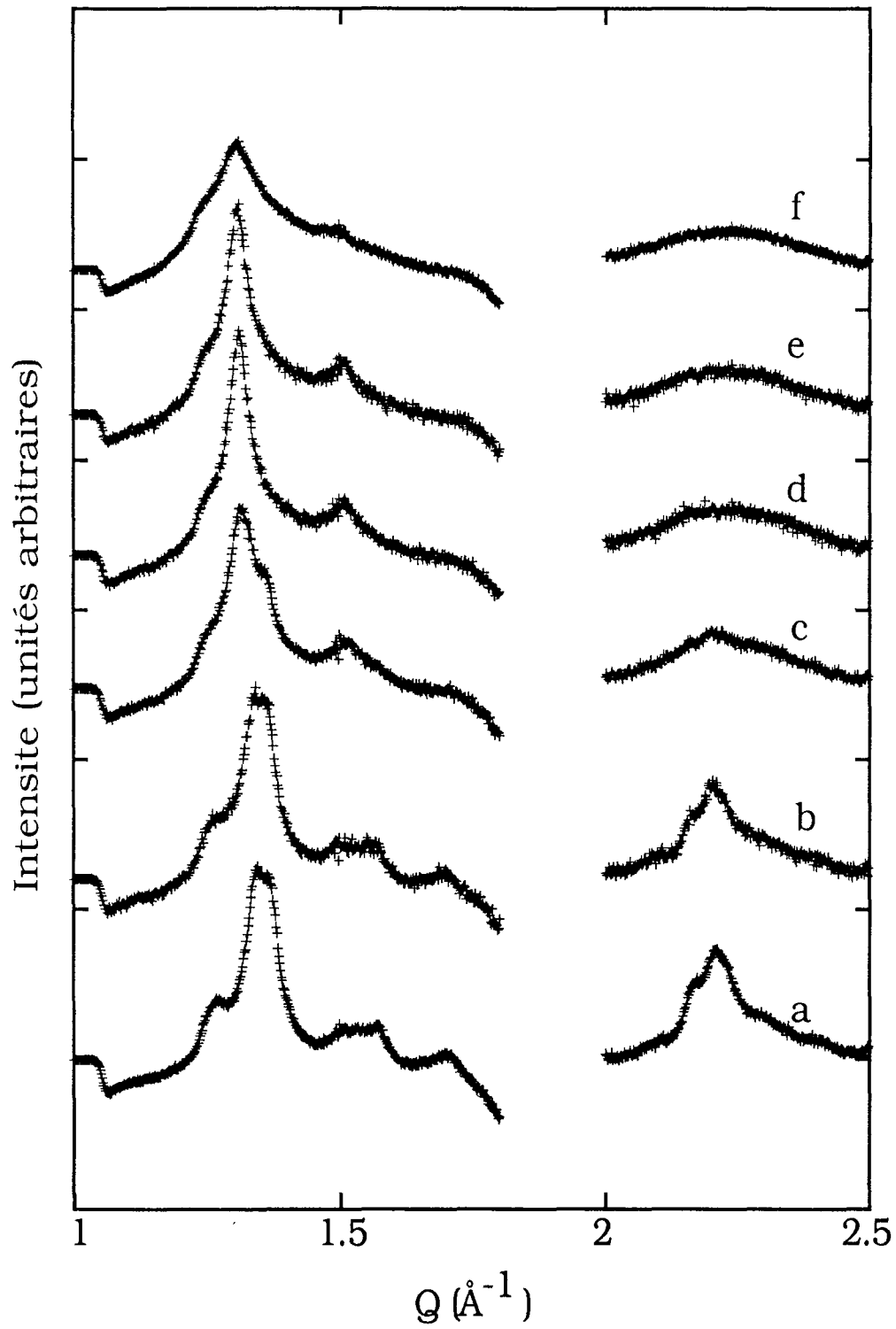


Figure IV.11 : Spectres correspondant à 1,9 monocouche

a : 200 K ; b : 212 K ; c : 217 K ; d : 223 K ; e : 231 K ; f : 242 K

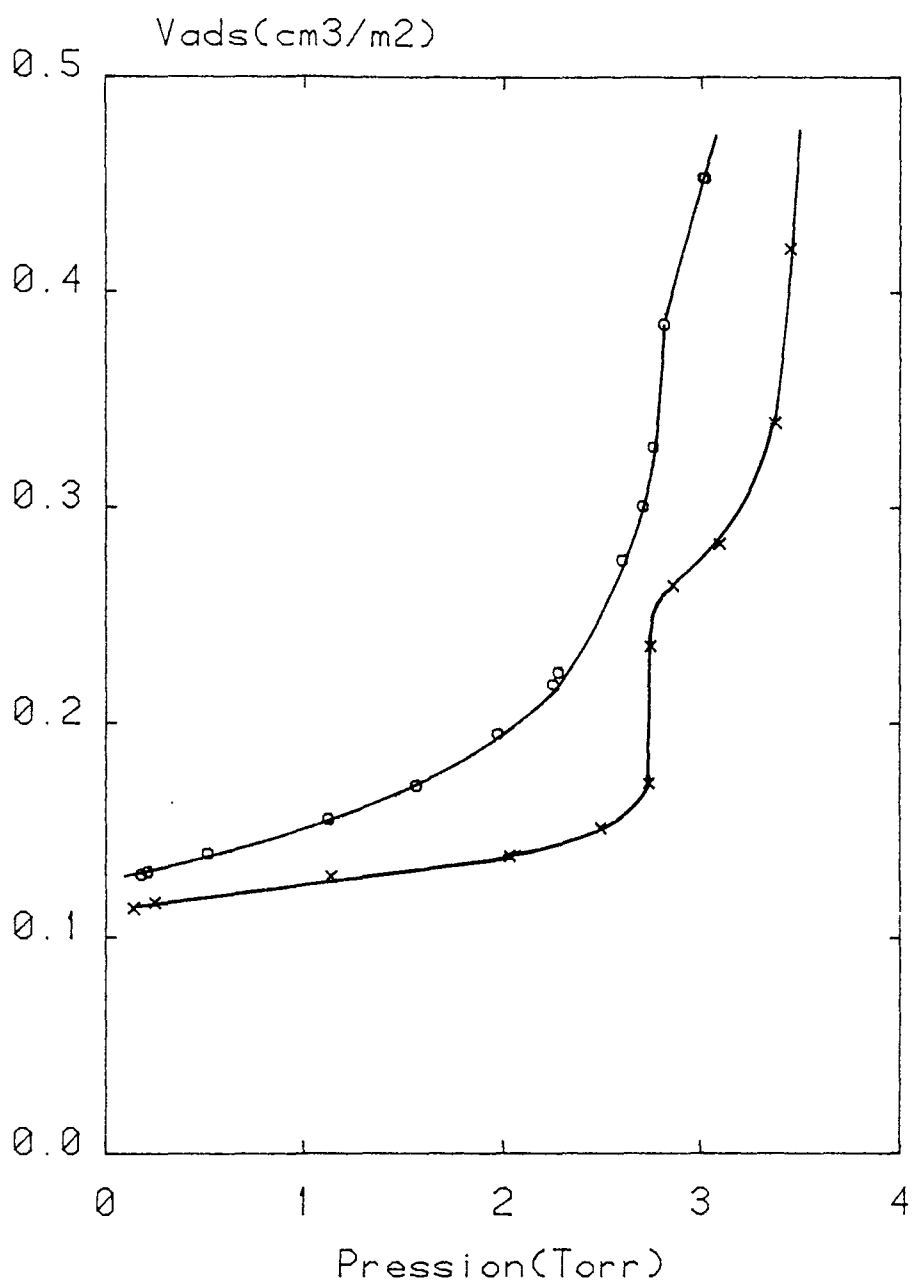
Les positions des pics mesurées par lecture directe sur les spectres, sont surestimées par rapport aux valeurs déterminées par le programme d'ajustement lorsque 1,05 monocouche est adsorbée. Cet écart est lié au profil dissymétrique des pics 2D pour lesquels on observe un déplacement du maximum vers les grands angles.

Un épaulement apparait sur le flanc descendant du pic (10). Il se situe dans une zone où on a observé des pics (3D) indexables dans la structure monoclinique (notée II). Cet épaulement indique donc une condensation tridimensionnelle. Elle peut être soit provoquée par la texture du papyex (condensation parasite dans les pores), soit intrinsèque aux propriétés de mouillage du film 2D de  $\text{CCl}_4$  dont l'épaisseur est au maximum d'une monocouche à ces températures.

Les spectres correspondant à un taux de recouvrement de 1,9 monocouche ont été enregistrés entre 200 et 242 K (figure IV 11). Ce domaine de température a été choisi afin de vérifier la température d'apparition de la deuxième marche prévue à 217 K (chapitre II et [1]). Malheureusement, les profils de ces spectres sont dominés par la présence de pics de Bragg de  $\text{CCl}_4$  3D. Les spectres enregistrés aux températures inférieures à 217 K font apparaître des pics 3D ( $1,35 \text{ \AA}^{-1}$  ;  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  ,  $2,21 \text{ \AA}^{-1}$ ) situés à des positions très proches des raies les plus intenses de la structure II monoclinique ( $1,35 \text{ \AA}^{-1}$  ;  $1,39 \text{ \AA}^{-1}$  ,  $2,24 \text{ \AA}^{-1}$ ) (figure IV 3). De plus, même au delà de 217 K, il subsiste du  $\text{CCl}_4$  3D dont les pics situés à  $1,31 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1,51 \text{ \AA}^{-1}$  correspondent aux raies les plus intenses observées dans la structure Ib rhomboédrique (figure IV.2).

La présence de  $\text{CCl}_4$  3D est certainement produite par une condensation parasite qui est très favorisée par la texture de l'échantillon de papyex 1, 1. Cette condensation est également mise en évidence par des mesures volumétriques : alors que la texture du papyex affectait peu l'adsorption de  $\text{CCl}_4$  dans le domaine de la monocouche (figure IV.1), la comparaison des deuxièmes marches d'isothermes d'adsorption de  $\text{CCl}_4$  sur graphite exfolié et sur papyex 1, 1 (figure IV.12) fait apparaître des différences importantes. La marche verticale à 239 K sur graphite exfolié, est complètement masquée sur papyex à la même température.

Les épaulements observés sur les flancs ascendants des pics 3D pour les températures inférieures à 217 K peuvent être attribués au film 2D. Pour les températures supérieures à 217 K, l'atténuation de l'épaulement du pic (10) et l'apparition d'une bosse dans le domaine des grands angles (pic (11)) montrent qu'il y a fusion du film 2D. Cette fusion semble indiquer que le taux de recouvrement effectif est inférieur ou égal à la monocouche. Les spectres de la figure IV.11 ne nous permettent donc pas de tirer de conclusion quant à l'apparition de la deuxième couche. Mais nous avons déterminé lors de l'étude volumétrique qu'elle apparaissait à 217 K. Ce résultat est également en bon



**Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de  $\text{CCl}_4$  à 239 K**

(domaine de la deuxième marche)

x : sur graphite exfolié

o : sur papyex 1, 1

accord avec celui de Stephens et col. [1] qui ont pu voir l'apparition de cette marche par diffraction de rayons X parce que leur échantillon de graphite exfolié les affranchissaient des problèmes de condensation 3D parasite.

En outre, les spectres de la figure IV.11 apportent une indication inattendue concernant la transition entre la phase plastique (rhomboédrique) et la phase ordonnée (monoclinique) de  $\text{CCl}_4$  3D qui semble se produire à 217 K sur la surface du papyex. Ce changement dans l'ordre orientationnel en 3D peut être lié à l'apparition d'une deuxième couche bidimensionnelle à la même température. Angerand [22] a observé un comportement analogue lors de l'adsorption de CO sur graphite. En effet, cet adsorbat présente un passage du mouillage incomplet au mouillage parfait au point où le cristal 3D devient plastique.

#### 4.6 CONCLUSION

L'ensemble des résultats de l'étude volumétrique (chapitre III) et de la caractérisation par diffraction de rayons X conduisent à proposer le diagramme de phases de la figure IV.13. Ce diagramme est en grande partie en accord avec celui proposé par Stephens et coll. [1].

Nous l'avons complété par la détermination des températures critiques de la première et deuxième couche. Nous avons de plus montré que la transition liquide -solide dans la monocouche est continue contrairement aux prévisions de Stephens et col. [1].

Au delà de la monocouche, la principale difficulté dans l'analyse des spectres provient de la condensation 3D qui masque les pics 2D. Cette condensation est grandement favorisée par la texture du papyex.

Mais les résultats de l'étude volumétrique sur graphie exfolié montrent bien que cette marche apparait à 217 K, température à laquelle on observe la transition Ib-II de  $\text{CCl}_4$  3D par diffraction.

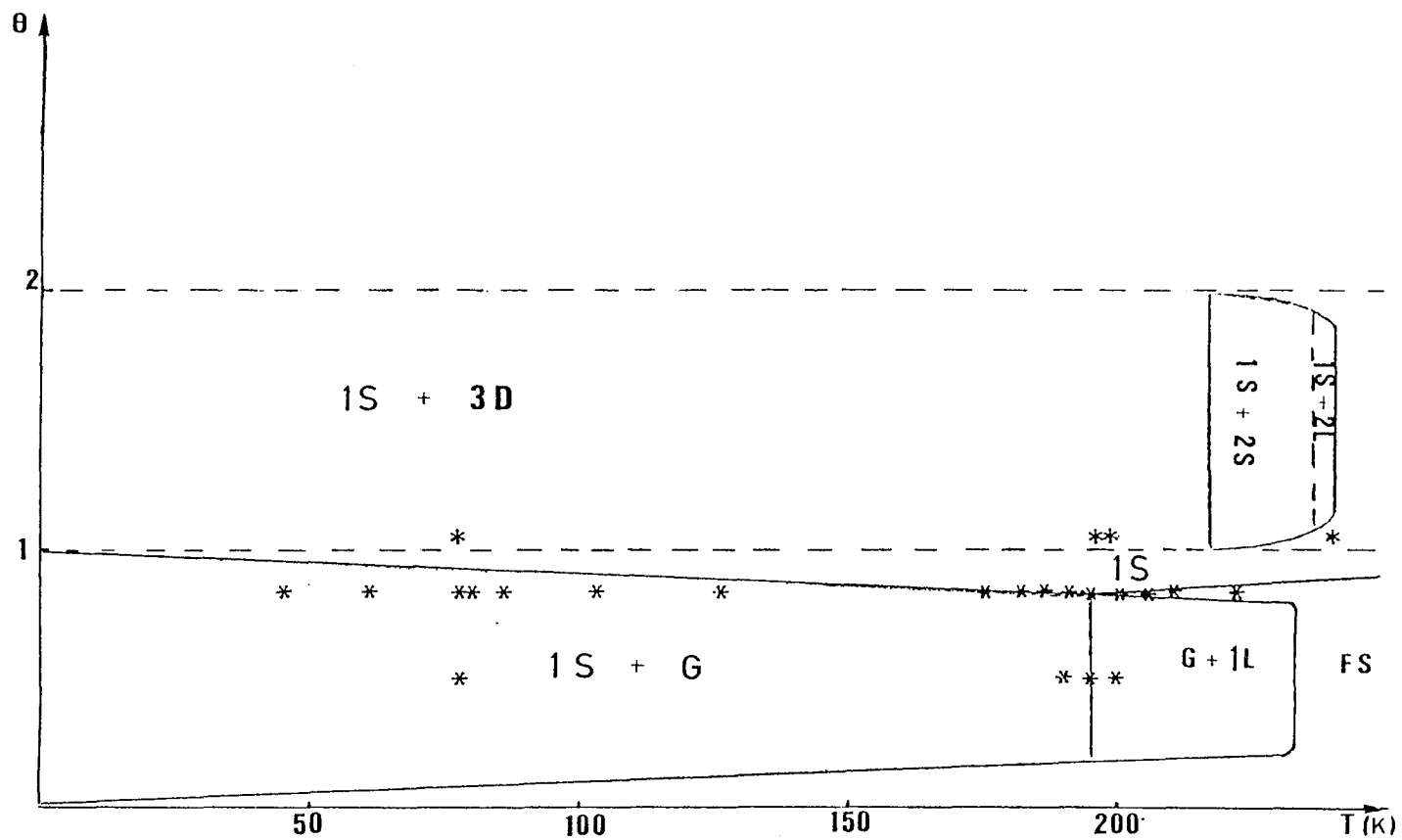


Figure IV.13 : Diagramme de phase de  $CCL_4$  adsorbé sur graphite

- \* : points expérimentaux par diffraction de rayons X (présent travail)
- nature des phases et limites des différents domaines dans la deuxième couche sont déterminées à partir de l'étude de Stephens et col. [1] et de l'étude volumétrique (chapitre III).



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P.W. Stephens and M.F. Huth  
Phys Rev. B 32 (1985), 1661
  
- [2] C. De Beauvais  
Thèse Paris VII (1986)
  
- [3] A. Razafitianamaharavo  
Thèse Nancy I (1989)
  
- [4] B.E. Warren  
Phys. Rev. 59, (1941), 693
  
- [5] B. Croset  
Thèse Aix-Marseille II (1983)
  
- [6] M. Goldman  
Thèse Paris VII (1983)
  
- [7] S. Cohen, R. Powers and R. Rudman  
Acta. Cryst. B 35 (1979), 1670
  
- [8] R. Rudman  
J. Chem. Phys. 66 (1977), 3139
  
- [9] R. Rudman and B. Post  
Science 154 (1966), 1009
  
- [10] R. Rudman and B. Post  
Mol. Cryst. 5 (1968), 95
  
- [11] J.P. Badiali, J. Bruneaux-Poulle et A. Defrain  
J. Chim. Phys. 73 (1976), 113

- [12] R. Pandit and M.E. Fischer  
Phys. Rev. Lett. 51 (1983), 1772
- [13] International Tables of Crystallography publ. for the International Union of  
Crystallography - KINOC Press. 1965 Birmingham - England
- [14] D.R. Nelson and B.I. Halperin  
Phys. Rev. B 19 (1979), 2457
- [15] K.J. Strandburg  
Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 161
- [16] B. Jancovici  
Phys. Rev. Lett. 19, (1967), 20
- [17] Y. Imry and L. Gunther  
Phys. Rev. B 3 (1971), 3939
- [18] P. Dutta and S.K. Sinha  
Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 50
- [19] F. Weling and A. Griffin  
Phys. Rev. Lett. 46 (1981), 353
- [20] J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless  
J. Phys. C6 (1973), 1181
- [21] A.P. Young  
Phys. Rev. B 19 (1979), 1855
- [22] F. Angerand  
Thèse Nancy I (1987)



**CHAPITRE V :**

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DU FILM  
MIXTE KRYPTON-TETRACHLORURE DE CARBONE**



## Plan du chapitre V

# ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DU FILM MIXTE KRYPTON-TETRACHLORURE DE CARBONE

5.1 INTRODUCTION	121
5.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU FILM MIXTE Kr-CCl <sub>4</sub> SUR GRAPHITE	122
5.2.1 Protocole de formation du film mixte	122
5.2.2 Adsorption de krypton à 79,6 K sur graphite pre-recouvert d'une monocouche de tétrachlorure de carbone	123
5.2.3 Adsorption de krypton à 78,6 K sur graphite préalablement recouvert d'une fraction de monocouche de CCl <sub>4</sub> .	127
5.2.4 Discussion des résultats	132
5.3 ETUDE STRUCTURALE DU FILM MIXTE Kr-CCl <sub>4</sub> SUR GRAPHITE	134
5.3.1 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,05 et 0,15 monocouche	135
5.3.2 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,42 et 0,57 monocouche	138
5.3.3 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,6 et 1,1 monocouche	142
5.3.4 Résumé des modifications essentielles observées dans tout le domaine de taux de recouvrement en krypton étudié	144
5.4 CONCLUSION	144



## ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DU FILM MIXTE KRYPTON-TETRACHLORURE DE CARBONE

### 5.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés d'adsorption du krypton sur une surface de graphite préalablement recouverte d'une monocouche ou d'une fraction de monocouche de tétrachlorure de carbone. Elle vient à la suite de celle du système (krypton-cyclohexane) adsorbé sur graphite [1-3] et constitue également un exemple de film mixte où les deux adsorbats associés ont des propriétés de condensation tridimensionnelle très différentes. La caractérisation thermodynamique du système Kr-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> réalisée entre 77 et 83 K, laissait prévoir un déplacement partiel du film de cyclohexane par le krypton. La fraction de cyclohexane pré-adsorbé restant sur la surface formerait probablement, d'après les auteurs, une solution avec le krypton. Cette solution se manifesterait par la stabilisation de la phase commensurable du krypton adsorbé sur du graphite pré-recouvert par une fraction de monocouche de cyclohexane. L'étude par diffraction de neutrons à 77 K a mis en évidence la compression du cyclohexane 2D et l'apparition du cyclohexane 3D consécutives à l'adsorption de krypton confirmant le déplacement du film de cyclohexane. L'étude par diffraction de rayons X à la même température indique que le krypton s'adsorbe bien sous forme commensurable dans la transition de déplacement, ce qui conforte l'hypothèse de la miscibilité des deux adsorbats. Par contre, aucune structure spécifique attribuable à une solution krypton-cyclohexane n'a pu être décelée.

Afin de mieux cerner les facteurs qui gouvernent l'organisation de la couche mixte, il est apparu intéressant d'étudier un système voisin de ce dernier mais avec une géométrie différente pour la molécule associée au krypton.

Nous avons choisi le tétrachlorure de carbone comme partenaire du krypton dans la couche mixte. En effet, les propriétés de condensation tridimensionnelle de CCl<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> sont très voisines. De plus, ils mouillent tous deux partiellement le graphite lorsqu'ils sont adsorbés seuls sur ce substrat. Le nombre de couches adsorbées qu'ils forment avant atteinte de la pression de vapeur saturante est limité. En particulier, à 77 K, température d'étude du film mixte, il ne se forme qu'une couche monomoléculaire lors de l'adsorption de CCl<sub>4</sub> ou de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> sur le graphite avant la condensation 3D. Par ailleurs la forme globulaire de la molécule de CCl<sub>4</sub> pourrait amener des modifications dans le processus de formation du film mixte. Le système Kr-CCl<sub>4</sub> constitue également une

première étape vers l'étude des films mixtes krypton- dérivés chlorés du méthane ( $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  avec  $n \leq 4$ ). L'étude de tels systèmes permettrait ainsi de passer des cas limites tels que (Kr -  $\text{CCl}_4$ ) où la pression partielle de l'un des adsorbats est négligeable devant celle de l'autre à la température d'étude de la couche mixte, à d'autre cas de mélanges bidimensionnels où les deux gaz ont des dimensions et des tensions de vapeur très voisines, comme le mélange (Kr -  $\text{CH}_4$ ) déjà étudié au laboratoire [6].

L'étude du film mixte Kr- $\text{CCl}_4$  sur graphite a été effectuée en utilisant deux techniques : la volumétrie d'adsorption et la diffraction de rayons X. A l'aide de chacune de ces techniques, nous avons comparé les propriétés respectives des deux adsorbats impliqués dans la couche mixte à celles de leurs films purs sur le même substrat.

## 5.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU FILM MIXTE Kr - $\text{CCl}_4$ SUR GRAPHITE

Nous avons effectué cette étude essentiellement à 79,6 K. Nous avons examiné l'influence du taux de recouvrement en tétrachlorure de carbone sur le mode de formation du film mixte.

### 5.2 1 Protocole de formation du film mixte

Comme cela a été observé dans les travaux antérieurs [1-4], l'étude des films physisorbés formés en associant deux gaz de propriétés de condensation respectives très différentes nécessite des conditions opératoires bien particulières. Ainsi le protocole utilisé pour la formation de la couche mixte consiste en une adsorption consécutive de deux adsorbats.

En ce qui concerne le système en étude, le tétrachlorure de carbone est adsorbé à relativement haute température (239 K) afin de pouvoir contrôler l'équilibre d'adsorption. Le film formé est refroidi jusqu'à 150 K, température à laquelle s'effectue l'introduction du krypton ; ensuite l'ensemble est refroidi jusqu'à la température d'étude de la couche mixte (79 K). Pour chaque nouvel envoi de krypton, le système est réchauffé jusqu'à 120 K, le gaz introduit, puis l'ensemble refroidi jusqu'à 79 K. Lors de chaque refroidissement, les abaissements de température sont effectués à très faible vitesse (0,3 K par minute). Nous avons procédé ainsi afin d'éviter de condenser le tétrachlorure de carbone ailleurs que sur l'échantillon. Ce procédé avait également été adopté lors de l'étude des systèmes Kr- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  [1-2] et Kr-Xe [7] sur graphite. Les auteurs ont montré que l'utilisation des recuits est nécessaire à l'atteinte de l'équilibre d'organisation de la couche mixte.

### 5-2 2 Adsorption de krypton à 79,6 K sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de tétrachlorure de carbone

La figure V.1 représente l'isotherme d'adsorption de krypton sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de tétrachlorure de carbone. Nous observons quatre marches verticales de hauteur comparable. Par ailleurs, malgré l'utilisation des recuits entre chaque envoi de krypton, nous avons constaté que la cinétique d'adsorption est très lente. En effet, à mi-hauteur de la première marche et dans le coude supérieur de celle-ci, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est de l'ordre de 24 heures, alors que, les temps d'équilibre sont plus courts (10 à 15 minutes) lors de l'adsorption de krypton sur graphite nu à la même température.

#### *Pressions de marche*

La pression de la première marche est 0,4 Torr, soit 480 fois celle du film pur de krypton à la même température. La variation du potentiel chimique correspondante est  $\Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 975 \text{ cal/mole}$  où  $P_2$  et  $P_1$  sont respectivement les pressions de première marche de l'isotherme de krypton sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$  et sur graphite nu. Les pressions respectives des autres marches sont très voisines de celles obtenues pour le film pur de krypton, comme le montre le tableau suivant où nous portons les valeurs des pressions des différentes marches des isothermes correspondant au film mixte et au film pur. Les valeurs correspondant à ce dernier cas ont été estimées en supposant que le potentiel d'adsorption et l'entropie "perpendiculaire" du krypton varient d'une couche à la suivante suivant une loi de décroissance en  $\frac{1}{n^3}$  où  $n$  désigne le numéro de la couche [8].

Numéro de la marche	Kr/ $\text{CCl}_4$ /Gr P(Torr)	Kr/Gr[8] P (Torr)
1	0,4	$8,3 \cdot 10^{-4}$
2	1,12	1,06
3	2,2	2,28
4	2,58	2,46

Tableau V-1

**Pressions de marche des isothermes d'adsorption de krypton sur graphite nu et sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 79,6 K**

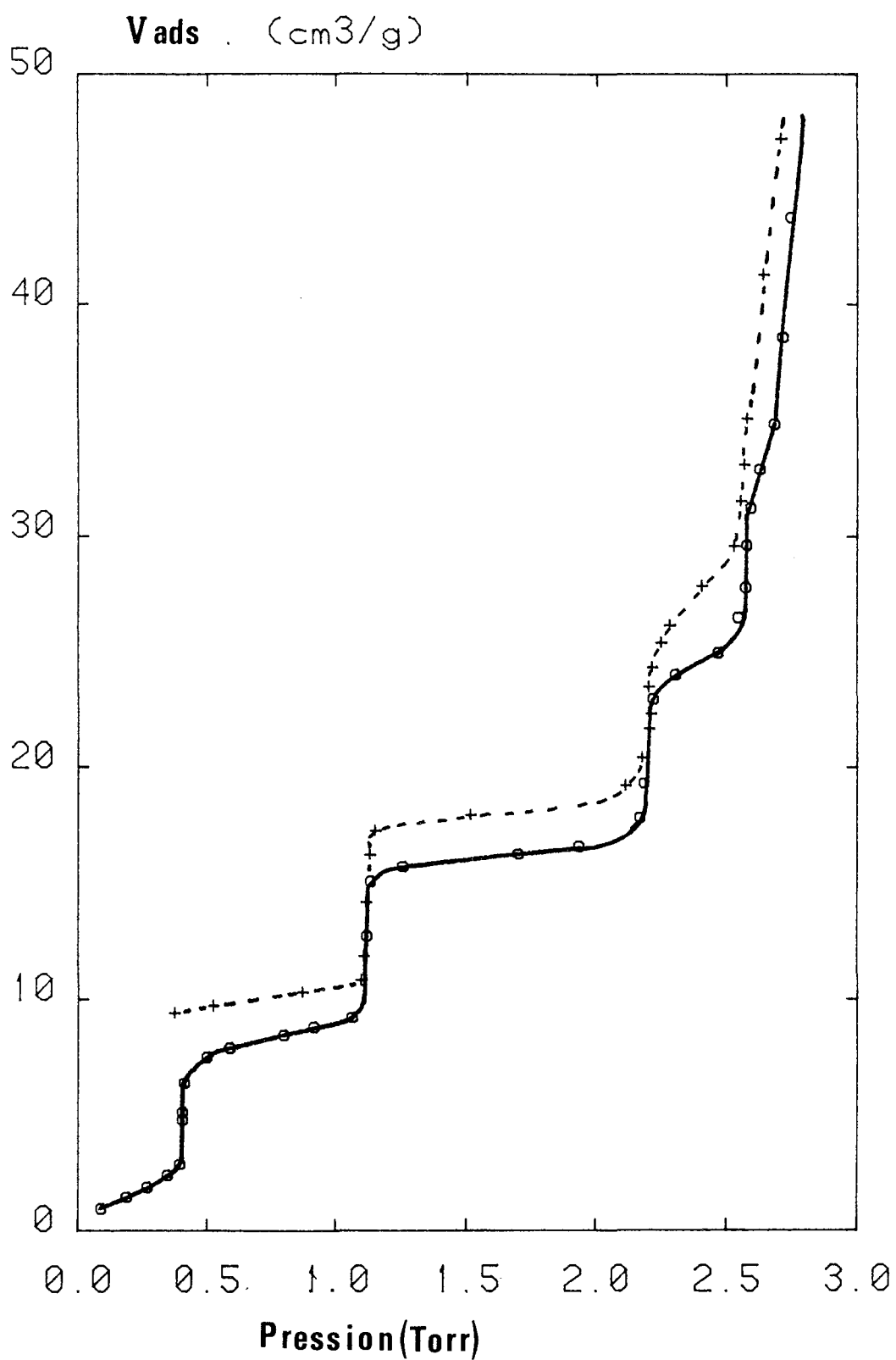


Figure V.1 : Isotherme d'adsorption de krypton sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de CCl<sub>4</sub> à 79,6 K

o : adsorption

+ : désorption



*Hauteurs des marches*

Dans le tableau suivant, nous comparons les quantités de krypton adsorbé sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$  ou d'autres adsorbats [2,4] à celles observée sur graphite nu à la même température en faisant le rapport des hauteurs de marches respectives des isothermes de films mixtes et de film pur.

Numéro des marches	$\frac{V_{\text{ads}}(\text{Kr-CCl}_4/\text{Gr})}{V_{\text{B1}}(\text{Kr pur})}$	$\frac{V_{\text{ads}}(\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}/\text{Gr})}{V_{\text{B1}}(\text{Kr pur})}$	$\frac{V_{\text{ads}}(\text{Kr-SF}_6/\text{Gr})}{V_{\text{B1}}(\text{Kr pur})}$
		[2]	[4]
1	0,78	0,68	0,83
2	0,76	0,4	0,8
3	0,78	0,48	0,8
4	0,77	/	0,8

Tableau V-2

**Hauteurs de marches de films mixtes comparées à celle d'un film pur de krypton sur la même surface.**

$V_{\text{ads}}$  : quantité adsorbée au complètement de la monocouche du film mixte

$V_{\text{B1}}$  : quantité adsorbée au complètement de la monocouche incommensurable de krypton pur

Les hauteurs des marches sont estimées en choisissant le point de complètement de la couche mixte au milieu du palier entre marches. Dans le cas du système Kr- $\text{CCl}_4$  sur graphite, les quatre marches sont de hauteurs approximativement égales soit environ 78 % de la hauteur des marches correspondant à l'isotherme du krypton pur. Le film mixte Kr- $\text{CCl}_4/\text{Gr}$  semble avoir un comportement plus voisin de celui du système Kr- $\text{SF}_6$  [4] que de celui du système Kr- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  [2] pour lequel les marches observées ont des hauteurs respectives différentes.

*Etude de la réversibilité du système*

Après le tracé de l'isotherme d'adsorption jusqu'à la pression de vapeur saturante, nous avons effectué des désorptions jusqu'au palier de la première marche. Il y a réversibilité dans les parties verticales des marches d'ordre supérieur à un. Par contre, nous avons observé une hystérèse au niveau des paliers qui semble intrinsèque au film

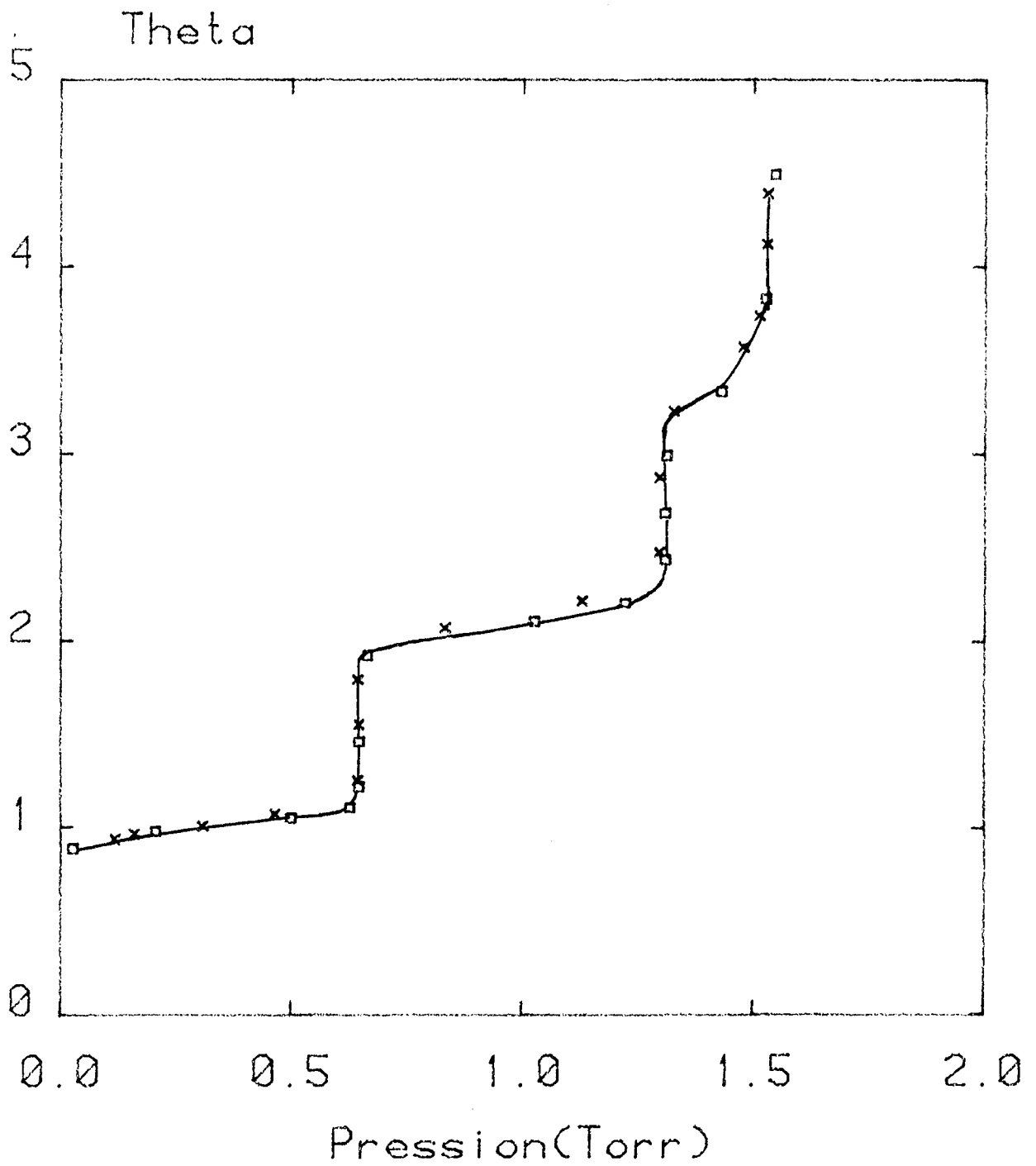


Figure V.2 : Isotherme d'adsorption de krypton sur graphite nu à 77,3 K

□ : adsorption

x : désorption

mixte. En effet, nous avons vérifié que les isothermes d'adsorption et de désorption du krypton pur ne présentaient aucune irréversibilité (figure V.2).

### 5-2 3 Adsorption de krypton à 78,6 K sur graphite préalablement recouvert d'une fraction de monocouche de $\text{CCl}_4$ .

Nous avons également étudié l'influence du taux de recouvrement en tétrachlorure de carbone en adsorbant du krypton à 78,6 K sur graphite pré-recouvert par une fraction de monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Nous avons choisi des taux de couverture en tétrachlorure de carbone égaux à 0,5 et 0,25 monocouche.

L'isotherme d'adsorption sur 0,5 couche de  $\text{CCl}_4$  a une allure différente de celle obtenue pour un taux de recouvrement égal à 1 (figure V.3). Comme pour les systèmes précédemment étudiés ( $\text{Kr} - \text{SF}_6$  et  $\text{Kr} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ) [2, 4], tout se passe comme si la première marche était dédoublée en deux "sous-marches" dont la première est confondue avec l'axe des ordonnées sur la figure V.3. La deuxième "sous-marche" apparaît à une pression très voisine de celle obtenue pour la première marche de l'isotherme d'adsorption de krypton sur une monocouche complète de  $\text{CCl}_4$ . Elle semble donc correspondre au même phénomène, comme cela avait déjà été observé sur les systèmes précédemment étudiés [1, 2, 4]. Nous nous sommes surtout intéressés à la première sous-marche qui a été comparée à la première marche de l'isotherme de krypton adsorbé sur graphite nu à la même température et sur la même aire. Elle est représentée dans son ensemble figure V.4. Cette sous-marche est plus inclinée que la marche correspondant à la condensation en un solide commensurable du film de krypton pur sur graphite (figure V.5). Elle est également suivie d'un décrochement correspondant à la transition solide commensurable-solide incommensurable et se produisant à une pression identique à celle obtenue pour le cas du film pur de krypton sur graphite à la même température, dans la limite de précision de nos mesures (figure V.6). D'autre part, lors du tracé de cette sous-marche, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption après chaque introduction de krypton est du même ordre de grandeur que ceux correspondant à l'adsorption de krypton pur.

Nous avons étudié l'adsorption de krypton sur 0,25 couche de  $\text{CCl}_4$  afin de voir l'influence de la quantité pré-adsorbée sur l'allure de la première "sous-marche". Nous avons observé que cette "sous-marche" est moins inclinée que dans le cas précédent ( $\theta(\text{CCl}_4) = 0,5$ ). Par ailleurs, l'accident correspondant à la transition commensurable-incommensurable se produit toujours à la même pression (figures V. 5 et V.6).

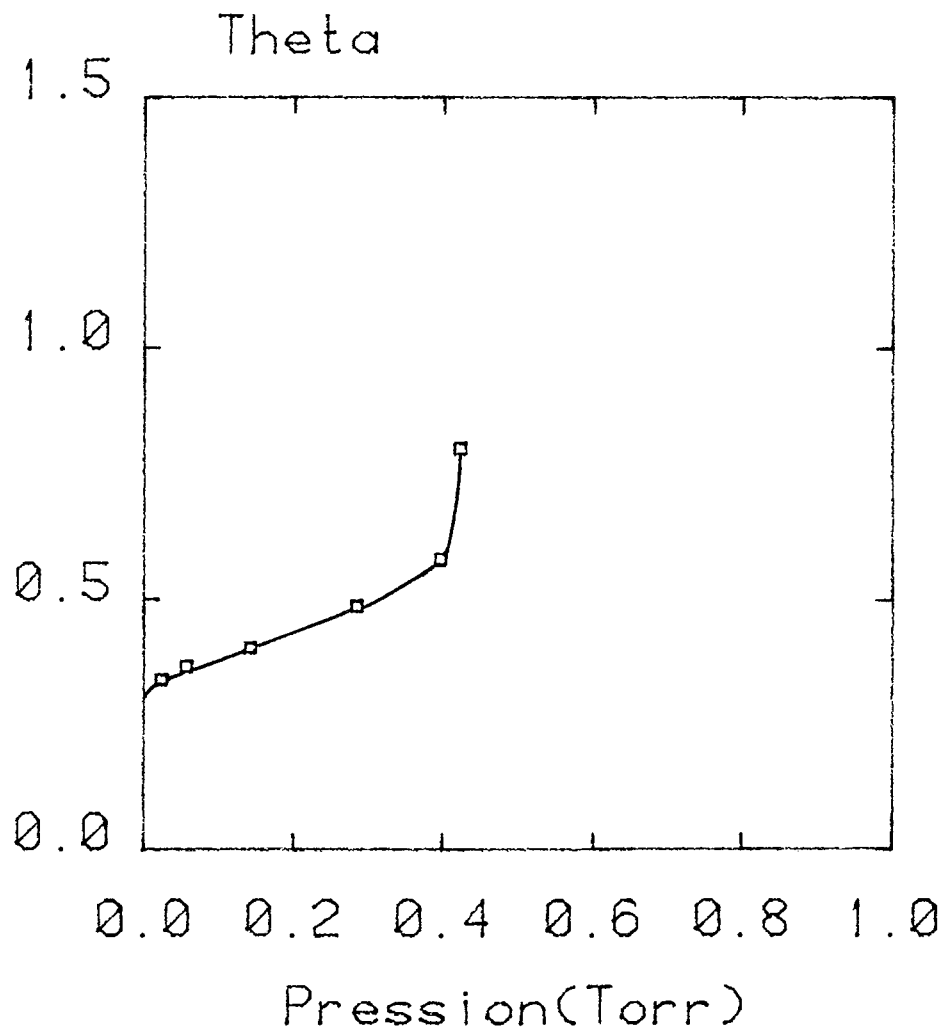


Figure V.3 : Isotherme d'adsorption de krypton sur graphite pré-recouvert d'une demi-monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 78,6 K (mise en évidence de deux sous-marches)

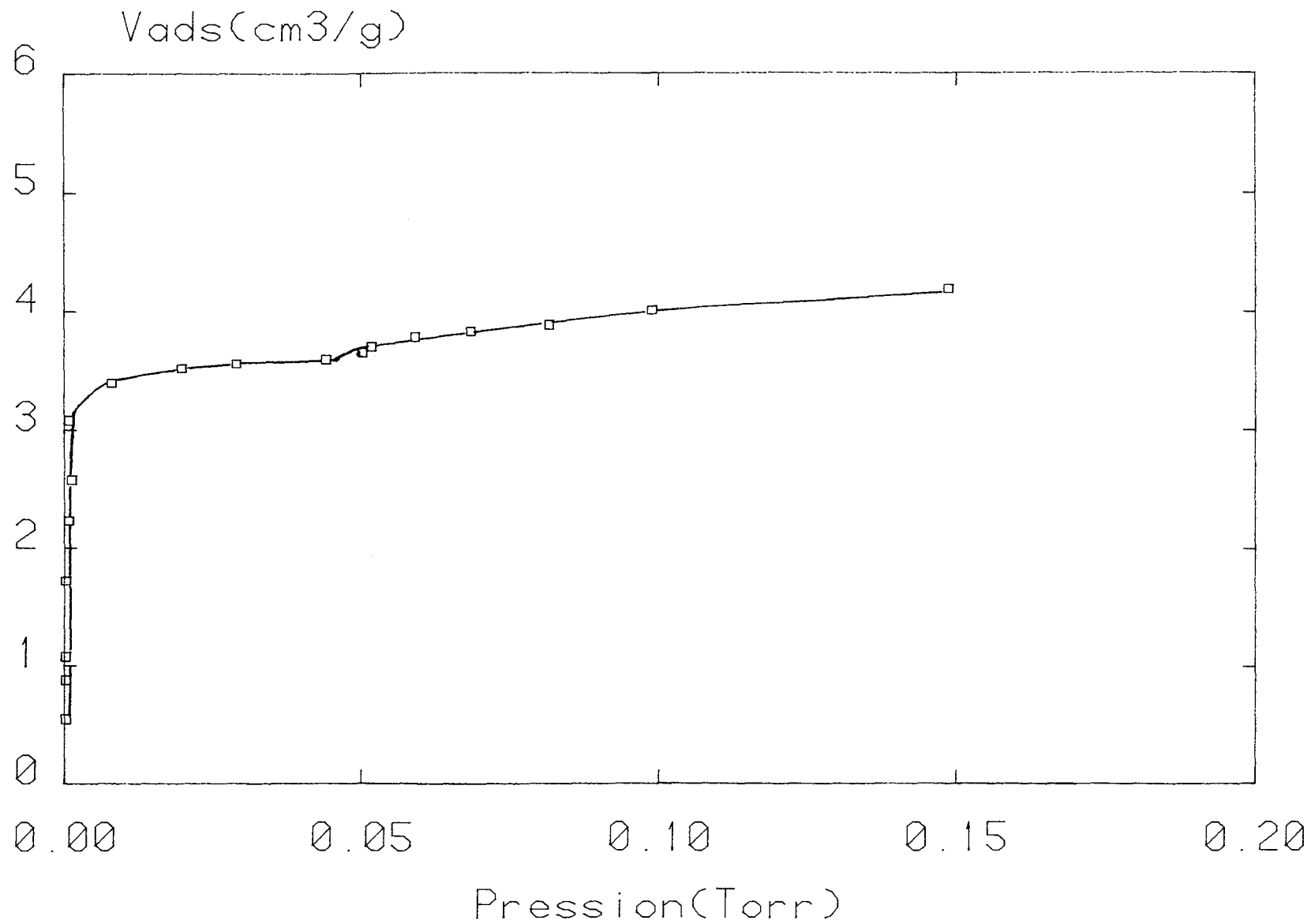


Figure V.4 : Isotherme d'adsorption de krypton sur graphite pré-recouvert d'un demi-monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 78,6 K première sous-marche et transition commensurable-incommensurable

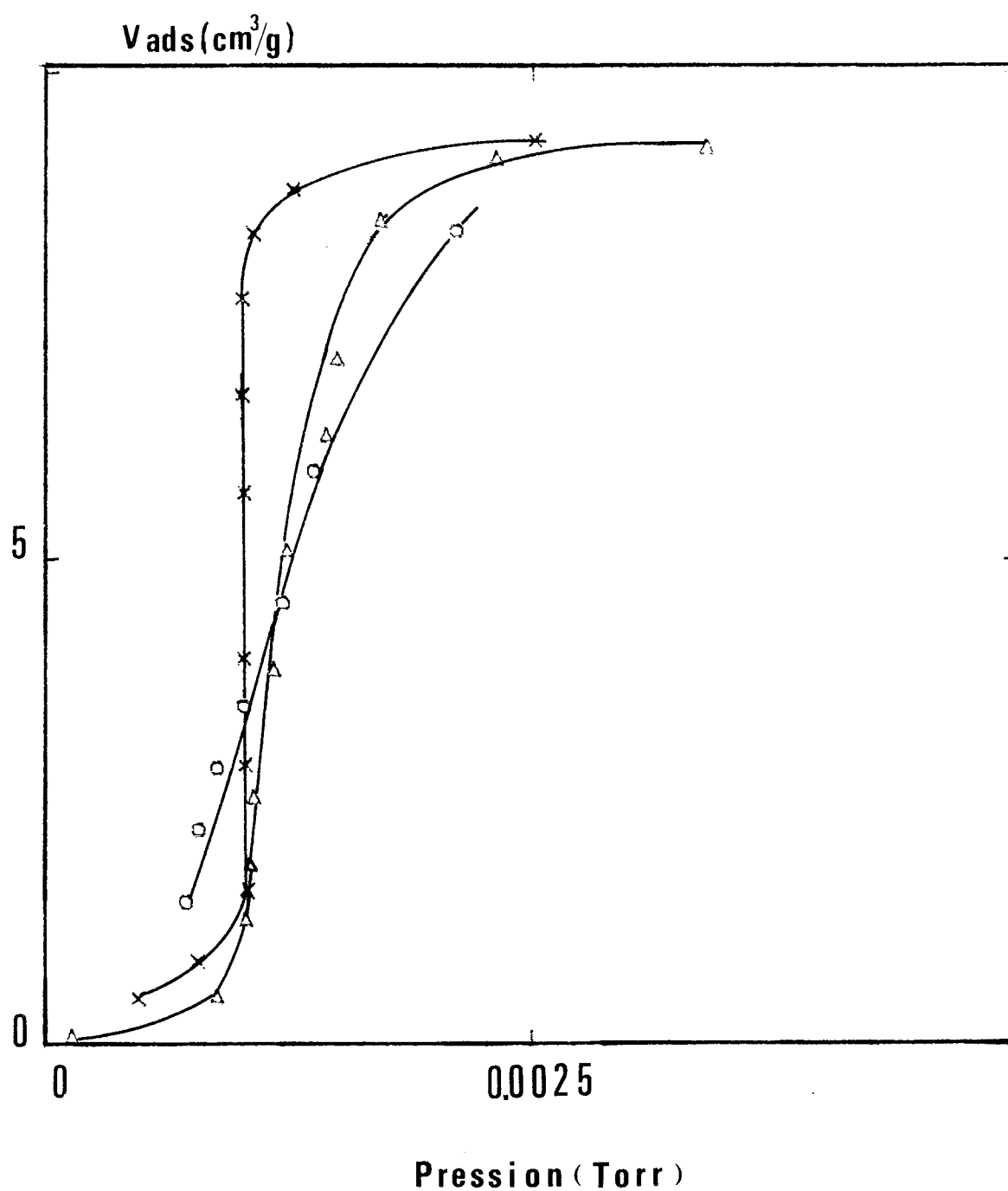


Figure V.5 : Isothermes d'adsorption de krypton à 78,6 K (1ère sous-marche) sur :

x : graphite nu

o : graphite pré-recouvert d'une demi-monocouche de  $\text{CCl}_4$

$\Delta$  : graphite pré-recouvert d'un quart de monocouche de  $\text{CCl}_4$ .

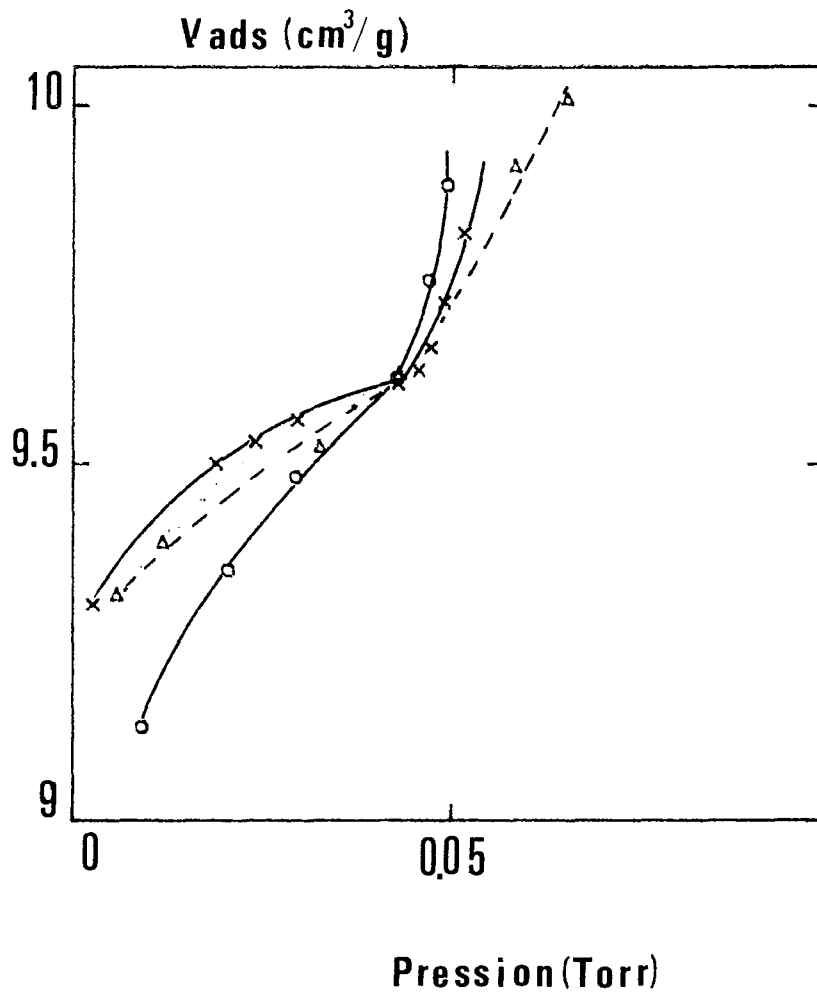


Figure V.6 : Isothermes d'adsorption de krypton à 78,6 K

(transition commensurable-incommensurable)

x : graphite nu

o : graphite pré-recouvert d'une demi-moncouche de  $\text{CCl}_4$

$\Delta$  : graphite pré-recouvert d'un quart de moncouche de  $\text{CCl}_4$

#### 5.2 4 Discussion des résultats

Les isothermes d'adsorption de krypton à 79 K sur une surface totalement ou partiellement pré-recouverte de  $\text{CCl}_4$  présentent quatre marches verticales. La comparaison des pressions et des hauteurs respectives de ces marches et de celles correspondant aux isothermes d'adsorption de krypton sur graphite nu à la même température amènent aux conclusions suivantes :

##### *Adsorption de krypton sur une monocouche de $\text{CCl}_4$*

La première marche de l'isotherme de krypton sur graphite pré-recouvert par une monocouche de  $\text{CCl}_4$  est nettement déplacée vers les pressions supérieures. Par contre, les pressions des 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> marches sont très voisines de celles du film pur. Les systèmes étudiés précédemment [1-5] ont donné lieu à des observations similaires et notre interprétation fait appel au même raisonnement.

Le fait d'obtenir, à partir de la 2<sup>ème</sup> marche, une isotherme proche de celle que l'on obtiendrait sur une surface de graphite nue nous indique que le krypton s'adsorbe sur lui-même. Par conséquent la couche de  $\text{CCl}_4$  initialement déposée sur la surface de graphite est déplacée. La première marche de l'isotherme d'adsorption du film mixte correspondrait donc à ce déplacement. De plus sa verticalité montre, que dans nos conditions expérimentales, ce déplacement s'effectue selon un processus faisant intervenir une transition du premier ordre. Le tétrachlorure de carbone déplacé formerait alors des cristallites 3D.

La différence de hauteur de marche laisse penser que 22% de la partie uniforme de la surface est inaccessible au krypton lorsque celle-ci a été préalablement recouverte par du tétrachlorure de carbone (tableau V-2). Cette fraction de surface paraît trop importante pour être imputable au tétrachlorure de carbone 3D formé au cours du déplacement de la couche bidimensionnelle pré-adsorbée. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet état de fait :

La première suppose qu'il y ait atteinte de l'équilibre d'adsorption. La différence de hauteur de marche entre l'isotherme de film mixte et celle du film pur de krypton pourrait être liée à une miscibilité des deux adsorbats l'un dans l'autre qui formeraient alors une solution solide 2D.

Par contre, la deuxième hypothèse nous amène à envisager que le système ne soit pas à l'équilibre. Dans ce cas, la différence de hauteur de marche serait liée à la proportion de  $\text{CCl}_4$  non déplacé qui formerait alors des îlots 2D, à cause d'une cinétique de déplacement très lente, et sans qu'il y ait solution 2D formant une seule phase au sens



thermodynamique du terme. L'hystérèse observée au cours de la désorption (figure V.1) pourrait être aussi liée à cette difficulté d'atteinte de l'équilibre qui conduirait à une organisation métastable de la couche.

*Adsorption de krypton sur une fraction de monocouche de CCl<sub>4</sub>*

Dans ce paragraphe, nous reconsidérons les deux hypothèses que nous avons émises au paragraphe précédent à la lumière des résultats obtenus lorsque le krypton est adsorbé sur une fraction de monocouche de CCl<sub>4</sub>. La transition commensurable-incommensurable observée pour le krypton adsorbé avant la transition de déplacement se situe à la même pression que lors de l'adsorption de krypton sur graphite nu. Ce résultat laisse penser que le tétrachlorure de carbone n'est pas en solution dans le krypton au moins à la transition commensurable-incommensurable.

Par ailleurs l'adsorption de krypton commensurable, sur la surface partiellement pré-recouverte, se traduisant par une première sous-marche inclinée (figure V.6) est tout de même perturbée par la présence de CCl<sub>4</sub>. Cet effet pourrait être produit par la formation d'îlots ou de clusters de CCl<sub>4</sub>, correspondant à des points d'ancrage préférentiels de cet adsorbat liés à l'existence de défauts sur la surface de graphite. Leur présence diminuerait l'homogénéité de la partie nue de la surface sur laquelle le krypton s'adsorbe en premier lieu. Elle pourrait aussi être à l'origine des problèmes cinétiques rencontrés lors du déplacement de CCl<sub>4</sub> par le krypton.

En conclusion, l'étude par volumétrie de l'adsorption de krypton sur une surface partiellement recouverte de CCl<sub>4</sub> indique qu'il n'y a probablement pas de mise en solution de CCl<sub>4</sub> dans le krypton lorsque celui-ci s'adsorbe sur la partie nue de la surface. Cela n'exclut cependant ni la mise en solution de krypton dans une phase riche en CCl<sub>4</sub>, ni la mise en solution de CCl<sub>4</sub> dans une phase riche en krypton après adsorption sur la partie nue de la surface.

D'autre part la condensation de krypton sur graphite partiellement recouvert de CCl<sub>4</sub> paraît bien s'effectuer dans une première étape sous forme de solide commensurable avec le graphite, puisque l'on observe sur l'isotherme un décrochement que l'on attribue à la transition commensurable-incommensurable peu avant le complètement de la partie nue de la surface mais ce point reste à confirmer, d'autant plus que la condensation est, même sur la partie nue de la surface, perturbée par la présence de CCl<sub>4</sub>.

Afin de vérifier l'ensemble des hypothèses que nous avons formulées concernant l'organisation de la couche mixte  $\text{CCl}_4\text{-Kr}$ , nous avons complété cette caractérisation thermodynamique par une étude structurale par diffraction de rayons X présentée dans le paragraphe suivant.

### 5-3 ETUDE STRUCTURALE DU FILM MIXTE $\text{Kr-CCl}_4$ SUR GRAPHITE

La caractérisation structurale du système  $\text{Kr-CCl}_4$  sur graphite, effectuée par diffraction de rayons X est facilitée pour les raisons suivantes :

- les sections efficaces respectives des deux adsorbats sont suffisamment élevées. En effet leur cortège électronique important rend les deux constituants du film facilement repérables par rayons X.
- Les pics de Bragg correspondant respectivement aux structures du krypton et du tétrachlorure de carbone sont largement séparés sur les spectres.

Nous avons suivi l'évolution du film de krypton adsorbé sur graphite pré-recouvert de 0,5 monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Les taux de recouvrement des deux adsorbats ont été choisis en fonction des résultats obtenus lors de l'étude volumétrique pour les raisons suivantes :

- nous voulions d'une part étudier le comportement du tétrachlorure de carbone dans le domaine précédant la transition de déplacement ainsi que celui correspondant à cette transition.
- d'autre part, nous voulions vérifier sous quelle forme se condense le krypton sur la partie nue de la surface et en particulier confirmer l'attribution de l'accident observé sur les isothermes à la transition commensurable-incommensurable.

Nous avons donc étudié trois domaines en taux de couverture de krypton :

- un domaine correspondant aux premiers stades de l'adsorption de krypton
- un deuxième correspondant au palier entre sous-marches de l'isotherme
- un dernier domaine dans lequel apparaît la deuxième sous-marche, attribuée au déplacement du tétrachlorure de carbone par le krypton.

Malgré l'utilisation du papyex, dans lequel on a montré que la diffusion du krypton est plus difficile que dans le graphite exfolié [9], l'étude par diffraction de rayons X donne probablement une bonne image de l'organisation du film mixte à l'équilibre. En effet, on a pu observer lors des études volumétriques sur papyex, que même si la pression était atteinte au bout d'un temps beaucoup plus long que sur graphite exfolié après chaque envoi de gaz, la majeure partie de celui-ci était rapidement adsorbée. On peut donc penser que

le spectre enregistré est très voisin du spectre d'équilibre. Ceci est d'autant plus vrai que l'échantillon utilisé présente une grande aire ( $45 \text{ m}^2$ ) et que les rayons X donnent une vision globale du film adsorbé. D'autre part, sans faire une étude systématique de la cinétique d'adsorption, nous avons observé que les pressions obtenues à l'équilibre étaient très voisines de celles trouvées lors de l'étude volumétrique dans des conditions expérimentales similaires mais sur graphite exfolié.

En ce qui concerne le mode de formation du film mixte, nous avons adopté le même protocole que pour l'étude volumétrique. Le point de complètemnt de la monocouche de tétrachlorure de carbone a été choisi comme précédemment (chapitres III et IV). Il correspond sur l'isotherme d'adsorption de tétrachlorure de carbone au milieu du palier entre marches. En ce qui concerne le krypton, par convention on affecte un taux de recouvrement de un au complètemnt de la monocouche commensurable c'est-à-dire au début de la transition commensurable-incommensurable.

Notre analyse est basée sur la comparaison de spectres de diffraction respectifs du krypton et du tétrachlorure de carbone lorsqu'ils sont adsorbés seuls sur le graphite et lorsqu'ils sont impliqués dans la couche mixte.

### **5.3 1 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,05 et 0,15 monocouche**

Sur la figure V.7, nous observons le spectre de diffraction d'un film pur de 0,5 monocouche de tétrachlorure de carbone ainsi que les spectres de diffraction du film mixte avec un taux de recouvrement croissant en krypton.

Dans le tableau V.3, nous portons les positions des maxima observés des différents pics ainsi que les positions de ces mêmes pics de Bragg déterminés par optimisation avec un profil théorique comme on l'a fait dans le précédent chapitre. L'écart observé, entre les valeurs déterminées directement sur les spectres et celles obtenues à partir du calcul du profil théorique pour un même pic, s'explique par la forme caractéristique des raies 2D qui présentent un décalage du maximum du pic vers les grands angles [10].

La grandeur  $\chi^2$ , mesurant l'écart entre le profil théorique et les résultats expérimentaux est définie au chapitre IV. L'ajustement avec le profil théorique permet également de déterminer les valeurs des intensités et des largeurs des différents pics (tableau V.3').

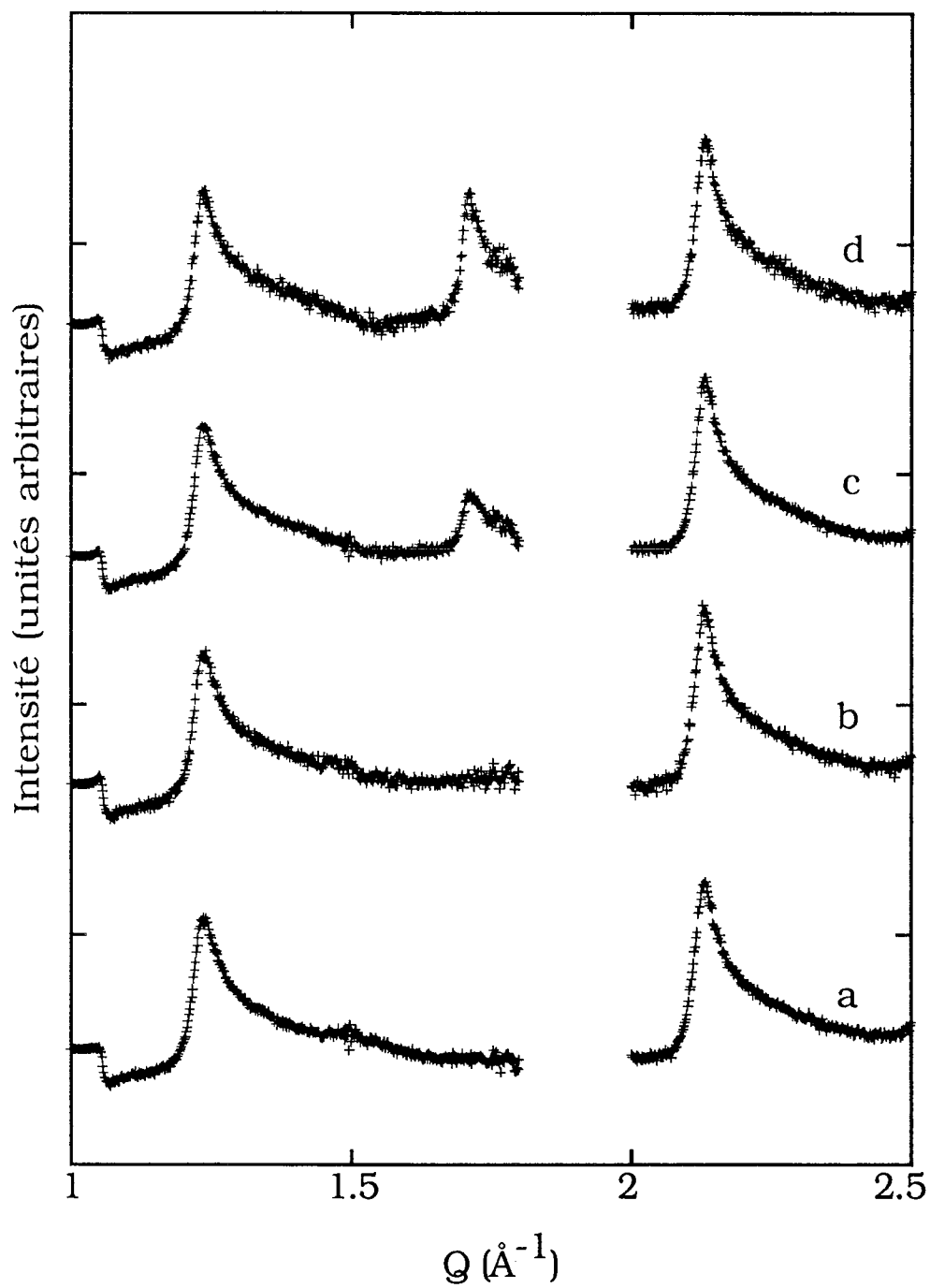


Figure V.7 : Spectres de diffraction du film de krypton à 78,6 K sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  pré-adsorbée. Evolution avec le taux de recouvrement en krypton ( $\theta$ )  
a :  $\theta(\text{Kr}) = 0$  ; b :  $\theta(\text{Kr}) = 0,05$  ; c :  $\theta(\text{kr}) = 0,1$  ; d :  $\theta(\text{Kr}) = 0,15$

$\theta$ : taux de couverture en krypton	(10) CCl <sub>4</sub>		(11) CCl <sub>4</sub>		(10) Kr		$\chi^2$
	q calculé (Å <sup>-1</sup> )	q maximum (Å <sup>-1</sup> )	q calculé (Å <sup>-1</sup> )	q maximum (Å <sup>-1</sup> )	q calculé (Å <sup>-1</sup> )	q maximum (Å <sup>-1</sup> )	
0	1,227	1,236	2,12	2,126			3,65
0,05	1,228	1,238	2,12	2,126			2,79
0,1	1,228	1,233	2,121	2,131	1,705	1,707	3,71
0,15	1,228	1,238	2,121	2,131	1,704	1,711	2,16

Tableau V 3

Positions des pics de diffraction de CCl<sub>4</sub> et de Kr

$\theta$ : taux de couverture en krypton	(10)CCl <sub>4</sub>		(11)CCl <sub>4</sub>		(10)Kr	
	I	$\epsilon$	I	$\epsilon$	I	$\epsilon$
0	2,25	0,014	5,69	0,013		
0,05	2,16	0,015	5,61	0,014		
0,1	2,13	0,015	5,79	0,013	1,16	0,014
0,15	2,09	0,015	5,74	0,013	3,27	0,011

Tableau V 3'

Intensité et largeurs des pics de diffraction observés.

I : intensité des pics.  $\epsilon$  : largeur des pics

Jusqu'à 0,15 couche de krypton adsorbé, les pics correspondant aux raies (10) et (11) du tétrachlorure de carbone n'évoluent pas en position à la précision expérimentale près tandis que les intensités relatives de ces pics varient légèrement. D'autre part, un troisième pic apparaît lorsque 0,1 monocouche de krypton est adsorbée. Son intensité croît nettement au fur et à mesure que le taux de couverture augmente. Il est attribuable à la raie (10) du krypton. Sa position à  $q = 1,704 \text{ \AA}^{-1}$  correspond à la structure commensurable  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30$  [11-16].

### 5.3.2 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,42 et 0,57 monocouche

La figure V.8 nous montre que les différents pics sont notablement modifiés lorsque le taux de recouvrement en krypton varie de 0,42 à 0,57 monocouche.

Les positions des pics sont portées dans le tableau suivant. Comme précédemment, les positions des pics commensurables et incommensurables sont déterminées à partir du calcul du profil de diffraction.

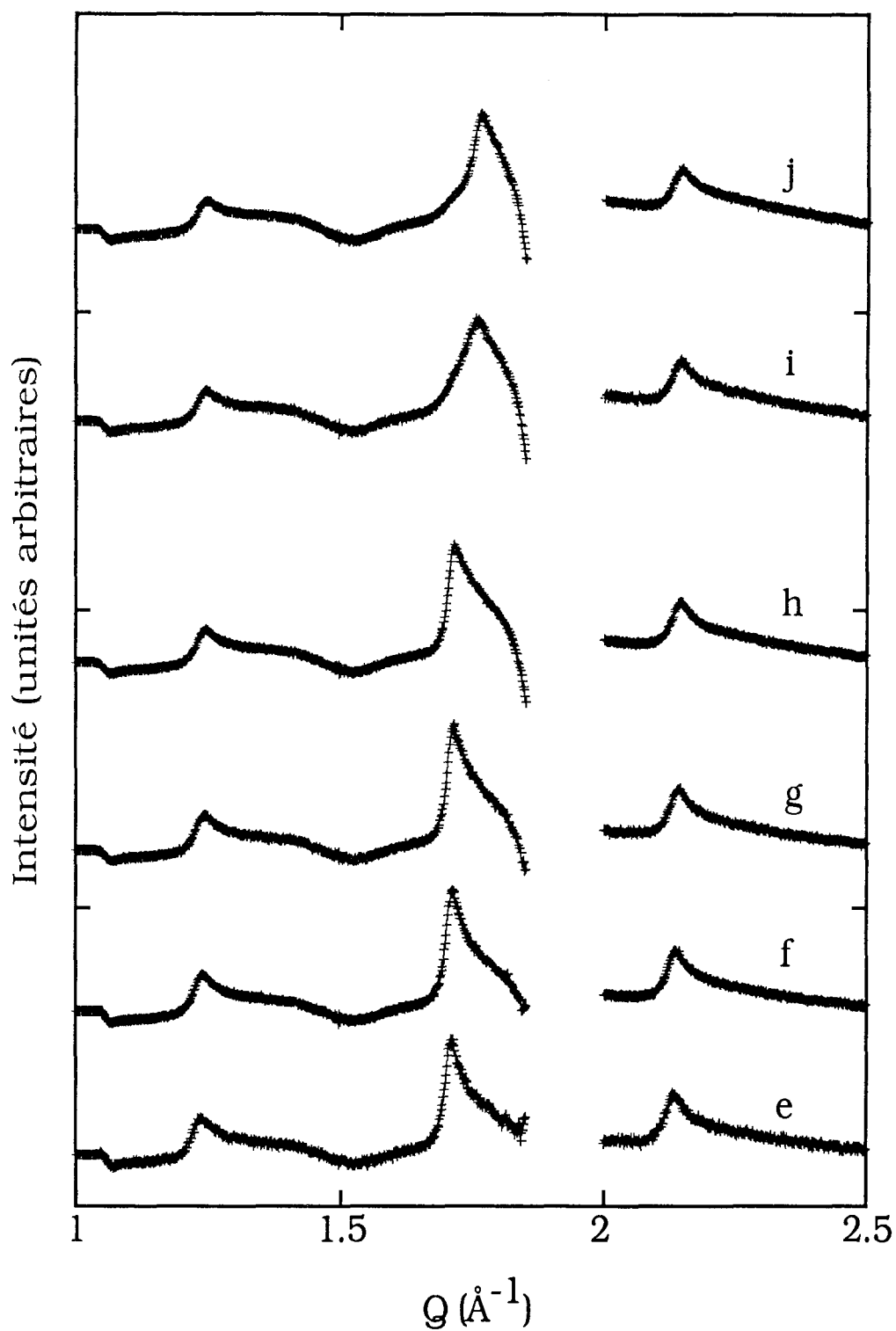
Les positions des maxima déterminées par lecture directe sur les spectres sont également indiquées.

Dans ce domaine, nous observons les évolutions suivantes :

- l'intensité des pics (10) et (11) du tétrachlorure de carbone diminue tandis que celle du pic de krypton croît lorsque la quantité de krypton adsorbé augmente. On observe également un déplacement des pics attribués au tétrachlorure de carbone vers les grands angles.

- le pic attribuable au krypton commensurable et se situant à  $q = 1,704 \text{ \AA}^{-1}$  dans le domaine précédemment étudié subit de considérables modifications. Au delà de 0,48 couche de krypton adsorbé, un nouveau pic apparaît à  $1,745 \text{ \AA}^{-1}$ . Il se déplace ensuite jusqu'à  $1,756 \text{ \AA}^{-1}$ , coexiste avec le pic du krypton commensurable, puis croît au détriment de ce dernier au fur et à mesure que l'on augmente le taux de recouvrement en krypton jusqu'à 0,57 monocouche.

- nous constatons également que le profil dissymétrique du pic (10) du tétrachlorure de carbone s'altère au fur et à mesure que le taux de recouvrement en krypton augmente. Cette altération est due à l'apparition de tétrachlorure de carbone tridimensionnel. En effet, bien que la forme de l'épaule rende difficile la localisation d'un pic de Bragg,



**Figure V.8 :** Spectres de diffraction du film de krypton à  $78,6 \text{ K}$  sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  pré-adsorbée. Evolution avec le taux de recouvrement en krypton ( $\theta$ )  
 e :  $\theta(\text{Kr}) = 0,42$  ; f :  $\theta(\text{Kr}) = 0,45$  ; g :  $\theta(\text{Kr}) = 0,48$  ; h :  $\theta(\text{Kr}) = 0,51$  ;  
 i :  $\theta(\text{Kr}) = 0,54$  ; j :  $\theta(\text{Kr}) = 0,57$

$\theta$ : taux de couverture en krypton	(10) CCl <sub>4</sub>		(11) CCl <sub>4</sub>		(10) Kr			$\chi^2$
	q <sub>calculé</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>maximum</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>calculé</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>maximum</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>c</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>i</sub> (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>maximum</sub> (Å <sup>-1</sup> )	
0,42	1,229	1,238	2,124	2,131	1,702		1,712	2,25
0,45	1,231	1,24	2,127	2,136	1,704		1,712	9,3
0,48	1,235	1,243	2,131	2,141	1,708	1,745	1,714	4,97
0,51	1,236	1,244	2,135	2,144	1,708	1,745	1,714	10,9
0,54	1,238	1,246	2,136	2,144	1,708	1,745	1,751	3,6
0,57	1,239	1,246	2,136	2,148	1,708	1,756	1,763	5,4
0,6	1,239	1,246	2,136	2,145	1,708	1,762	1,770	3,45

Tableau V.4

**Positions des pics de diffraction du tétrachlorure de carbone et du krypton**  
**Les indices c et i désignent respectivement les phases commensurable et**  
**incommensurable du krypton.**



$\theta$ : taux de couverture en krypton	(10)CCl <sub>4</sub>		(11)CCl <sub>4</sub>		Kr commensurable		Kr incommensurable	
	I	$\epsilon$	I	$\epsilon$	I	$\epsilon$	I	$\epsilon$
0,42	1,77	0,016	4,96	0,011	8,54	0,011		
0,45	1,75	0,016	5,08	0,011	9,08	0,011		
0,48	1,63	0,017	4,77	0,011	9,28	0,011		
0,51			4,67	0,011	8,27	0,013	0,099	0,29
0,54			4,27	0,012	1,66	0,038	4,31	0,018
0,57			3,96	0,013	1,27	0,049	6,54	0,013
0,6			3,65	0,013	1,13	0,052	8,57	0,011

**Tableau V.4'**  
**Intensités et largeurs de pics de diffraction**

on peut le situer entre  $q = 1,331 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1,407 \text{ \AA}^{-1}$ . Or le pic le plus intense du tétrachlorure de carbone 3D monoclinique est situé à  $q = 1,395 \text{ \AA}^{-1}$  (chapitre IV).

### 5.3.3 Taux de recouvrement en krypton compris entre 0,6 et 1,1

Les résultats correspondant à ce domaine d'étude sont représentés sur la figure V.9.

Dans le tableau V.5, nous avons uniquement porté les positions des maxima des pics de diffraction mesurés directement sur les spectres. En effet, l'apparition de pics de Bragg imputables à du tétrachlorure de carbone tridimensionnel complique beaucoup les spectres. La multiplication des paramètres ajustables pour faire coïncider courbe expérimentale et profil théorique rend alors cette opération peu probante.

Taux de couverture	$q_{10}^{\text{CCl}_4} (\text{\AA}^{-1})$	$q_{11}^{\text{CCl}_4} (\text{\AA}^{-1})$	$q^{\text{Kr}} (\text{\AA}^{-1})$	$q_{3\text{D}}^{\text{CCl}_4} (\text{\AA}^{-1})$
0,6	1,246	2,145	1,770	1,346 ; 1,407
0,63	1,246	2,145	1,772	1,346 ; 1,402 2,214
0,7	1,246	2,145	1,782	1,355 ; 1,402 2,201
0,9	1,246	2,145	1,796	1,351 ; 1,393 2,199 ; 2,224
1,1			1,797	1,355 ; 1,418 2,189 ; 2,216

Tableau V.5

#### Positions des pics 2D et 3D observés en fonction du taux de recouvrement en krypton

Lorsque le taux de recouvrement en krypton augmente, nous observons les modifications suivantes :

- la forme en "dent de scie" des pics bidimensionnels (10) et (11) du tétrachlorure de carbone s'altère au fur et à mesure que la quantité de krypton augmente. Leur intensité diminue tandis que deux séries de pics apparaissent. Elles se situent respectivement entre  $1,346$  et  $1,407 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'une et entre  $2,189$  et  $2,224 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'autre. Ces pics sont attribuables au  $\text{CCl}_4$  3D. En effet, leurs positions sont assez voisines de celles des pics les

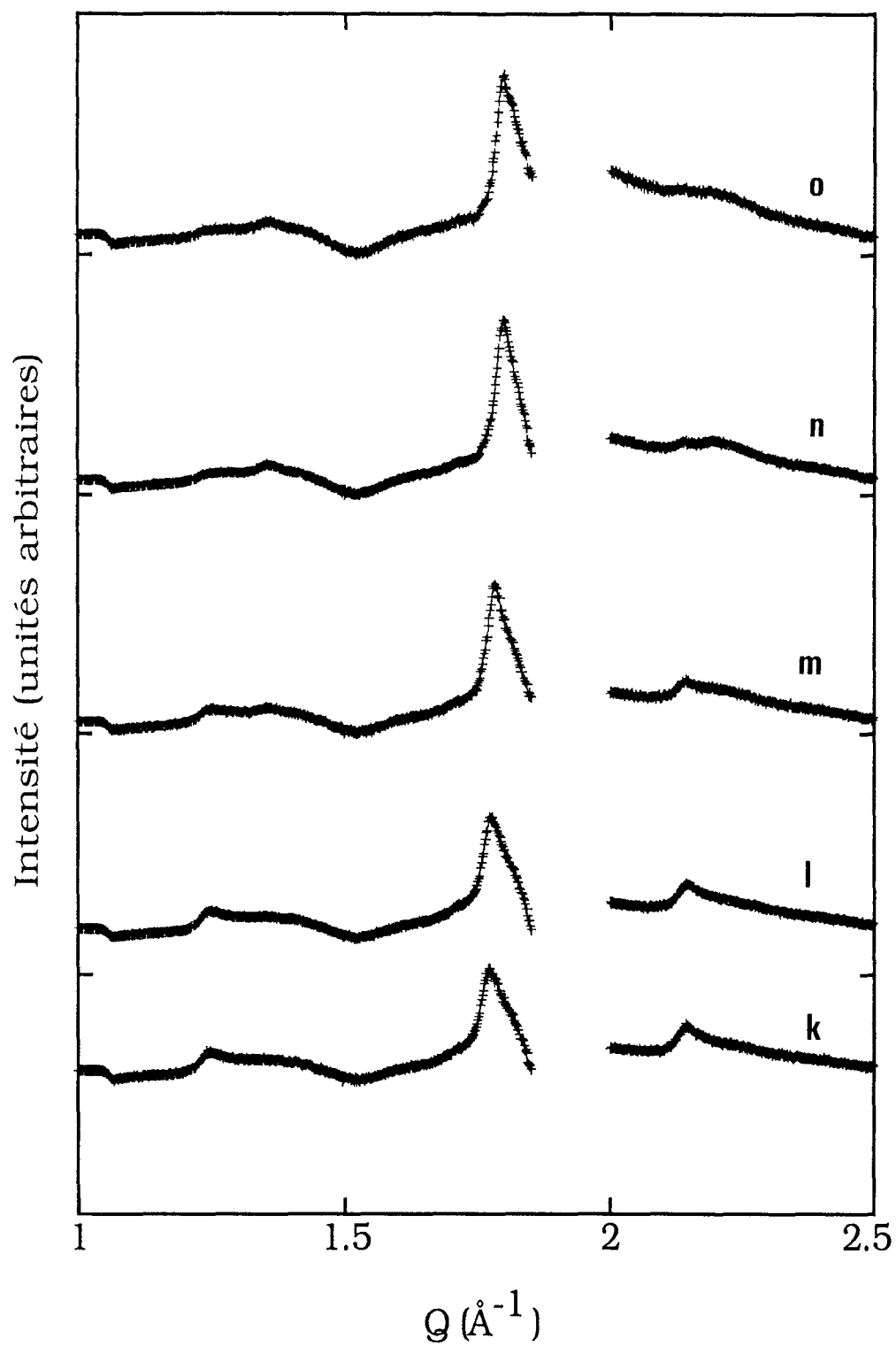


Figure V.9 : Spectres de diffraction du film de krypton à 78,6 K sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  pré-adsorbée. Evolution avec le taux de recouvrement en krypton ( $\theta$ ).  
 k :  $\theta(\text{Kr}) = 0,6$  ; l :  $\theta(\text{Kr}) = 0,63$  ; m :  $\theta(\text{Kr}) = 0,7$  ; n :  $\theta(\text{Kr}) = 0,9$  ; o :  $\theta(\text{Kr}) = 1,1$

plus intenses observés sur le spectre du film pur de tétrachlorure de carbone et correspondant à une quantité adsorbée de 14 couches à 77 K (chapitre IV). Leur forme est nettement différente de celle des pics de Bragg bidimensionnels.

En ce qui concerne les pics du krypton, la phase commensurable subsiste mais en très petites proportions jusqu'à environ 0,6 monocouche de krypton avant de disparaître complètement; Par contre la quantité de krypton incommensurable augmente et le pic correspondant à cette phase se déplace nettement vers les grands angles lorsque le taux de couverture dépasse 0,63 monocouche de krypton.

#### **5.3 4 Résumé des modifications essentielles observées dans tout le domaine de taux de recouvrement en krypton étudié.**

En ce qui concerne le krypton (figure V.10) :

- jusqu'à 0,51 couche adsorbée, nous observons la croissance d'un pic correspondant à la position du krypton commensurable
- entre 0,51 et 0,57 couche adsorbée, il y a coexistence de pics correspondant respectivement à du krypton commensurable et incommensurable.
- ensuite et jusqu'à 0,9 couche, il y a croissance du pic de krypton incommensurable et déplacement de ce dernier vers les grands angles.

En ce qui concerne le tétrachlorure de carbone (figure V.10) :

- jusqu'à 0,42 couche de krypton adsorbé, le spectre du film pur de tétrachlorure de carbone n'est que peu modifié.
- entre 0,42 et 0,51 couche de krypton adsorbé, les pics (10) et (11) sont déplacés vers les grands angles.
- au delà, leur position ne varie plus

Le mécanisme de formation de la phase 3 D semble se faire en deux étapes : entre 0,42 et 0,6 couche de krypton sous forme d'une déformation du pic (10) bidimensionnel et ensuite et de façon plus franche, avec apparition de pics 3D caractéristiques et décroissance simultanée évidente des pics 2D.

#### **5.4 CONCLUSION**

La confrontation des résultats de la caractérisation structurale et de l'étude volumétrique conduit aux conclusions suivantes :

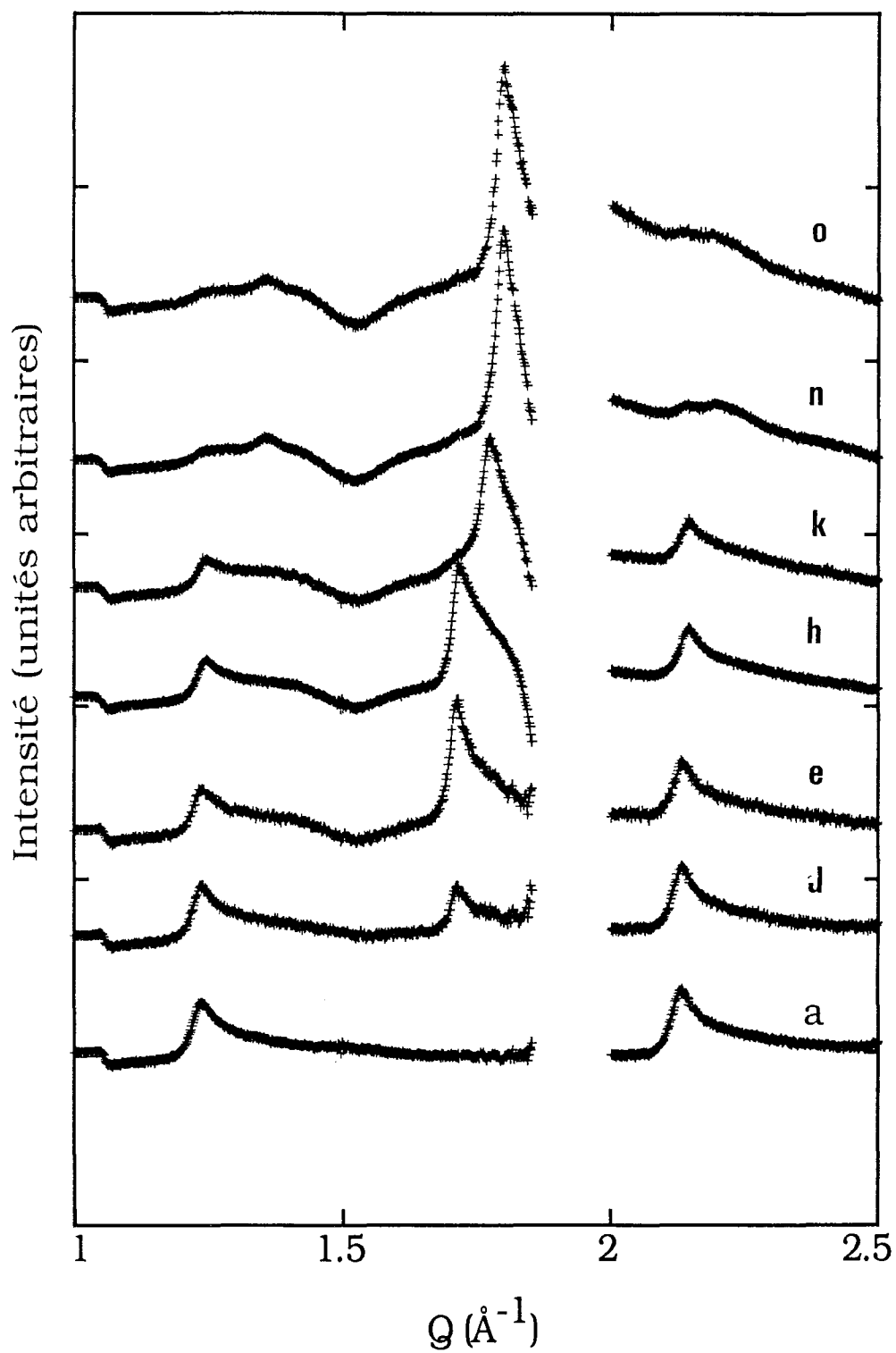


Figure V.10 : Spectres de diffraction du film de krypton à 78,6 K sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  pré-adsorbée. Evolution avec le taux de recouvrement en krypton ( $\theta$ ).  
 a :  $\theta(\text{Kr}) = 0$  ; d :  $\theta(\text{Kr}) = 0,15$  ; e :  $\theta(\text{Kr}) = 0,42$  ; h :  $\theta(\text{Kr}) = 0,51$  ; k :  $\theta(\text{Kr}) = 0,6$  ;  
 n :  $\theta(\text{Kr}) = 0,9$  ; o :  $\theta(\text{Kr}) = 1,1$ .

$\theta$ :	$\chi^2$	$q_c$	$\varepsilon_c$	$I_c$	$q_i$	$\varepsilon_i$	$I_i$
0,51	11,1	1,708	0,0136	8,29	1,755	0,3	0,096
0,54	8,02	1,708	0,039	2,47	1,755	0,016	4,1
0,57	5,8	1,708	0,052	1,19	1,755	0,013	6,45
0,6	14,3	1,708	0,087	0,55	1,755	0,016	6,8

**Tableau V.6**

**Résultats des ajustements des pics du krypton dans le domaine de la transition commensurable-incommensurable**

**$\varepsilon$  : désigne la largeur du pic**

**$I$  : désigne l'intensité du pic**

**Les indices c et i désignent respectivement les phases commensurable et incommensurable**

L'hypothèse du déplacement du tétrachlorure de carbone par adsorption de krypton est clairement démontrée par l'étude structurale. En effet on a pu observer l'apparition de la phase tridimensionnelle du tétrachlorure de carbone consécutive à l'adsorption de krypton. En même temps, on constate la diminution de la quantité de  $\text{CCl}_4$  adsorbé sous forme 2D.

D'autre part, l'évolution de la position des pics du tétrachlorure de carbone (figure V.11) entre 0,42 et 0,54 couche adsorbée indique que le déplacement du film est précédé par sa compression. Les positions des pics (10) et (11), en présence de 0,5 couche de krypton, correspondent à la forme la plus comprimée du film pur de tétrachlorure de carbone, observée lors de l'adsorption de 1,05 couche à 77 K soit  $1,238 \text{ \AA}^{-1}$  et  $2,136 \text{ \AA}^{-1}$ .

En ce qui concerne le film de krypton impliqué dans la couche mixte, la transition commensurable-incommensurable observée par volumétrie est également confirmée. Notre objectif est de déterminer l'ordre de cette transition. En effet les spectres de la figure V.10 montrent qu'il y a coexistence de la phase commensurable avec la phase incommensurable entre 0,51 et 0,6 couche de krypton adsorbé. Mais si la transition est du premier ordre comme semble l'indiquer la coexistence de ces deux phases, les positions des pics correspondants doivent rester fixes dans ce domaine de coexistence puisque la densité des phases en présence ne doit pas varier pendant la transition. Or nous constatons dans le tableau V.4 que la position du pic incommensurable évolue légèrement vers les grands angles lorsque la quantité de krypton passe de 0,51 à 0,6 monocouche. Par contre, la position du pic commensurable reste bien fixée à  $q = 1,708 \text{ \AA}^{-1}$  même sans contrainte mathématique. Pour vérifier si cette incompatibilité apparente est liée à la résolution expérimentale, nous avons effectué d'autres ajustements en fixant les positions respectives des pics commensurables et incommensurables à  $1,708 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1,755 \text{ \AA}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont portés dans le tableau V.6.

Nous constatons qu'entre 0,51 et 0,57 couche adsorbée, les ajustements ainsi effectués donnent des valeurs de  $\chi^2$  assez voisines de celles obtenues dans le tableau V.4 où les mêmes ajustements ont été effectués en laissant libres tous les paramètres. Les intensités et les largeurs des pics ne semblent pas être affectés non plus par ce nouveau procédé d'ajustement entre 0,51 et 0,57 couche adsorbée. Par contre à partir de 0,6 couche adsorbée, le désaccord entre le profil théorique et la courbe expérimentale ( $\chi^2$ ) augmente. Apparemment, le maintien de la position du pic incommensurable à  $1,755 \text{ \AA}^{-1}$  n'est plus justifié. Celui-ci semble se déplacer vers des valeurs de vecteur d'onde supérieures, traduisant une compression de la phase incommensurable, compression qui s'accroît lorsque le taux de recouvrement en krypton augmente jusqu'à 0,9 couche adsorbée. Ce début de compression de la phase incommensurable en présence de krypton

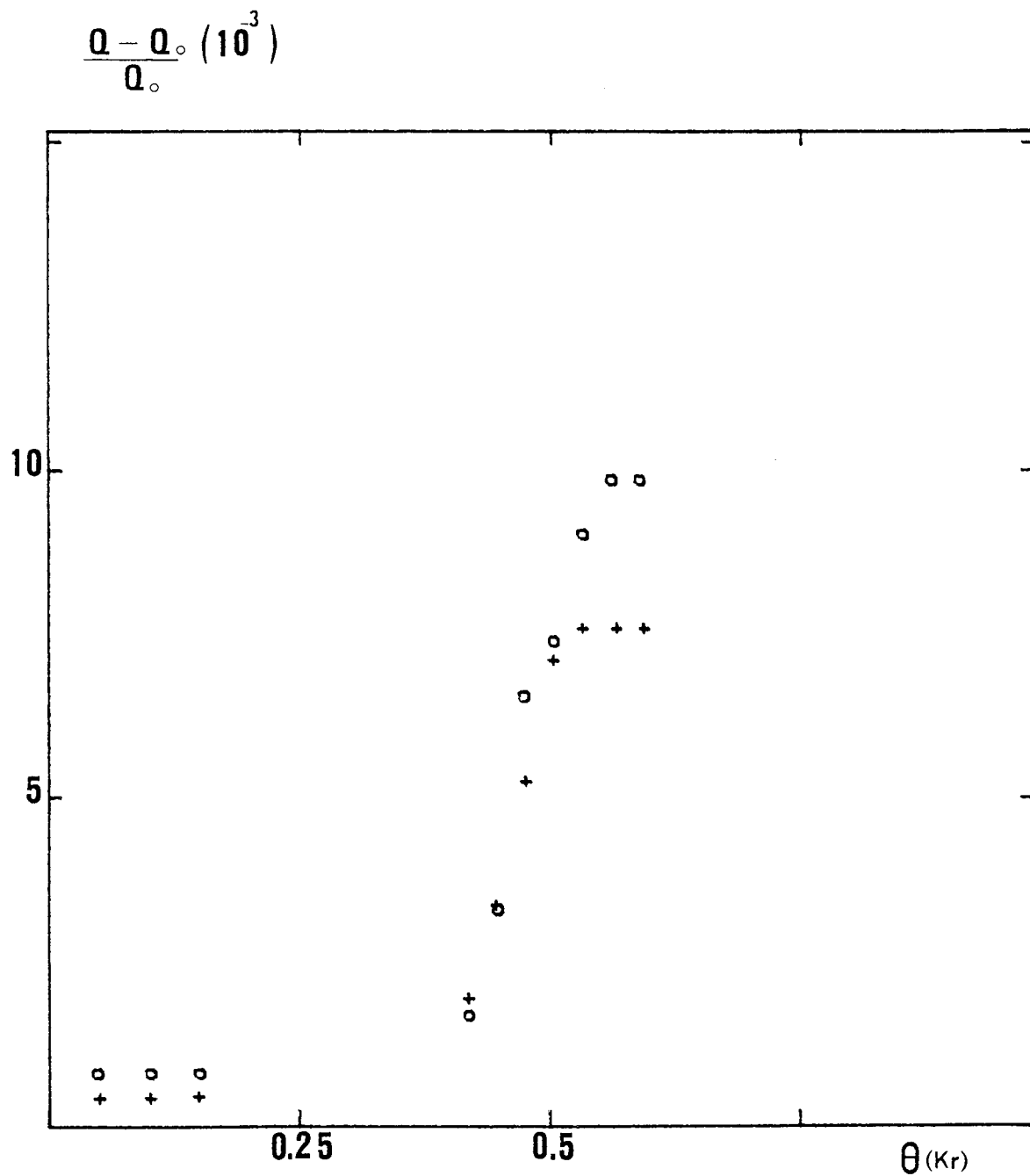


Figure V.11 : Evolution de la position des pics de diffraction du tétrachlorure de carbone en fonction du taux de recouvrement en krypton.

$Q$  et  $Q_0$  désignent respectivement les valeurs des vecteurs d'onde des pics de Bragg de  $\text{CCl}_4$  dans le film mixte et dans le film pur

o : pic (10)

+ : pic (11)

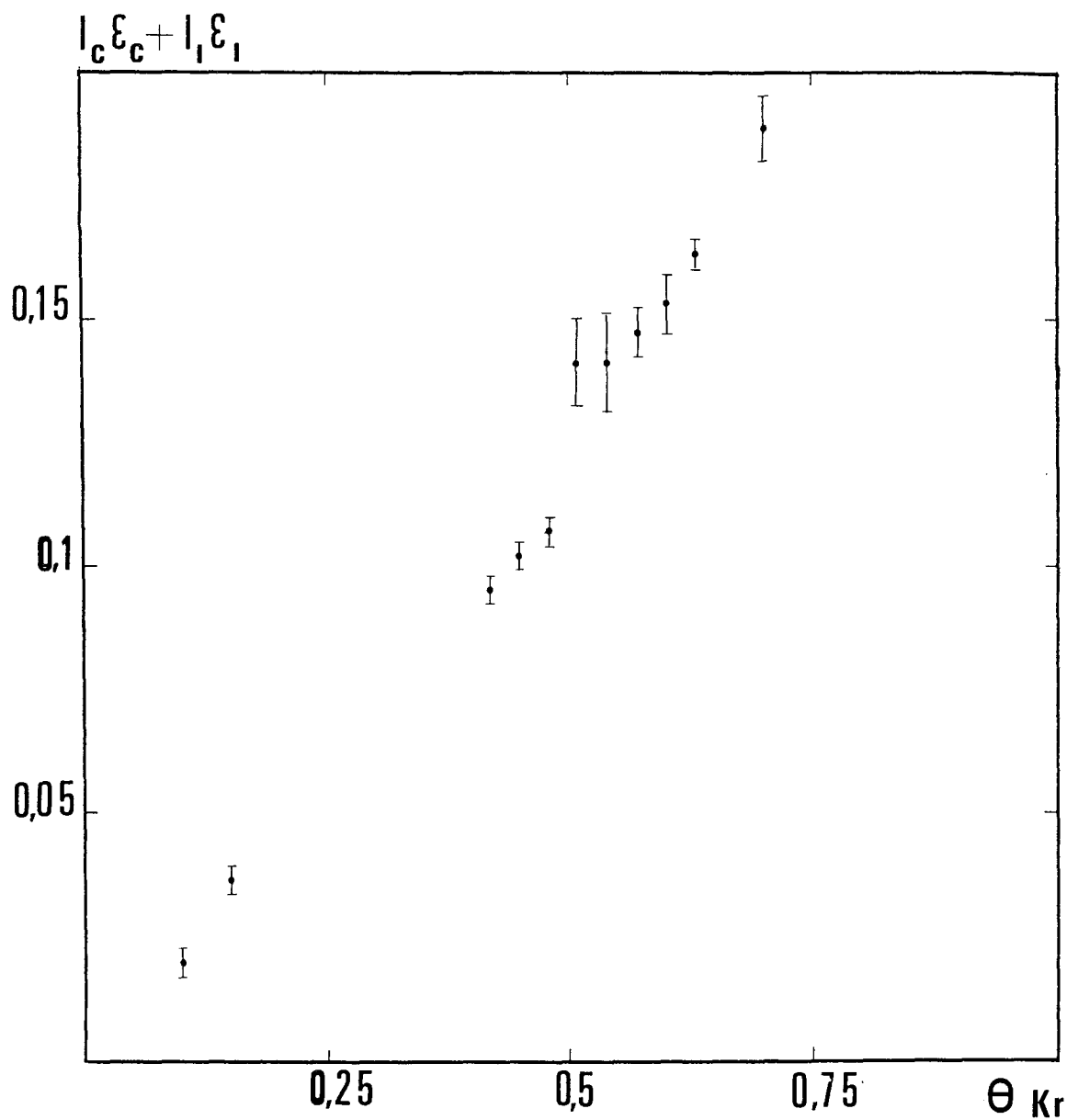


commensurable peut être lié à un problème d'homogénéité de la répartition du krypton à la surface de l'échantillon. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, ce gaz diffuse mal dans le papyex. On peut imaginer que pour des raisons cinétiques, certaines plages comportent une quantité de krypton adsorbé telle que la transition commensurable-incommensurable soit complètement terminée et la phase incommensurable commence à se comprimer, alors que sur d'autres plages du même échantillon le taux de recouvrement effectif soit légèrement inférieur, ce qui se traduirait par la présence d'un résidu de solide commensurable.

Nous pensons donc que le passage de la phase commensurable à la phase incommensurable s'effectue probablement selon une transition du premier ordre pour des taux de recouvrement allant de 0,51 jusqu'à au moins 0,57 couche adsorbée.

Dans le cas du film pur de krypton adsorbé sur graphite, l'étude de cette transition a été largement développée. Elle a été observée pour la première fois par Thomy et col. [8, 17] à partir de tracés d'isothermes d'adsorption. Par la suite des études par diffraction d'électrons lents [18-26] ainsi que par diffraction de rayons X et neutrons [11-13] ont confirmé l'existence d'une phase commensurable de structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30$  et d'une phase incommensurable plus dense. Elles ont montré, d'autre part que la transition entre ces deux phases est continue à la température d'étude du film (Kr-CCl<sub>4</sub>). Ces résultats sont également en accord avec ceux de Larher [21] obtenus par volumétrie d'adsorption. Des études effectuées par la suite [15, 22-24] ont montré que le mécanisme de la transition est plus compliqué, les phases commensurable et incommensurable étant séparées par une phase désordonnée ré-entrante. Mais dans tous ces travaux, les auteurs concluent que la transition est continue.

Par ailleurs, d'autres travaux portant sur l'étude de films mixtes, notamment D<sub>2</sub>-Kr [25] et Kr-Xe [26-27], ont mis en évidence une coexistence de la phase commensurable avec la phase incommensurable traduisant ainsi que la transition entre ces deux phases est du premier ordre. L'étude du système Kr-Xe a montré qu'il y a également miscibilité entre les deux adsorbats. En ce qui concerne, le système Kr-D<sub>2</sub>, les phénomènes semblent plus complexes. Nielsen et col [25] utilisent le deutérium comme "un piston 2D" pour augmenter la pression d'étalement du krypton en supposant que ces deux adsorbats ne sont pas miscibles. Cependant, Kardar et col. [28] interprètent l'existence d'une transition du premier ordre pour le krypton dans ce cas par sa miscibilité avec l'adsorbat qui lui est associé. On ne peut pas non plus exclure pour notre système que la mise en solution d'une faible fraction de tétrachlorure de carbone dans le krypton soit à l'origine de la transition du premier ordre observée.



**Figure V.12 : Variation de l'intensité des pics du krypton avec le taux de recouvrement**

- I et  $\epsilon$  désignent respectivement les intensités et les largeurs des pics
- les indices c et i désignent respectivement les phases commensurables et incommensurables.

Mais il serait étonnant que cette miscibilité entre le tétrachlorure de carbone et le krypton n'affecte pas la position de la transition commensurable-incommensurable qui se produit à la même pression que dans le cas du film pur de krypton d'après les résultats de l'étude thermodynamique.

Par ailleurs l'augmentation linéaire de l'intensité des pics de Bragg du krypton (figure V.12) avec le taux de recouvrement peut traduire deux situations : ou bien la couche de krypton est pure, ou bien il existe une solution krypton-tétrachlorure de carbone de titre constant.

En ce qui concerne l'apparition du tétrachlorure de carbone tridimensionnel, on pourrait s'attendre à ne voir se former des cristallites 3D que dans la transition de déplacement, c'est-à-dire après la compression du tétrachlorure de carbone et la transition commensurable-incommensurable du krypton, donc à des taux de recouvrement en krypton supérieurs à 0,63. C'est effectivement au delà de cette zone que l'intensité des pics 3D augmente franchement au détriment des pics 2D.

Cependant, on observe une déformation du pic (10) de  $\text{CCl}_4$  dès que l'on atteint 0,42 couche de krypton adsorbé. Ceci peut être lié à la présence d'un peu de  $\text{CCl}_4$  3D probablement condensé dans les pores et les défauts du papyex. Cette condensation parasite pourrait être favorisée par la très faible tension de vapeur du tétrachlorure de carbone à la température expérimentale.

D'autre part, on s'attendrait à ce que le tétrachlorure de carbone bidimensionnel ait complètement disparu après la transition de déplacement. Or, sur les spectres, on voit qu'il en reste une faible fraction même après adsorption de 1,1 couche de krypton. Ceci est probablement à rapprocher de la différence de hauteur de marche des isothermes d'adsorption de krypton sur graphite nu ou pré-recouvert de tétrachlorure de carbone. Cet effet est peut être à relier à la cinétique très lente que nous avons observée et qui empêcherait le déplacement total du film de tétrachlorure de carbone dans nos conditions expérimentales.

En conclusion, l'organisation de la couche mixte procéderait alors selon les étapes suivantes lorsqu'on augmente le taux de recouvrement en krypton :

- adsorption de krypton sur la partie nue de la surface de graphite
- compression de tétrachlorure de carbone jusqu'à obtention de sa phase solide la plus dense.

- compression de la phase krypton (ou riche en krypton) par l'apparition de la transition commensurable-incommensurable du premier ordre suivi de la compression du solide incommensurable

- déplacement du tétrachlorure de carbone bidimensionnel suivant une transition du premier ordre et formation de cristallites 3D.

Nos résultats ne permettent ni d'exclure ni de mettre clairement en évidence une miscibilité même partielle des deux adsorbats. D'autre part leur interprétation ne peut omettre la prise en compte de phénomènes hors équilibre :

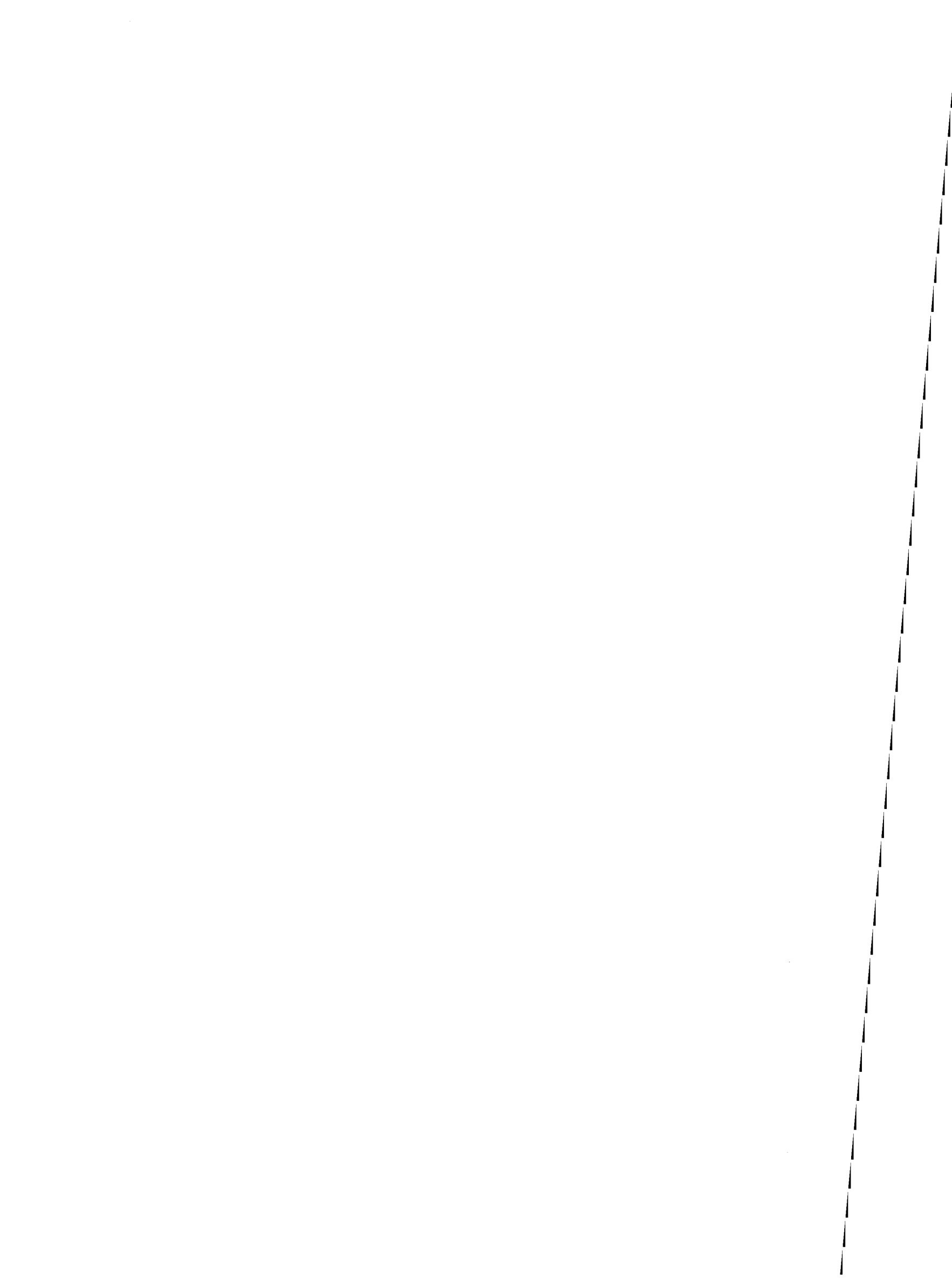
- déplacement partiel du tétrachlorure de carbone
- condensation capillaire
- inhomogénéité possible dans la répartition du krypton à la surface du papyex

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] : A. Razafitianamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky and A. Thomy  
J. Phys. 51, (1990), 91
- [2] : A. Razafitianamaharavo  
Thèse Nancy I 1989
- [3] : A. Razafitianamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky, P. Convert, J.P. Coulomb and B. Croset  
J. Phys. 51, (1990), 1961
- [4] : M. Bouchdoug, J. Menaucourt et A. Thomy  
J. Phys. 47, (1986) 1797
- [5] : J. Menaucourt and C. Bockel  
J. Phys. 51, (1990) 1987
- [6] : F. Hommeril an B. Mutaftschiev  
Phys. Rev., B 40, (1989), 296
- [7] : P.W. Stephens, A.I. Goldman, P.A. Heiney and P.A. Bancel  
Phys. Rev. B 33, (1986), 655
- [8] : A. Thomy et X. Duval  
J. Chim. Phys. 67, (1970), 286
- [9] : C. Bockel, J.P. Coulomb, N. Dupont-Pavlovsky  
Surf. Sci. 116, (1982), 369
- [10] : B.E. Warren  
Phys. Rev. 59, (1941), 693
- [11] : C. Marti, B. Croset, P. Thorel and J.P. Coulomb  
Surf. Sci. 65, (1977), 532

- [12] : P.M. Horn, R.J. Birgeneau, P. Heiney and E.M. Hammonds  
Phys. Rev. Lett. 43, (1979), 47
- [13] : P.W. Stephens, P. Heiney, R.J. Birgeneau and P.M. Horn  
Phys. Rev. Lett. 43, (1979), 47
- [14] : R.J. Birgeneau, E.M. Hammonds, P. Heiney and P.W. Stephens  
"Ordering in two dimensions"  
edited by S. Sinha (Elsevier, new York, 1980)
- [15] : D.E. Moncton, P.W. Stephens, R.J. Birgeneau, P.M. Horn and G.S. Brown  
Phys. Rev. Lett. 46, (1981), 1533
- [16] : M. Nielsen, J. Bohr, K. Kjoer, J. Als. Nielsen and J.P. Mctague  
Nuclear Instruments and Methods, 208, (1983), 549
- [17] : A. Thomy  
Thèse Nancy 1968
- [18] : M.D. Chinn and S.C. Fain  
Phys. Rev. Lett., 39, (1977), 146
- [19] : S.C. Fain and M.D. Chinn  
Phases bidimensionnelles adsorbées. Colloq. Intern. C.N.R.S. Marseille  
J. Phys. Fasc. 10 (1977) C4-99
- [20] : P.S. Schabes- Retchkiman and J.A. Venables  
Surf. Sci. 105, (1981), 536
- [21] : Y. Larher  
J. Chem. Phys., 68, (1978), 2257
- [22] : P.W. Stephens, P.A. Heiney, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, D.E. Moncton and G.S.  
Brown  
Phys. Rev., B 29, (1984), 3512
- [23] : E.D. Specht, M. Sutton, R.J. Birgeneau, D.E. Moncton and P.M. Horn.  
Phys. Rev., B 30, (1984), 1589

- [24] : E.D. Specht, A. Mak, C. Peters, M. Sutton, R.J. Birgeneau, K.L. D'Amico, D.E. Moncton, S.E. Nagler and P.M. Horn  
Z. Phys. B. Condensed Matter, 69 (1987), 347
- [25] : N. Nielsen, J. Als-Nielsen, J. Bohr and J.P. Mc Tague  
Phys. Rev. Lett. 47, (1981), 582
- [26] : P.W. Stephens, A.I. Goldman, P.A. Heiney and P.A. Bancel  
Phys. Rev., B 33, (1986,) 655
- [27] : T. Ceva, M. Goldman and C. Marti  
J. Phys., 47, (1986), 1527
- [28] : M. Kardar and A.N. Berker  
Phys. Rev. Lett., 48, (1982), 1552





**CHAPITRE VI :**  
**ETUDE DU FILM MIXTE METHANE-TETRACHLORURE**  
**DE CARBONE**



## Plan du chapitre VI

# ETUDE DU FILM MIXTE METHANE-TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE

6.1 INTRODUCTION	161
6.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU FILM MIXTE CH <sub>4</sub> -CCl <sub>4</sub> SUR GRAPHITE	163
6.2 1 Protocole de formation du film mixte	163
6.2 2 Adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de CCl <sub>4</sub> à 76,75 K	163
6.2 3 Etude de la réversibilité du système	167
6.2 4 Isotherme d'adsorption du méthane à 76,75K sur graphite pré-recouvert d'une demi-monocouche de CCl <sub>4</sub>	171
6.2 5 Adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert de deux monocouches de CCl <sub>4</sub> à 76,75K	175
6.2 6 Isotherme d'adsorption du film mixte à 68,9 K	175
6.2 7 Interprétation des résultats	178
6.3 ETUDE STRUCTURALE DU FILM MIXTE METHANE DEUTERE-TETRACHLORURE DE CARBONE	182
6.3 1 Conditions d'étude du film mixte	183
6.3 2 Description des résultats relatifs à la monocouche de tétrachlorure de carbone pur	187
6.3 3 Spectres du film mixte	190
6.4 DISCUSSION-CONCLUSION	196



## ETUDE DU FILM MIXTE METHANE-TETRACHLORURE DE CARBONE SUR GRAPHITE

### 6.1 INTRODUCTION

Les difficultés d'ordre cinétique rencontrées lors de l'étude du film mixte krypton-tétrachlorure de carbone nous ont amenés à chercher un autre partenaire du tétrachlorure de carbone pour la formation de la couche mixte. Nous avons choisi le système  $\text{CH}_4\text{-CCl}_4$  afin de nous retrouver dans des conditions similaires d'organisation du film aux problèmes de mobilité près. En effet, dans le tableau suivant, nous indiquons quelques grandeurs relatives aux deux adsorbats : méthane et krypton.

Adsorbats	Pression de vapeur saturante à 77 K	Dimensions	Chaleur d'adsorption sur graphite
krypton	1,7 Torr	4,06 Å	4,2 kcal/mole
méthane	8,7 Torr	4,17 Å	3,6 kcal/mole

**Tableau VI.1**

Les dimensions respectives du krypton et du méthane ainsi que leurs chaleurs d'adsorption sur graphite sont du même ordre de grandeur. Mais à la température de formation du film mixte (77 K) le krypton pur se condense sous forme de solide commensurable, alors que pour le méthane on observe d'abord à cette même température, un fluide surcritique. La différence de mobilité qui en résulte peut se traduire par une atteinte plus rapide de l'équilibre d'adsorption dans ce dernier cas. C'est ce qui a été observé par exemple lors de l'adsorption de films purs de méthane et de krypton sur du papyex [1].

On pouvait donc espérer, bien que la mobilité d'un des constituants du film ne soit pas le seul facteur entrant en jeu, obtenir plus rapidement l'équilibre d'organisation du film mixte.

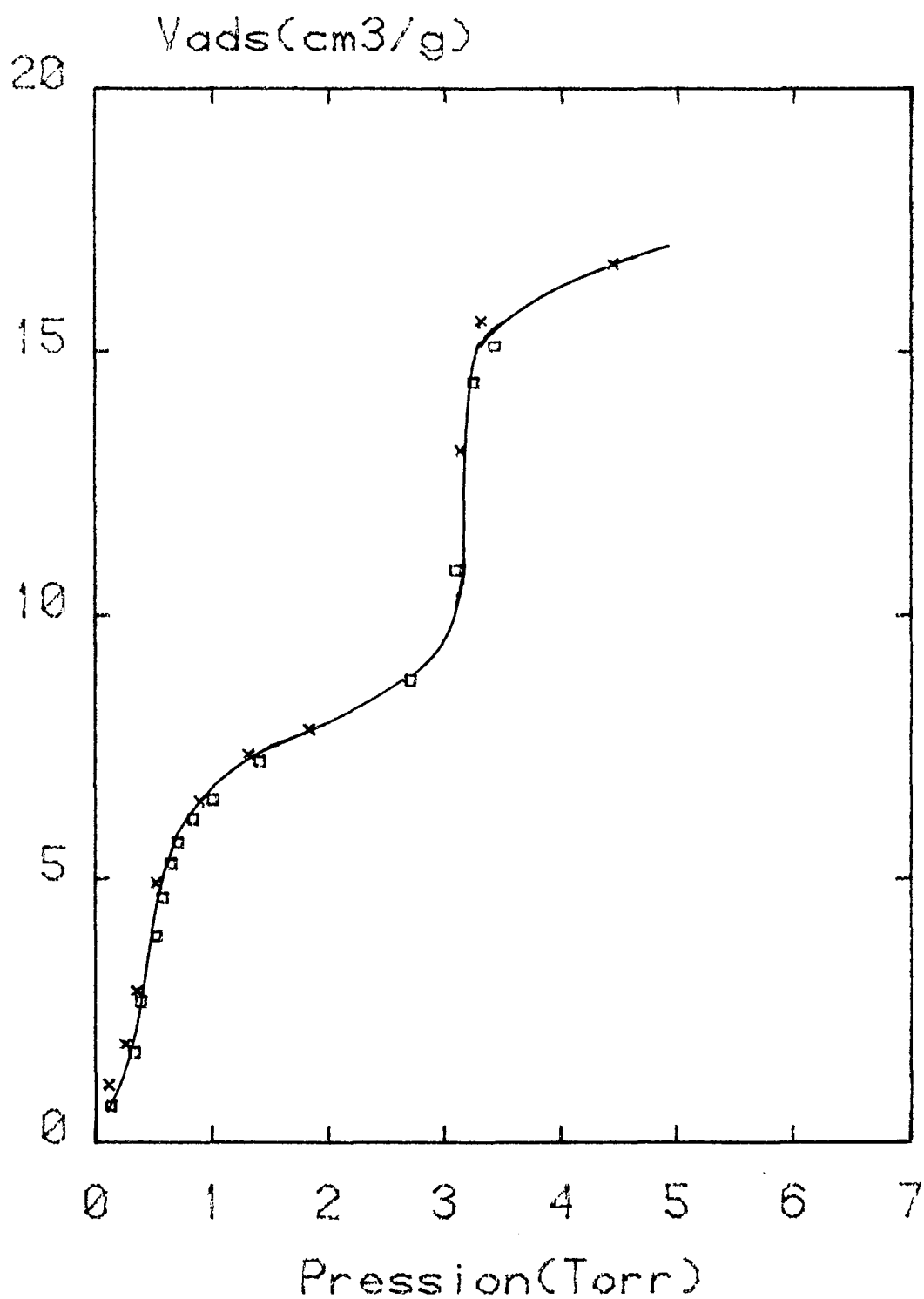


Figure VL1 : Isotherme d'adsorption de méthane sur une monocouche de tétrachlorure de carbone à 77 K

□ : avec recuit

x : sans recuit

La première étape de ce travail est l'étude par volumétrie de l'adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert de tétrachlorure de carbone. Elle est suivie d'une étude structurale par diffraction de neutrons. La confrontation des résultats obtenus par les deux techniques nous permettra de proposer un mode de formation du film mixte.

## **6.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU FILM MIXTE CH<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub> SUR GRAPHITE**

L'essentiel de ce travail a été effectué à 76,75 K. Après avoir précisé le protocole de formation du film mixte, nous avons étudié l'influence du taux de recouvrement en tétrachlorure de carbone sur son mode d'organisation ainsi que la réversibilité du processus. Nous avons également tracé une isotherme à 69 K.

### **6.2 1 Protocole de formation du film mixte**

Pour former la couche mixte à 76,75 K, nous avons adopté en premier lieu le même protocole que celui utilisé lors de l'étude de la couche Kr-CCl<sub>4</sub>. Le gaz le plus condensable est adsorbé à 239 K. Le film est refroidi très lentement (0,3 K/minute) jusqu'à 150 K, température à laquelle est introduit le premier incrément de méthane ; ensuite le système est refroidi progressivement jusqu'à 76,75 K. Avant chaque nouvel envoi de méthane, nous effectuons des recuits jusqu'à 120 K ; après introduction du gaz la température est de nouveau abaissée à 76,75 K.

Mais nous avons ensuite vérifié, en adsorbant le méthane directement à 76,75 K que les recuits ne sont pas nécessaires pour ce système car les isothermes obtenues avec ou sans recuit sont identiques comme le montre la figure VI.1. D'autre part, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'organisation du film mixte est proche de celui observé lors de la formation du film pur de méthane. A partir de cette vérification nous n'avons donc plus effectué de recuit.

### **6.2 2 Adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de CCl<sub>4</sub> à 76,75 K.**

A cette température, l'isotherme d'adsorption de méthane pré-recouvert d'une monocouche de CCl<sub>4</sub> présente quatre marches de hauteurs comparables. La première est inclinée alors que dans le cas du système Kr-CCl<sub>4</sub> elle était verticale. Elle ne comporte pas de sous-marche. Le palier entre la première et la deuxième marche est incliné

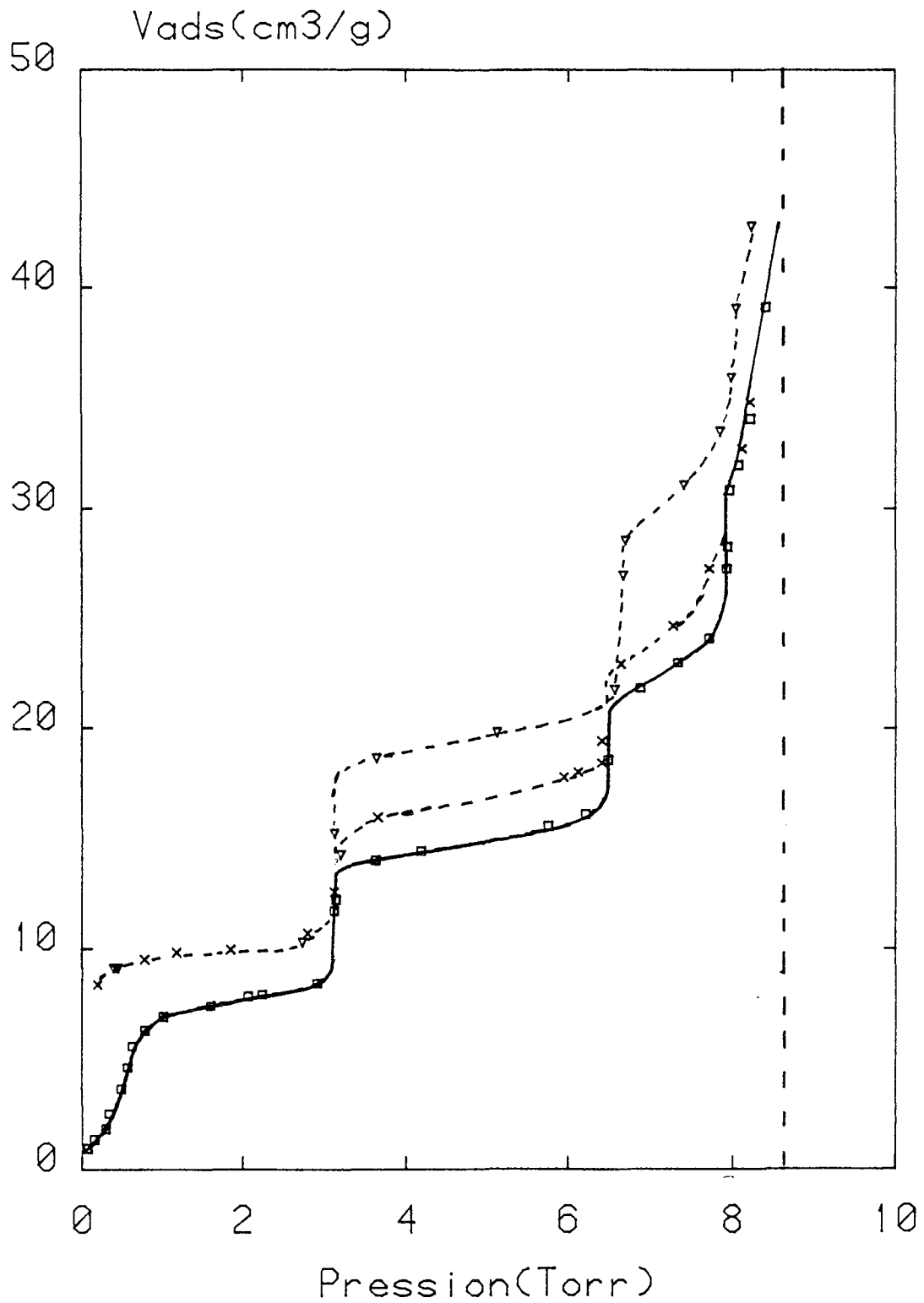


Figure VI.2 : Isotherme d'adsorption de méthane sur une monocouche de tétrachlorure de carbone à 76,75 K

□ : adsorption

x : désorption

▽ : méthane sur graphite nu



(l'inclinaison entraîne une variation de 20 % de la quantité adsorbée le long du palier entre la première et la seconde marche).

#### *Pressions de marche*

A mi-hauteur de la partie inclinée, la pression de la première marche est 0,5 torr soit 860 fois celle du film pur de méthane à la même température. La variation du potentiel chimique correspondante est  $\Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1030 \text{ cal/mole}$  où  $P_2$  et  $P_1$  sont respectivement les pressions de première marche du film mixte et du film pur de méthane.

Les autres marches sont verticales leurs pressions respectives sont très voisines sinon identiques à celles du film pur de méthane. Dans le tableau suivant, nous portons les valeurs des pressions des différentes marches du film mixte et du film pur. Les valeurs correspondant à ce dernier cas ont été déterminées expérimentalement à partir d'une isotherme tracée à 76,75 K.

N° de marche	CH <sub>4</sub> /CCl <sub>4</sub> /Gr	P(Torr)	CH <sub>4</sub> /Gr [*]	P(Torr) [2]
1		0,5	5,8 . 10 <sup>-4</sup>	6,1 . 10 <sup>-4</sup>
2		3,1	3,14	
3		6,3	6,4	
4		7,67	7,8	

**Tableau VI.2**

**Pressions de marches des isothermes d'adsorption de méthane sur graphite nu et sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de tétrachlorure de carbone à 76, 75 K.**

[\*] : nos valeurs expérimentales

#### *Hauteurs des marches*

Dans le tableau suivant nous portons les hauteurs des marches du film mixte rapportées à celle d'une monocouche de méthane pur sur la même surface. Elles sont calculées en choisissant le point de complètement de la couche mixte au milieu du palier entre marches. En ce qui concerne le film pur de méthane, le complètement de la monocouche correspond à un point situé en début de palier précédent la deuxième marche

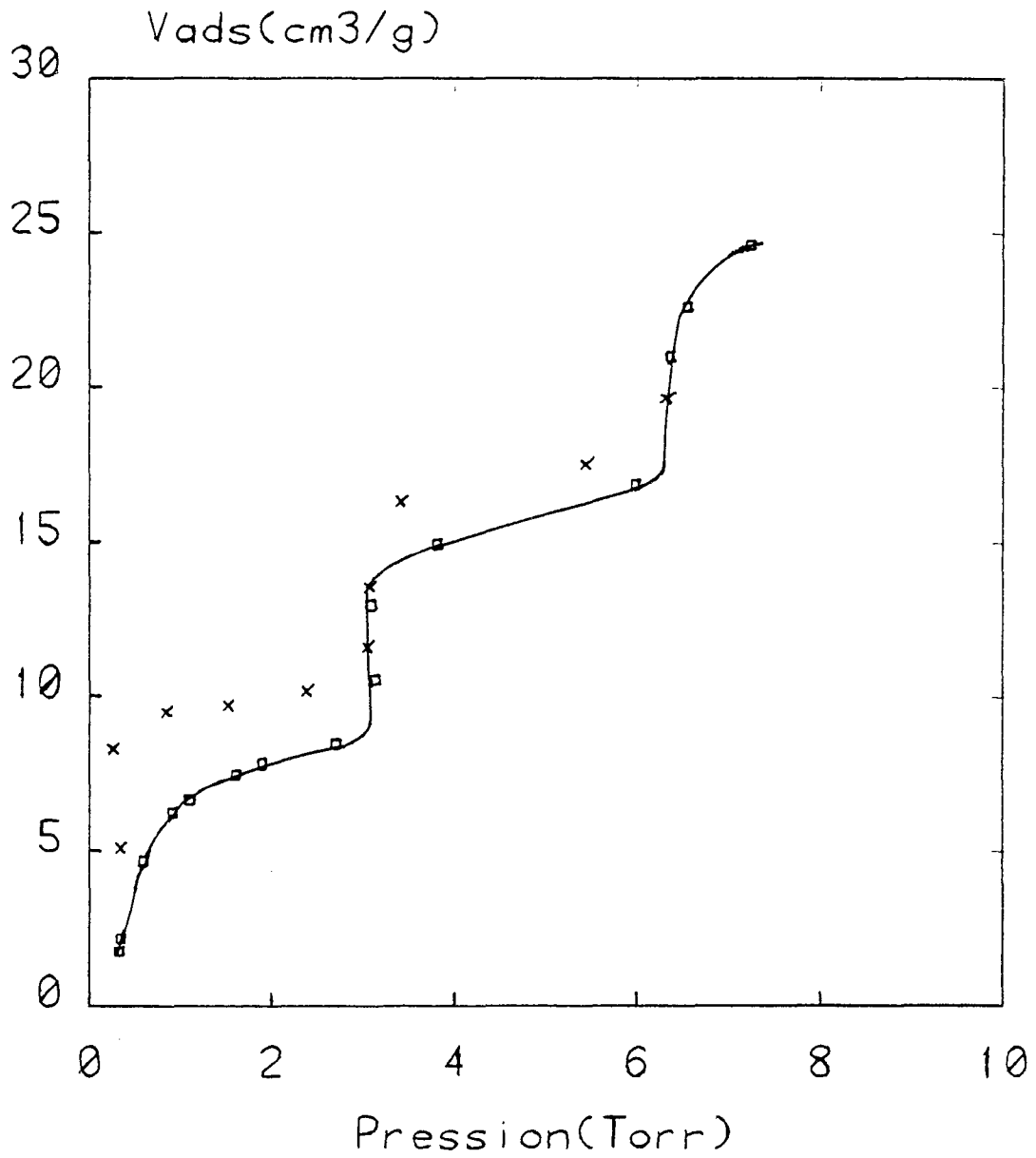


Figure VL3 : Etude de la réversibilité lors de l'adsorption de méthane à 76,75 K  
 sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Désorption depuis la troisième marche  
 □ : adsorption  
 x : désorption

A la précision des mesures près, les marches sont toutes de hauteurs voisines et seulement 78% de la surface uniforme de graphite paraît accessible au méthane.

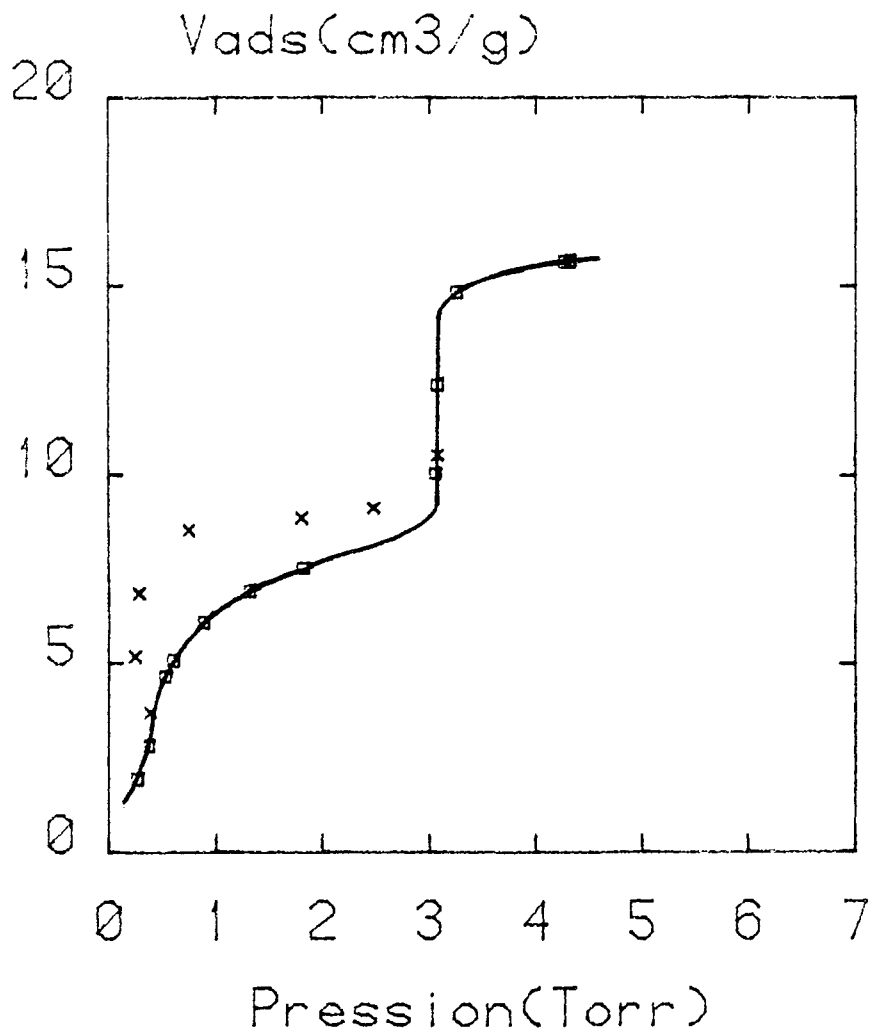
Hauteurs des marches	$\frac{V_{ads}(mixte)}{V_{B1}(pur)}$
1 <sup>ère</sup> marche	0,78
2 <sup>ème</sup> marche	0,74
3 <sup>ème</sup> marche	0,76
4 <sup>ème</sup> marche	0,78

**Tableau VI.3**

**Hauteurs des marches du film mixte, rapportées à la hauteur d'une monocouche de méthane pur sur graphite à 76,75 K**

### 6.2.3 Etude de la réversibilité du système

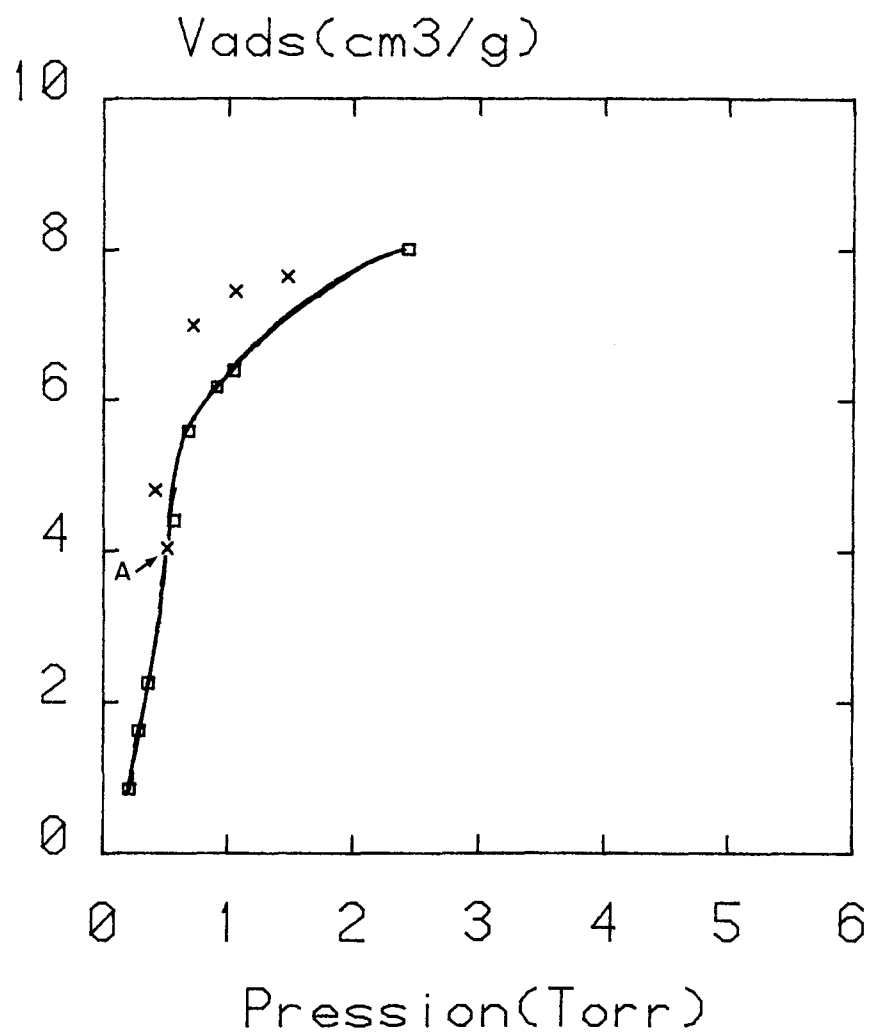
Nous avons effectué des désorptions après le tracé des isothermes d'adsorption. Les pressions des marches d'ordre supérieur à un sont les mêmes en adsorption et en désorption. Mais nous avons observé une irréversibilité au niveau des paliers. D'autre part, si la désorption est poursuivie jusqu'à la première marche, les pressions obtenues en désorption sont inférieures à celles obtenues en adsorption. Nous avons étudié ce phénomène plus en détail et notamment en fonction de l'épaisseur du film. Dans ce but, nous avons effectué des désorptions à partir d'isothermes d'adsorption tracées respectivement jusqu'à l'atteinte de la pression de vapeur saturante, du 1<sup>er</sup>, du 2<sup>ème</sup> ou du 3<sup>ème</sup> palier. Quel que soit l'endroit à partir duquel la courbe de désorption a été déterminée, l'hystérèse est toujours présente. Elle augmente avec l'épaisseur du film (figures VI.3, VI.4, VI.5). Nous avons par ailleurs vérifié que les isothermes d'adsorption et de désorption du méthane pur à la même température étaient superposables (figure VI.6). L'hystérèse observée lors de l'adsorption du méthane sur graphite pré-recouvert de tétrachlorure de carbone est donc intrinsèque à la couche mixte. Par ailleurs l'irréversibilité de la pression de première marche, est liée à la cinétique de



**Figure VI4 :** Etude de la réversibilité lors de l'adsorption de méthane à 76,75 K sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Désorption depuis la deuxième marche

□ : adsorption

x : désorption



**Figure VI.5 : Etude de la réversibilité lors de l'adsorption de méthane à 76,75 K sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Désorption depuis le palier de la première marche**

□ : adsorption

x : désorption

A : désigne le point de désorption obtenu après recuit à 240 K

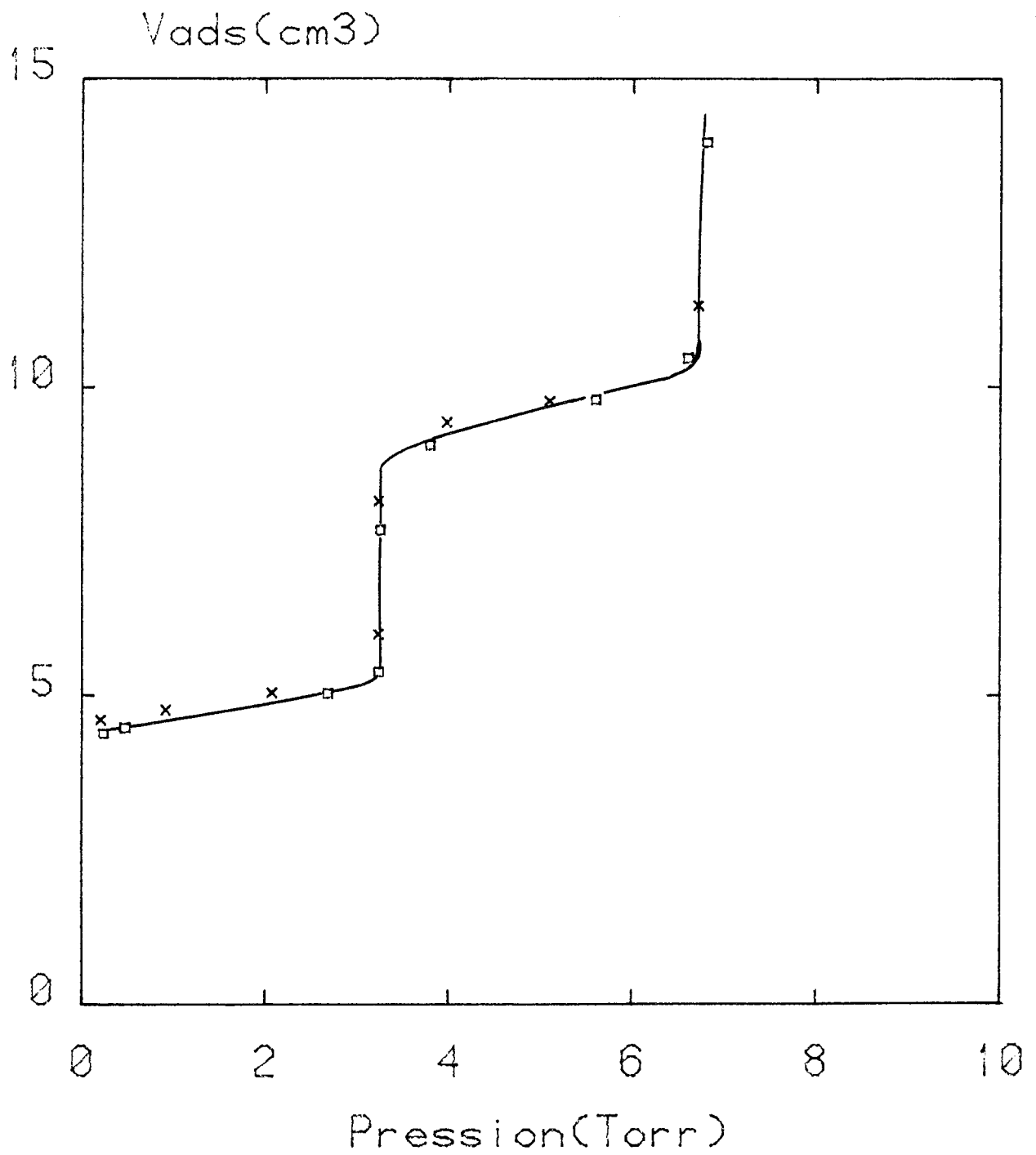


Figure VL6 : Etude de la réversibilité du film pur de méthane à 77,75 K

□ : adsorption

x : désorption

l'adsorption. En effet un simple recuit jusqu'à 240 K suivi d'un refroidissement à la température expérimentale nous permet d'obtenir une pression de désorption égale à la pression d'adsorption. Le point correspondant à ce recuit se retrouve ainsi sur la première marche de l'isotherme d'adsorption. Ce point est indiqué sur la figure (VI.5).

#### 6.2 4 Isotherme d'adsorption du méthane à 76,75 K sur graphite pré-recouvert de 0,5 monocouche de $\text{CCl}_4$ .

Par rapport à l'isotherme représentant l'adsorption de méthane sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ , on note un dédoublement de la première marche en deux parties de hauteur approximativement égale (figure VI.7) dont les pressions sont indiquées sur le tableau suivant. La deuxième partie se présente sous la forme d'une "sous-marche" dont la valeur de la pression à mi-hauteur est la même que celle de la première marche de l'isotherme d'adsorption de méthane sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . La première partie a été étudiée plus en détail. Elle met en évidence une marche inclinée suivie d'un décrochement se produisant pour une pression identique à celle correspondant à la transition liquide-solide du film pur de méthane (figure VI.8). La première marche d'une isotherme d'adsorption de méthane pur sur la même aire de graphite et à la même température se superpose à celle de cette partie de l'isotherme correspondant à l'adsorption de méthane sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$  (figure VI.9).

				Pression (torr)	
				1 <sup>ère</sup> partie de la 1 <sup>ère</sup> marche 2 <sup>ème</sup> marche	2 <sup>ème</sup> partie de la 1 <sup>ère</sup> marche
$\theta_{\text{CCl}_4} = 0,5$	1 <sup>ère</sup> transition	2 <sup>ème</sup> transition	0,5		
	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$			

Tableau VI.4

Pressions de marche des isothermes d'adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert d'une demi-monocouche de tétrachlorure de carbone à 76,75 K.

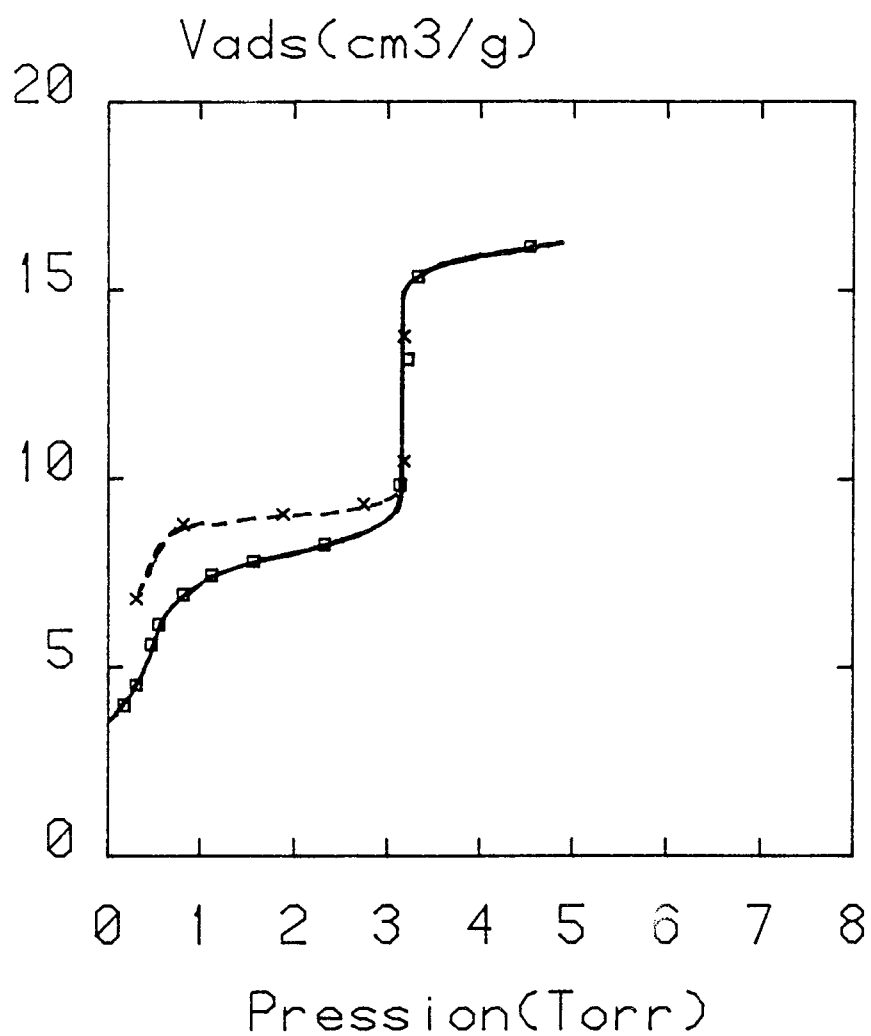


Figure VI.7 : Isotherme d'adsorption de méthane à 76,75 K sur graphite pré-recouvert d'une demi-couche de  $\text{CCl}_4$ .

□ : adsorption

x : désorption



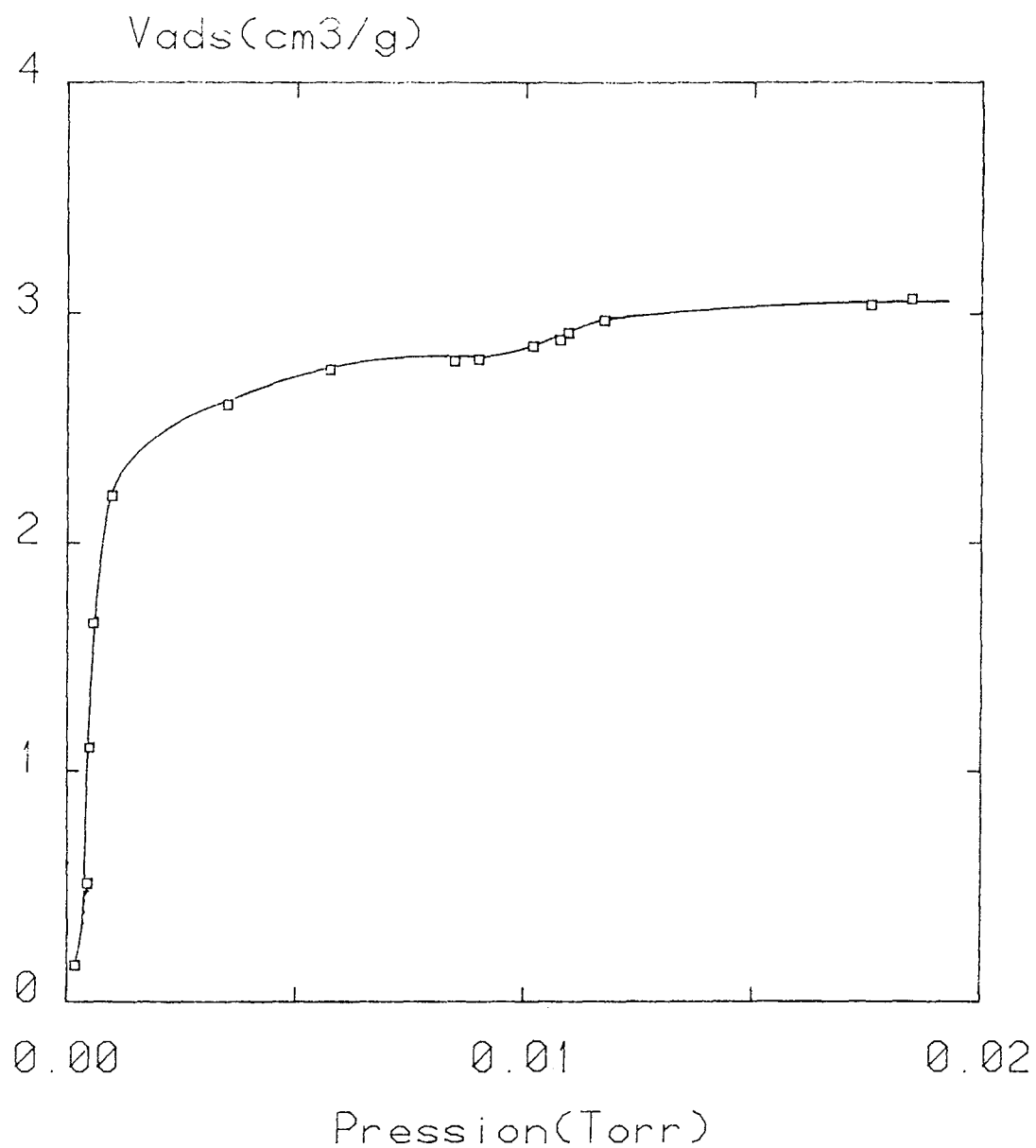


Figure VI.8 : Etude détaillée de la première sous-marche (isotherme d'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur une demi-couche de  $\text{CCl}_4$ ) à 76,75 K correspondant à l'adsorption de méthane sur la partie non recouverte par  $\text{CCl}_4$ .

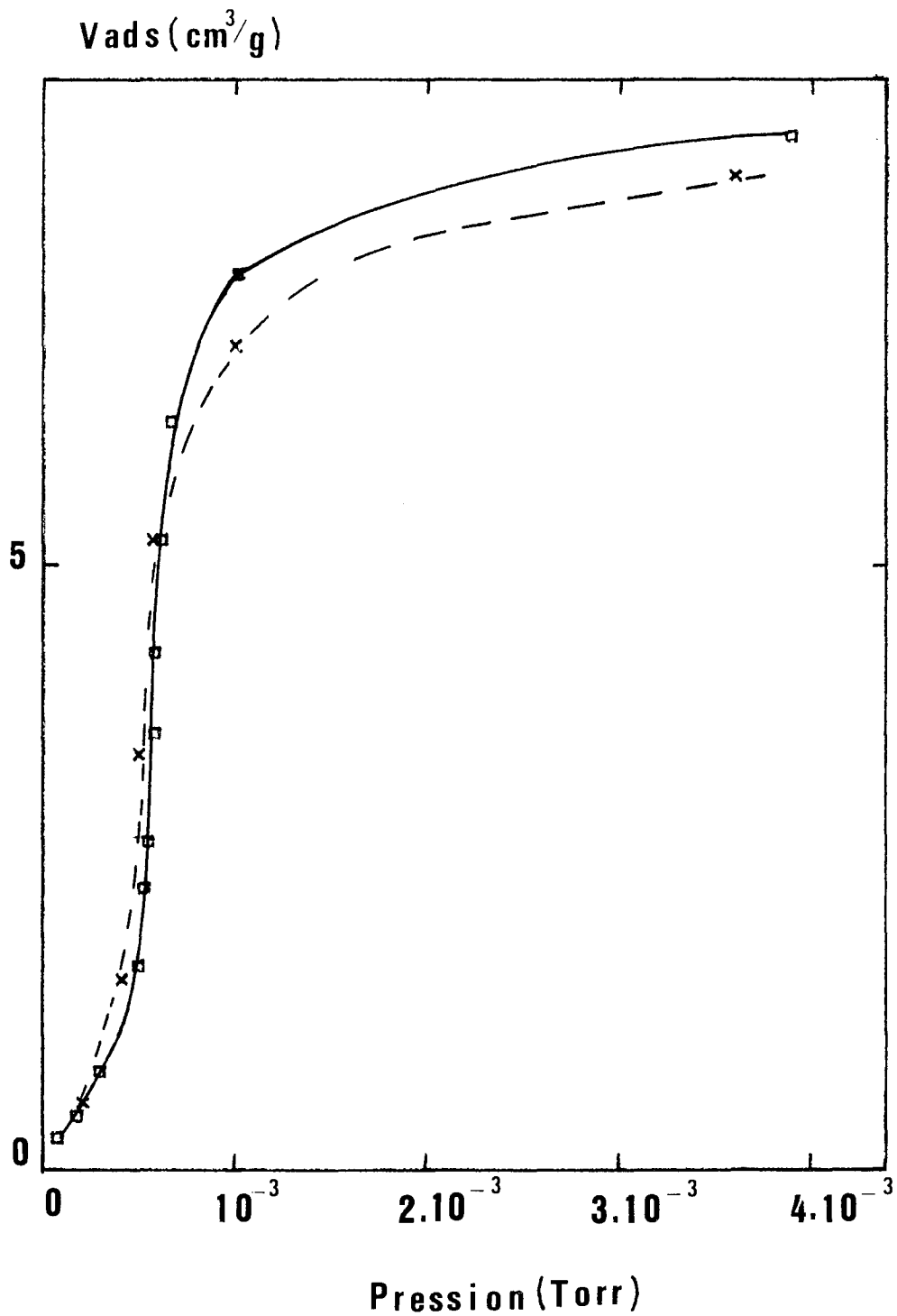


Figure VI.9 : Superposition des premières sous-marches du film mixte et du film pur de méthane à 76,75 K

○ :  $\text{CH}_4/\text{Gr}$  (film pur)

x :  $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Gr}$  ( $q(\text{CCl}_4) = 0,5$ )

### 6.2 5 Adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert de deux monocouches de $\text{CCl}_4$ à 76,75 K

Nous savons d'après l'étude thermodynamique et structurale du film pur de tétrachlorure de carbone (chapitre III et IV) qu'en dessous de 217 K, il ne peut se former qu'une seule monocouche sur la surface de graphite. Donc l'adsorption de deux couches à 239 K donne lieu à une monocouche bidimensionnelle et à du  $\text{CCl}_4$  tridimensionnel lorsque le système est refroidi jusqu'à 76,75 K. La comparaison entre les isothermes d'adsorption de méthane à 76,75 K sur graphite pré-recouvert respectivement d'une et de deux monocouches déposées à 239 K met en évidence une diminution de 10% de la hauteur de première marche lorsque deux couches de  $\text{CCl}_4$  sont adsorbées. Cette diminution de la hauteur de marche fournit donc une indication sur la place occupée par le tétrachlorure de carbone tridimensionnel en quantité équivalente à une monocouche sur la partie uniforme de la surface de graphite. Cette place ne peut remplir entièrement la fraction de surface uniforme inaccessible au méthane adsorbé sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$  (22%). En désorption, on note également une hystérèse (figure VI.10)

### 6.2 6 Isotherme d'adsorption du film mixte à 68,9 K

À 77 K, la première marche de l'isotherme de méthane sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de tétrachlorure de carbone est inclinée. Dans l'espoir d'observer une marche verticale, nous avons étudié le film mixte à plus basse température. Avec J. Menaucourt, nous avons tracé une isotherme à 68,9 K soit la température la plus basse pouvant être atteinte par le cryostat couplé à un appareil de volumétrie d'adsorption du laboratoire utilisant la méthode "dynamique" (chapitre I ; [9]). L'isotherme ainsi obtenue est représentée sur la figure V11.

Nous avons observé une première marche toujours inclinée dont la pression à mi-hauteur est de  $7,5 \cdot 10^{-2}$  Torr. La pression de première marche du film pur de méthane est de  $4,2 \cdot 10^{-5}$  Torr à cette température d'après [2]. La variation du potentiel chimique correspondante est  $\Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1024,5$  cal/mole où  $P_2$  et  $P_1$  sont respectivement les pressions de première marche du film mixte et du film pur de méthane. La verticalité de la deuxième marche (dont la pression est 0,48 torr) laisse penser que le débit d'introduction du méthane était suffisamment faible pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. La première marche serait donc effectivement encore inclinée à 68,9 K, si toutefois la cinétique de l'adsorption est la même en tout point de l'isotherme. Dans ce cas, on pourrait s'attendre à ce que la première marche de l'isotherme soit verticale à une température inférieure à 68,9 K.

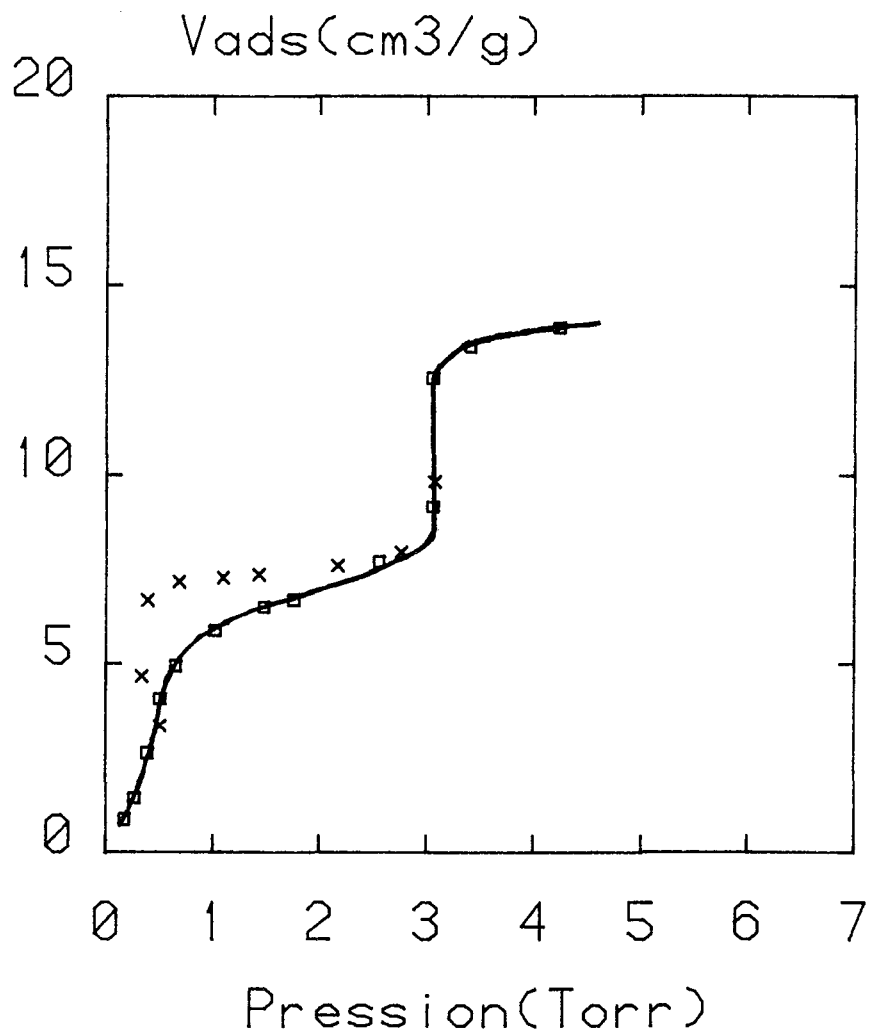
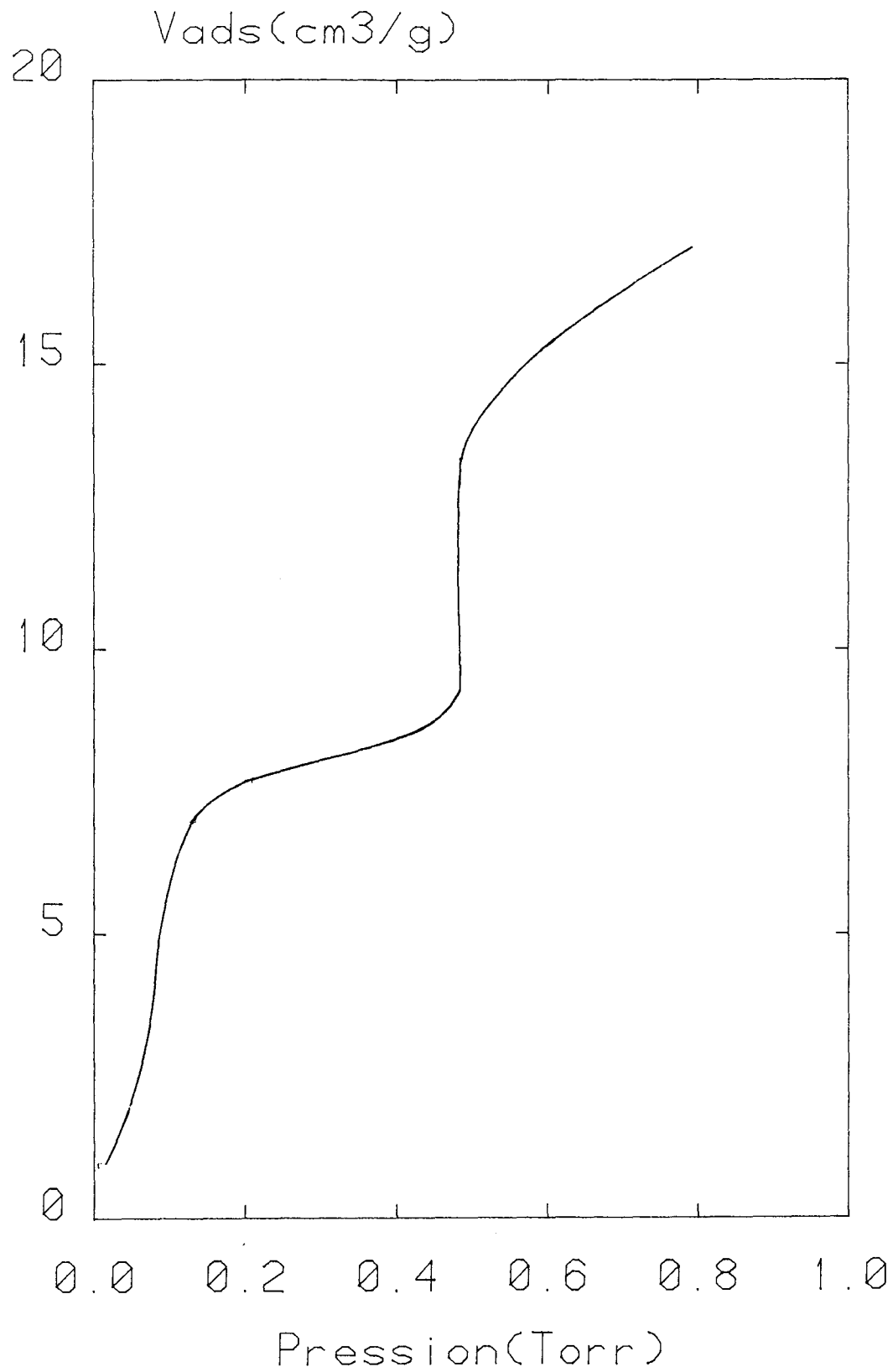


Figure VI.10 : Isotherme d'adsorption de méthane à 76,75 K sur graphite pré-recouvert par une quantité équivalente à 2 couches de  $\text{CCl}_4$ .

□ : adsorption

x : désorption



**Figure VI.11 : Isotherme d'adsorption de méthane sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$  tracée en dynamique à  $68,9 \text{ K}$ .**

### 6.2 7 Intepretation des résultats

Notre interprétation s'appuie sur une comparaison avec les résultats obtenus dans le précédent chapitre avec le système krypton-tétrachlorure de carbone sur graphite.

Pour ce système, la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton sur graphite pré-recouvert par une monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 79,5 K est verticale. Elle met en évidence un déplacement de la monocouche de tétrachlorure de carbone par adsorption de krypton selon une transition de phase du premier ordre. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude structurale (Chap.V) lors de l'adsorption de krypton sur la surface pré-recouverte d'une demi-monocouche de  $\text{CCl}_4$ .

En premier lieu, nous examinons le cas où la surface de l'échantillon est pré-recouverte par une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . La pression de la première marche est beaucoup plus élevée que celle correspondant à l'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur la surface nue ; comme dans le cas du système Kr- $\text{CCl}_4$  ainsi que pour d'autres films mixtes, la présence de l'adsorbat le plus condensable contrarie fortement l'adsorption du gaz le moins condensable en première couche.

Par contre, au delà de la monocouche, les pressions de marches sont très proches de celles du film pur de méthane. Cette similitude conduit, comme dans les cas précédemment étudiés ([3-6], et Kr- $\text{CCl}_4$ /graphite), à attribuer la première marche de l'isotherme de  $\text{CH}_4/\text{CCl}_4$  à une transition de déplacement de  $\text{CCl}_4$  par adsorption de méthane.

Afin de comparer les comportements de différents films mixtes présentant un phénomène de déplacement, nous avons porté dans le tableau VI.5 les valeurs des variations de potentiel chimique ainsi que les variations de travail superficiel correspondant des adsorbats qui provoquent le déplacement de la couche pré-déposée. Le gain du travail superficiel est obtenu par intégration de l'isotherme de Gibbs [10] :

$$\Delta\gamma = -\int \Gamma d\mu$$

où  $\Gamma$  est la densité superficielle de la couche adsorbée et  $\mu$  son potentiel chimique. Quand l'isotherme d'adsorption présente des marches, l'intégration de l'expression précédente conduit à :

$$\Delta\gamma = \frac{1}{\sigma} \Delta\mu$$

$\sigma$ : section d'encombrement des molécules du second gaz adsorbé.

	Kr/SF <sub>6</sub> /Gr	Xe/SF <sub>6</sub> /Gr	Kr/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Gr	Kr/CCl <sub>4</sub> /Gr	CH <sub>4</sub> /CCl <sub>4</sub> /Gr
$\Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$	964 [3]	1 121 [8]	830 [5]	975 Présent travail	1030 Présent travail
$\Delta\gamma = \frac{\Delta\mu}{\sigma}$	65,6	65,9	56,5	66,3	66,4

Tableau VI.5

## Potentiels chimiques et gains de travail superficiels.

$P_2$  : pression de première marche du film mixte

$P_1$  : pression de première marche sur graphite nu de l'adsorbat le moins condensable

Mutaftschiev montre [10] que le déplacement de la monocouche pré-adsorbée ne se produit que si le travail superficiel gagné à la suite de la condensation du deuxième gaz adsorbé est au moins égal au travail gagné par la condensation de la monocouche pré-adsorbée. Lorsque le gaz pré-déposé ne forme qu'une couche adsorbée à la température expérimentale, avant atteinte de la pression de vapeur saturante, le gain de travail superficiel correspondant à la formation de cette couche est :

$$\Delta\gamma' = \frac{1}{\sigma'} \Delta\mu' = \frac{1}{\sigma'} RT \ln \frac{P'}{P'_0}$$

l'indice ' indique qu'il s'agit de la couche pré-adsorbée

où  $P'$  est la pression de marche

$P'_0$  est la pression de vapeur saturante

$$\text{On doit donc avoir } \frac{1}{\sigma} RT \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{\sigma'} RT \ln \frac{P'}{P'_0} \quad (1)$$

On constate effectivement (tableau VI.5) que la variation du travail superficiel associée au déplacement est imposée par le gaz pré-adsorbé, tant en ce qui concerne SF<sub>6</sub> que CCl<sub>4</sub>. Il faut toutefois noter que l'équation (1) a été établie en supposant que les adsorbats associés ne sont pas miscibles. Or au moins dans le cas du xénon adsorbé sur graphite pré-couvert par SF<sub>6</sub>, on a pu montrer qu'il y a miscibilité Xe-SF<sub>6</sub> [8]

Ainsi il semble que l'égalité des gains de travail superficiel exprimée dans la relation (1) ne soit pas très sensible à cette miscibilité. Les résultats concernant l'adsorption de krypton ou de méthane sur  $\text{CCl}_4$ , tout en étant en accord avec l'expression (1), ne nous permettent donc pas de conclure quant à l'existence ou l'absence d'une miscibilité  $\text{CH}_4\text{-CCl}_4$ .

Dans le système  $\text{Kr/C}_6\text{H}_{12}\text{/Gr}$ , Razafitianamaharavo et col. [4] ont observé que la marche de déplacement est verticale à 70 et 77 K mais inclinée à 83 K. Récemment au laboratoire, une étude plus détaillée [7] du même système a permis de déterminer la température (80,5 K) à partir de laquelle la marche de déplacement s'incline. Aux températures auxquelles nous avons travaillé (69 K et 77 K), le déplacement de  $\text{CCl}_4$  par le méthane donne lieu à une marche inclinée et paraît donc s'effectuer de façon continue. Cette inclinaison pourrait être l'indication d'une solution  $\text{CCl}_4\text{-CH}_4$  dont la composition évoluerait avec le taux de recouvrement en  $\text{CH}_4$ .

Une autre similitude entre les deux systèmes que nous avons étudiés concerne les hauteurs de marche des isothermes d'adsorption. En effet, le rapport de la quantité adsorbée à la monocouche de méthane (ou de krypton) sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$  et sur graphite nu (0,78) indique que 22% de la surface uniforme est inaccessible au méthane (ou au krypton). La présence de  $\text{CCl}_4$  tridimensionnel ne peut expliquer cette diminution de la partie uniforme de la surface, comme nous l'avons souligné dans un paragraphe précédent lors de l'adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert par une quantité de  $\text{CCl}_4$  équivalente à deux couches dont l'une est sous forme de 3D à la température de 77 K.

Par ailleurs lorsqu'on adsorbe du méthane sur une demi-monocouche de tétrachlorure de carbone le mécanisme de formation du film s'effectue en deux étapes mises en évidence par deux sous-marches sur l'isotherme (figure VI.7).

La superposition de la première sous-marche avec la première marche d'une isotherme de méthane pur sur la même surface (figure VI.9) indique qu'il y a d'abord adsorption sur la partie nue de la surface sans miscibilité significative de  $\text{CCl}_4$  dans  $\text{CH}_4$ .

La deuxième sous-marche de l'isotherme du film mixte (tableau VI.4) correspond à la transition de déplacement de  $\text{CCl}_4$ . Nous n'excluons pas une faible miscibilité 2D de  $\text{CCl}_4$  et de  $\text{CH}_4$  l'un dans l'autre après adsorption du second gaz sur la partie nue de la surface. Mais nous ne voyons aucune indication claire à ce sujet dans cette étude volumétrique.



Contrairement à ce qui a été observé lors de l'adsorption de krypton sur la surface partiellement recouverte de tétrachlorure de carbone, l'adsorption de méthane sur la partie nue de la surface n'est pas perturbée par la présence du gaz pré-adsorbé (figure VI.9).

L'inclinaison de la sous-marche traduisant la condensation de krypton commensurable sur graphite partiellement recouvert de  $\text{CCl}_4$  a été attribuée à l'existence d'îlots de  $\text{CCl}_4$  sur cette surface [chap. V § 5.3 2]. Les îlots doivent alors exister aussi lors de l'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur graphite partiellement recouvert de  $\text{CCl}_4$  et à une température voisine. Mais on peut penser qu'ils perturbent moins la condensation de  $\text{CH}_4$  sur la partie nue de la surface parce qu'à la température expérimentale le film de  $\text{CH}_4$  2D est sur-critique, et donc plus mobile que le krypton commensurable.

Nous avons également observé pour les deux systèmes que nous avons étudiés un phénomène d'hystérèse dans les paliers et en ce qui concerne les pressions de première marche de l'isotherme. Nous avons constaté que les pressions de désorption obtenues à 77 K au début du premier palier sont inférieures à celles de la première marche de l'isotherme d'adsorption. Nous avons montré qu'un recuit à 240 K suivi d'un refroidissement jusqu'à 77 K permet d'obtenir une pression égale à la pression de marche de l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène d'irréversibilité au niveau de la première marche a également été observé pour le système  $\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}$ /graphite [5]. Ces résultats indiquent que lors de la désorption, une partie du film de  $\text{CCl}_4$  déplacé ne redistille apparemment pas sur la surface, et que cet effet est lié à la cinétique très lente du phénomène.

En conclusion et au terme de cette étude, nous avons mis en évidence le déplacement du film de tétrachlorure de carbone. Mais probablement, ce déplacement est partiel. La partie du film non déplacée (il reste à savoir sous quelle forme) ainsi que la place occupée par le tétrachlorure de carbone tridimensionnel pourrait expliquer la partie de la surface uniforme inaccessible au méthane (22%).

Par ailleurs, la marche de déplacement de l'isotherme d'adsorption de méthane sur la surface pré-recouverte de tétrachlorure de carbone, est inclinée. Ceci nous incitait à penser que ce déplacement s'effectue selon un processus continu qui pourrait traduire une évolution de la composition de la phase adsorbée. Une étude, par diffraction de neutrons, a été entreprise dans le but d'observer une évolution progressive des paramètres structuraux qui lui serait associée afin de préciser le mécanisme de formation de la couche mixte.

### 6.3 ETUDE STRUCTURALE DU FILM MIXTE METHANE DEUTERE-TETRACHLORURE DE CARBONE

L'étude structurale du système méthane-tétrachlorure de carbone a été effectuée par diffraction de neutrons. Les expériences ont été réalisées à l'institut Laue Langevin à Grenoble avec la collaboration de J.P. Coulomb chercheur au CRMC2 de Marseille. Le contact local à l'institut Laue Langevin était P. Convert.

Cette technique structurale est la plus adaptée au système étudié. En effet, les neutrons sont bien diffractés par les atomes de chlore, de carbone et de deutérium présents dans le tétrachlorure de carbone et dans le méthane deutéré. Dans le tableau suivant, sont regroupées les valeurs des longueurs de diffusion et des sections efficaces de diffusion cohérente des atomes et des molécules utilisées [12].

Eléments	H	D	C	Cl	CD <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>
b (10 <sup>-12</sup> cm) (longueur de diffusion cohérente)	-0,374	0,667	0,665	0,96			
$S = 4\pi(\sum b_a)^2$ (section de diffusion cohérente (barn))	1,76	5,6	5,56	11,58	139,59	8,67	255,03

Tableau VI.6

#### Longueurs et sections efficaces de diffusion cohérente

La caractérisation thermodynamique du système méthane-tétrachlorure de carbone a montré que, comme pour d'autres systèmes étudiés précédemment [3-6, 8, 13], il y avait probablement déplacement du tétrachlorure de carbone par le méthane et c'est le premier point que nous voulions vérifier par l'étude structurale. D'autre part, si ce déplacement a lieu, il s'effectue selon un processus différent de celui observé pour le système Kr-CCl<sub>4</sub>. Dans ce dernier cas, à 77 K la marche de déplacement de l'isotherme d'adsorption est verticale et correspond à une transition de phase du premier ordre. Par contre, à la même température l'isotherme d'adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert par une monocouche de tétrachlorure de carbone présente une première marche inclinée qui caractérise une transition continue. On pouvait penser dans ces conditions que la monocouche de film mixte comportait une seule phase de composition variable avec le taux de recouvrement en méthane. L'enrichissement progressif en CH<sub>4</sub> d'une telle phase et son appauvrissement en CCl<sub>4</sub> provoqueraient alors la condensation du tétrachlorure de carbone excédentaire sous forme de cristallites 3D.

C'est ce que nous voulions vérifier en espérant que l'étude structurale permettrait la mise en évidence d'une solution  $\text{CH}_4\text{-CCl}_4$  dont le changement de composition avec le taux de recouvrement en  $\text{CH}_4$  se manifesterait par exemple, par la variation du paramètre de maille. En effet, les pics respectifs des structures de chacun des adsorbats purs sont bien séparés dans le domaine de vecteurs de diffusion exploré.

D'autre part, par analogie avec les résultats obtenus pour le film  $\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}$  [4,7], on pouvait penser qu'il existait une température critique en dessous de laquelle le déplacement se produisait suivant une transition du premier ordre. Cette température n'a pas pu être déterminée lors de l'étude thermodynamique puisque, à la température la plus basse à laquelle nous ayons travaillé (69 K), la première marche de l'isotherme est toujours inclinée. Mais, nous espérons qu'une étude structurale à température nettement inférieure (45 K) nous permettrait d'atteindre ce régime et donnerait lieu à des spectres présentant une autre évolution que ceux observés à 77 K.

### 6.3 1 Conditions d'étude du film mixte

#### - *Choix du substrat*

Les techniques de caractérisation structurale nécessitent l'utilisation d'un substrat de grande surface volumique afin d'obtenir un signal mesurable de la phase adsorbée ; c'est pourquoi nous avons utilisé du papyex. Mais la texture de ce substrat et la diminution de la taille des plages uniformes produite par la compression du graphite exfolié au cours de la fabrication du papyex peuvent en altérer les propriétés d'adsorption ; l'hétérogénéité ainsi créée augmente avec la densité du papyex [13]. Nous disposons de deux échantillons de papyex de densités respectives 0,1 et 1,1. Il s'agissait de choisir entre un signal plus important obtenu avec un échantillon plus hétérogène (papyex 1,1) et un signal environ dix fois plus faible mais sur une surface plus proche de celle du graphite exfolié (papyex 0,1). Nous avons donc effectué des expériences de volumétrie complémentaires en adsorbant un film pur de  $\text{CCl}_4$  à 239 K ainsi qu'un film mixte  $\text{CH}_4\text{-CCl}_4$  à 77 K sur ces deux types d'échantillons.

L'adsorption du tétrachlorure de carbone pur sur papyex donne des résultats voisins de ceux obtenus sur graphite exfolié dans le domaine de la monocouche (figure IV.1 Chap. IV). En ce qui concerne le film mixte, les résultats obtenus sur papyex 0,1 et 1,1 sont identiques à la précision expérimentale près mais ils diffèrent légèrement de ceux obtenus sur graphite exfolié : la hauteur de la deuxième marche est plus faible sur les

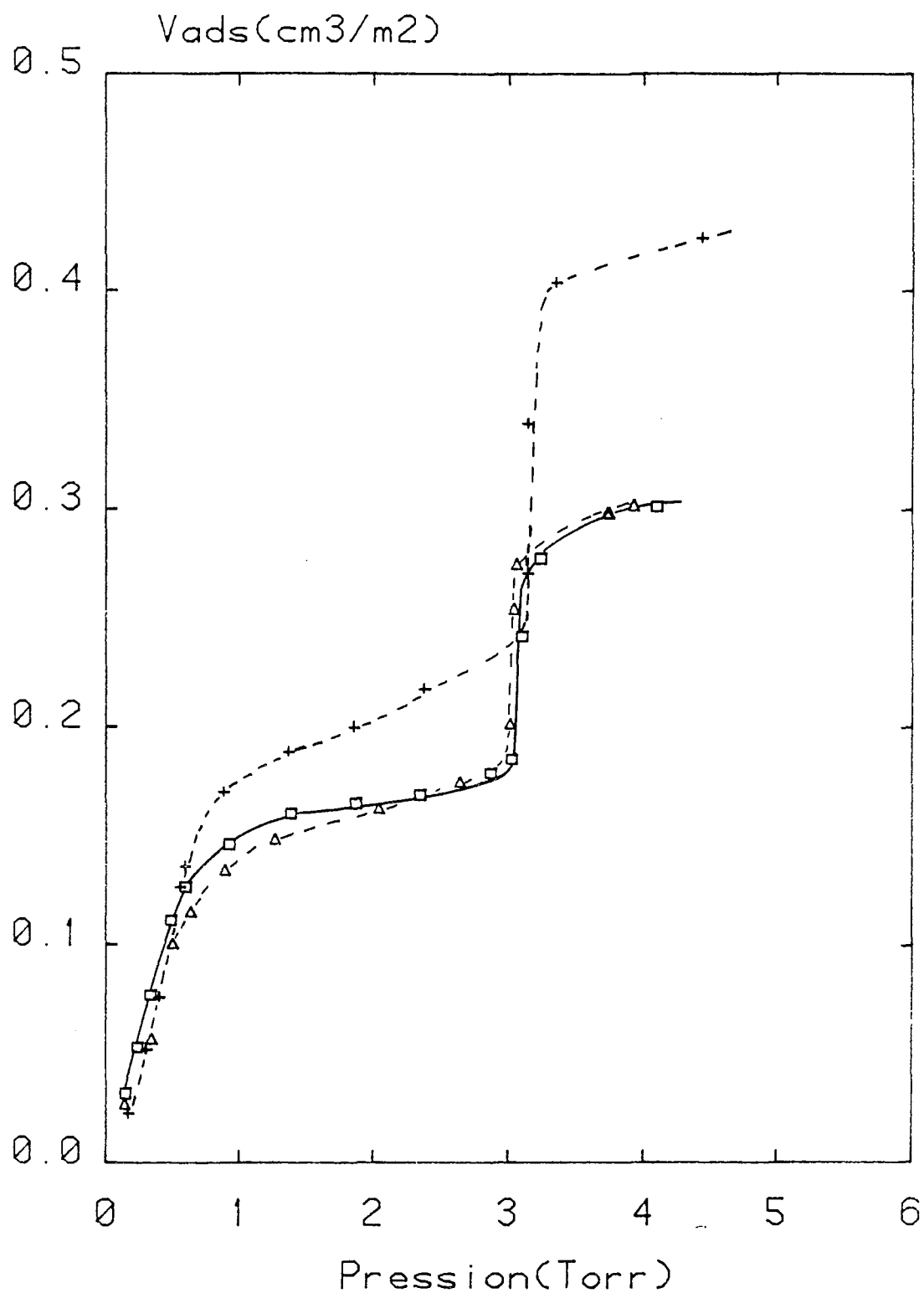


Figure VI.12 : Isotherme d'adsorption de méthane sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 77 K.

- : sur papyex 1,1
- Δ : sur papyex 0,1
- + : sur graphite exfolié

échantillons graphitiques les plus denses (figure VI.12). Mais on peut penser, comme dans les cas précédemment étudiés [6, 13], que malgré cette différence apparente, l'étude structurale effectuée sur papyex donne une bonne image de l'organisation du film mixte, au moins pour des taux de recouvrement en méthane inférieurs ou égaux à un.

Ces expériences complémentaires nous ont amenés à choisir comme substrat le papyex 1,1 qui permettait d'obtenir un signal important pour des temps de comptage raisonnables sans modification des propriétés d'adsorption observées sur papyex 0,1. La préparation de l'échantillon pour la diffraction consiste à découper dans les feuilles de papyex des disques dont les dimensions sont imposées par le tube intérieur de la cellule d'adsorption (de diamètre 17 mm). Ces disques sont empilés parallèlement au faisceau incident. L'échantillon est dégazé à 800°C jusqu'à obtention d'une pression inférieure à  $10^{-6}$  Torr avant d'être introduit dans la cellule. Au début de chaque manipulation, un dégazage à 250 ° C est effectué. La surface spécifique du papyex 1,1 est 21,3 m<sup>2</sup>/g ; l'aire totale de l'échantillon utilisé est 337 m<sup>2</sup>.

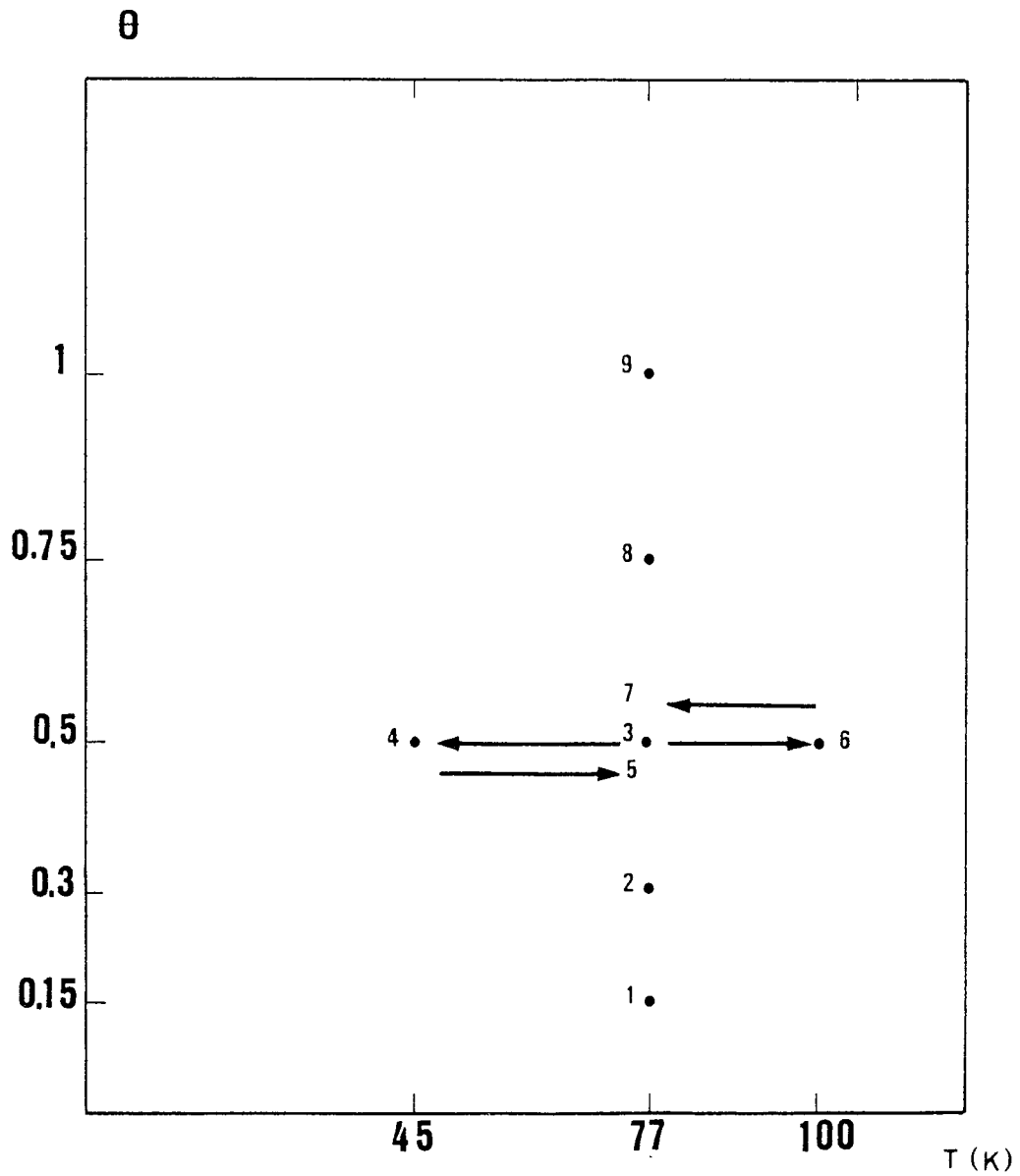
*- mode de formation du film mixte :*

Il est aussi proche que possible de celui de la caractérisation volumétrique. L'adsorption de la monocouche de tétrachlorure de carbone s'effectue à 239 K. Le méthane est adsorbé à 77 K.

*- choix des taux de recouvrement et températures :*

Nous avons choisi de suivre l'évolution des spectres d'adsorption de méthane pour des taux de recouvrement compris entre 0,15 et une monocouche sur la surface pré-recouverte par une monocouche de tétrachlorure de carbone (figure VI.13). Les spectres ont été enregistrés essentiellement à 77 et 45 K. L'ordre des enregistrements et leurs durées respectives sont indiqués sur la figure VI.13.

Les conditions physiques (5) et (7) de la figure VI.13 ont été examinées afin de vérifier la bonne reproductibilité des spectres après réchauffement ou refroidissement de l'échantillon.



**Figure VL13 : Conditions d'étude du film mixte**

$\theta$  : taux de recouvrement en méthane

Les numéros représentent l'ordre chronologique des points expérimentaux

### 6.3 2 Description des résultats relatifs à la monocouche du tétrachlorure de carbone pur

La figure VI.14 nous montre les spectres d'une monocouche de tétrachlorure de carbone adsorbée respectivement à 77 et 45 K. Nous observons les pics (10) et (11) déjà indexés par diffraction de rayons X ainsi qu'un troisième correspondant à la raie (20), qui n'apparaissait pas sur les spectres de rayons X.

Nous avons calculé les profils théoriques en faisant appel au même modèle que lors de l'étude par diffraction de rayons X et en utilisant toujours le programme élaboré par B. Croset. Dans ce calcul nous avons tenu compte de la texture de l'échantillon contrairement aux expériences de rayons X où la découpe de l'échantillon en demi-rondelles provoquait une désorientation des plans de graphite. La texture de l'échantillon utilisé pour les expériences de neutrons est obtenue à l'aide de la "rocking curve" de la raie (002) du papyex. Cette fonction a été déterminée pour notre substrat par B. Croset.[14]

Dans le tableau VI.8, nous comparons les caractéristiques des différents pics du tétrachlorure de carbone pur observés par diffraction de rayons X et par diffraction de neutrons.

Compte tenu de la précision sur la mesure des taux de recouvrement et de la température ainsi que de la résolution expérimentale, les positions des pics (10) et (11) observés par diffraction de rayons X lors de l'adsorption de 0,85 monocouche de tétrachlorure de carbone sont en accord avec celles obtenues par diffraction de neutrons. Mais nous observons une différence qui concerne les rapports d'intensité des pics (10) et (11). Les rapports s'inversent selon l'utilisation de l'une ou de l'autre technique. D'autre part, le troisième pic apparaissant sur les spectres de neutrons à  $q = 2,412 \text{ \AA}^{-1}$  à 77 K, attribué à la raie (20) du tétrachlorure de carbone, n'a pas pu être observé sur les spectres de diffraction de rayons X. Ces différences d'intensité relative des pics de diffraction sont liées au mode d'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques du carbone et du chlore. Dans le cas des rayons X, les photons interagissent avec le cortège électronique des atomes. L'amplitude de diffusion des rayons X est proportionnelle au numéro atomique ; ainsi les atomes de chlore qui sont nettement plus lourds "effacent" l'atome de carbone dans la molécule de  $\text{CCl}_4$ . Par contre les valeurs respectives de l'amplitude de diffusion des neutrons par le carbone et par le chlore permettent de localiser aussi bien l'un que l'autre. Les facteurs de structure sont donc différents pour chacun de ces rayonnements.

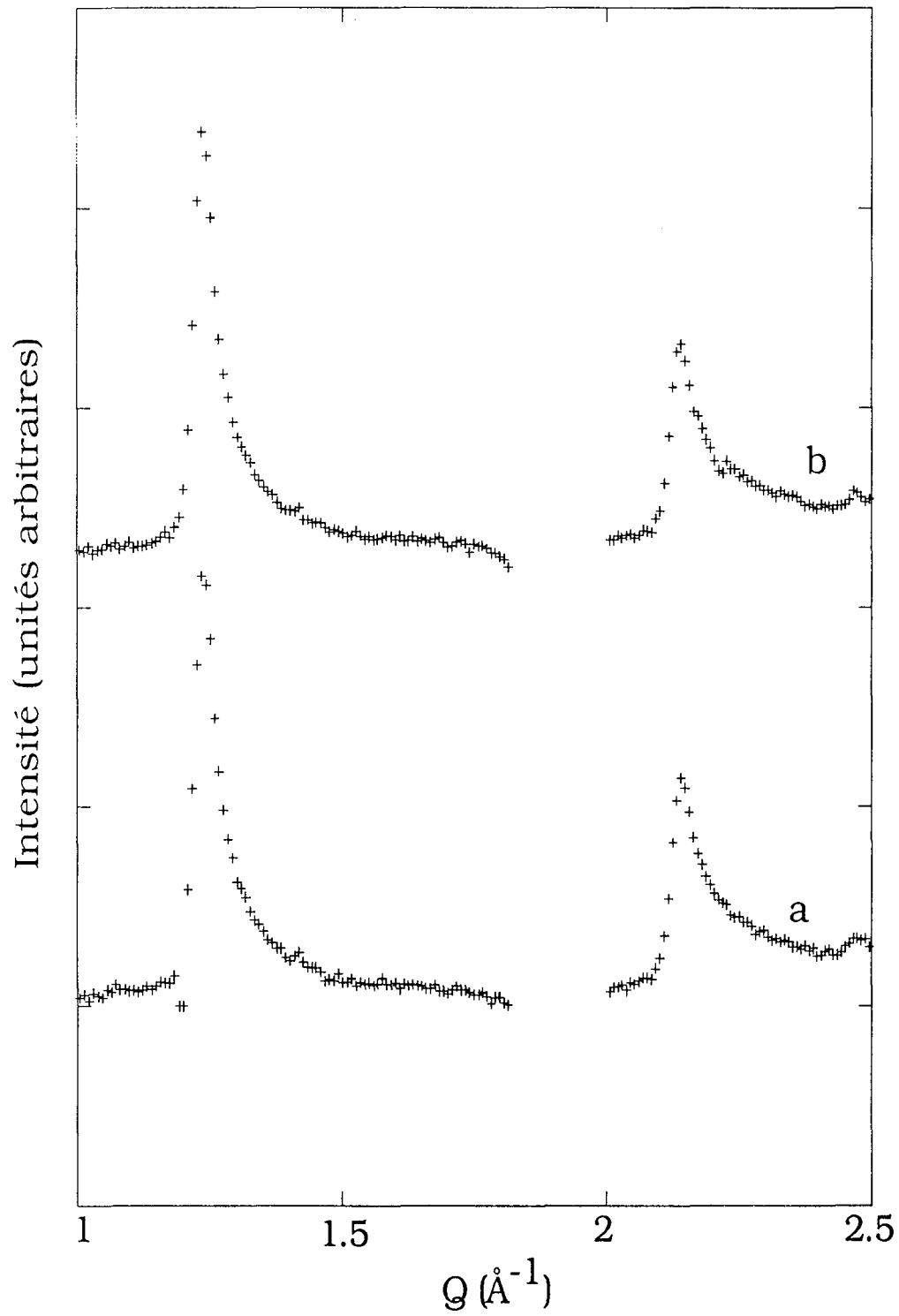


Figure VL14 : Spectres de diffraction d'une monocouche de  $\text{CCl}_4$  adsorbée  
a : 45 K ; b : 77 K



Technique utilisée	$\theta$ : taux de recouvrement	(10)			(11)			(20)			
		q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I	q ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	I	$I_{10}/I_{11}$
R.X	$\theta = 0,85$ (77 K)	1,228	0,013	3,001	2,121	0,012	7,49				0,401
	$\theta = 1,05$ (77 K)	1,238	0,015	2,99	2,136	0,013	8,2				0,364
Neutrons	$\theta = 1$ (77 K)	1,226	0,013	$0,8 \cdot 10^5$	2,129	0,015	$0,77 \cdot 10^5$	2,412	0,199	$0,7 \cdot 10^4$	1,03
	$\theta = 1$ (45 K)	1,228	0,01	$0,915 \cdot 10^5$	2,134	0,014	$0,84 \cdot 10^5$	2,249	0,05	$0,6 \cdot 10^4$	1,08

Tableau VI.8

Indexation des pics de la monocouche du film pur de tétrachlorure de carbone

### 6.3.3 Spectres du film mixte

*- Evolution des spectres avec les taux de recouvrement en méthane à 77 K.*

Le spectre de diffraction par une monocouche de  $\text{CCl}_4$  pur adsorbé sur graphite à 77 K, et ses modifications en fonction du taux de recouvrement en méthane sont représentés sur la figure VI.15. Seuls les pics (10) et (11) de la structure de  $\text{CCl}_4$  initiale sont considérés, l'intensité du pic (20) étant trop faible pour qu'on puisse apprécier son évolution.

Après adsorption de 0,15 couche de méthane sur une monocouche de  $\text{CCl}_4$ , le spectre initial n'est pas notablement modifié. Toutefois, l'ajustement avec le profil théorique calculé comme précédemment (chapitre IV et chapitre V) met en évidence une diminution de l'intensité relative du pic (10) et un léger déplacement des pics traduisant une compression de  $\text{CCl}_4$  (tableau VI.9).

Ces modifications s'accroissent avec l'adsorption de 0,3 monocouche de  $\text{CH}_4$  ; d'autre part un nouveau pic apparaît, dont la position correspond à une structure hexagonale commensurable  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  avec le graphite ( $q = 1,703 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Au fur et à mesure que l'on augmente le taux de recouvrement en méthane, ce troisième pic croît et sa position se déplace vers des valeurs plus élevées de vecteur d'onde.

Ainsi lorsqu'une monocouche complète de  $\text{CH}_4$  est adsorbée, ce pic est situé à  $q = 1,729 \text{ \AA}^{-1}$ . Après adsorption de 0,5 monocouche, les positions respectives des deux autres pics considérés sont celles de la structure la plus comprimée de  $\text{CCl}_4$  que l'on ait observée, à la fois pour le film pur et pour le film mixte krypton-tétrachlorure de carbone. Lorsque les taux de recouvrement en  $\text{CH}_4$  sont égaux ou supérieurs à 0,5 couche, ces pics sont modifiés et l'évolution de leur forme avec le taux de recouvrement en méthane montre clairement qu'elle est liée à l'apparition de nouveaux pics de diffraction. On distingue en particulier nettement deux pics situés approximativement à 1,35 et 2,19  $\text{ \AA}^{-1}$  et donc proches des positions respectives des raies (004) et (621) de la structure 3D de  $\text{CCl}_4$  stable à la température de l'expérience. Ce ne sont pas les raies les plus intenses que l'on ait observées par diffraction de rayons X pour cette structure. Mais, comme nous l'avons déjà signalé, les facteurs de structure de la molécule de  $\text{CCl}_4$  étant différents pour ces deux rayonnements, les rapports d'intensité des raies d'une même structure le sont aussi. Comme nous l'avons déjà noté lors de l'étude du film mixte Kr- $\text{CCl}_4$ , le profil théorique que nous utilisons ne peut rendre compte des résultats expérimentaux que dans

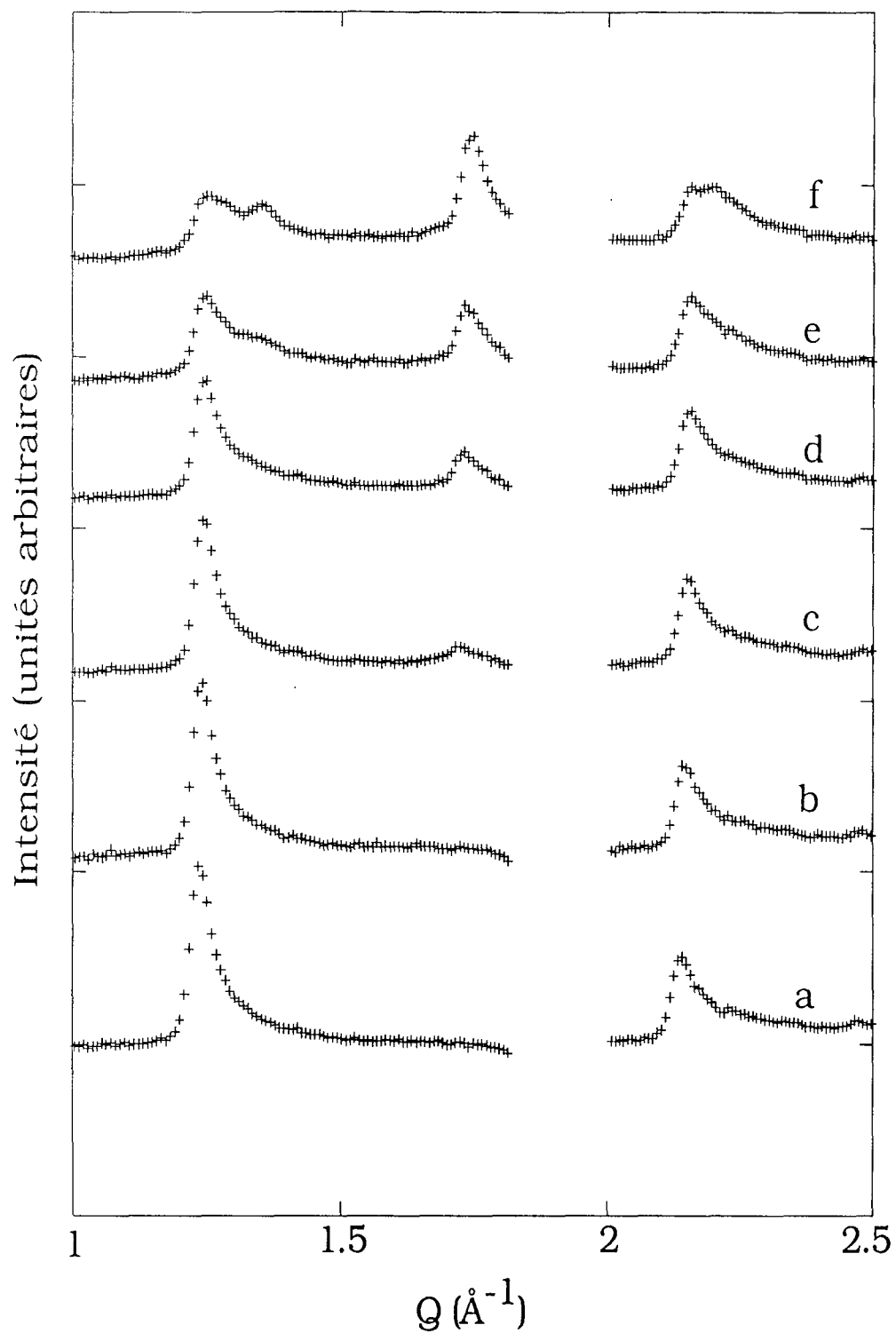


Figure VI.15 : Spectres de diffraction du film de méthane à 77 K sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Evolution avec le taux de recouvrement en méthane.  
 a : film pur de  $\text{CCl}_4$  ; b : 0,15 couche de  $\text{CH}_4$  ; c : 0,3 couche de  $\text{CH}_4$  ;  
 d : 0,5 couche de  $\text{CH}_4$  ; e : 0,75 couche de  $\text{CH}_4$  ; f : 1 couche de  $\text{CH}_4$

θ : taux de recouvrement	CCl <sub>4</sub> (10)			CCl <sub>4</sub> (11)			CH <sub>4</sub> (10)			$\frac{I_{10}^{CCl_4}}{I_{11}^{CCl_4}}$	CCl <sub>4</sub> 3D
	q calculé (Å <sup>-4</sup> )	q <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	ε (Å <sup>-1</sup> )	q calculé (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	ε (Å <sup>-1</sup> )	q calculé (Å <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	ε (Å <sup>-1</sup> )		q (Å <sup>-1</sup> )
0	1,226	1,233	0,013	2,129	2,141	0,015				1,03	
0,15	1,230	1,241	0,013	2,136	2,141	0,013				0,9	
0,3	1,233	1,241	0,015	2,142	2,149	0,015	1,703	1,715	0,03	0,66	
0,5	1,236	1,249	0,015	2,145	2,157	0,016	1,716	1,732	0,023	0,59	
0,75		1,249			2,157		1,722	1,732	0,032		1,342 2,188
1		1,249			2,157		1,729	1,748	0,028		1,351 2,196

**Tableau VI.9**  
**Indexation des pics de diffraction à 77 K**

le cas de pics de diffraction 2D présentant la forme caractéristique en dent de scie. L'apparition d'une structure 3D rend le programme d'ajustement inutilisable. D'autre part, le grand nombre de pics correspondant à la structure 3D de  $\text{CCl}_4$  nécessiterait l'adjonction d'un nombre important de paramètres pour faire coïncider la courbe expérimentale et le profil théorique, et rendrait cette dernière opération peu probante.

C'est pourquoi nous avons porté dans le tableau VI.9 les valeurs des vecteurs d'onde correspondant aux maxima des pics mesurés sur les spectres, et non pas les positions de Bragg déterminées à l'aide du programme d'ajustement. Comme la position de Bragg ne correspond pas exactement au maximum du pic [18], nous avons également déterminé les positions des maxima des pics sur les spectres correspondant aux plus faibles taux de recouvrement en méthane, afin de pouvoir les comparer à celles déterminées à des taux de recouvrement en méthane pour lesquels l'ajustement avec le profil théorique n'a pas été possible.

A partir de 0,5 couche de méthane adsorbé, il semble que la position des pics (10) et (11) de la structure proche de la phase comprimée de  $\text{CCl}_4$  2D pur ne change plus lorsque l'on augmente le taux de recouvrement en  $\text{CH}_4$ . On note par ailleurs que même lorsqu'une monocouche complète de méthane est adsorbée, il reste apparemment une fraction importante de la surface recouverte par du  $\text{CCl}_4$  2D, si on s'en réfère à l'intensité des pics (10) et (11) de cette structure.

Il faut toutefois noter les positions de pics correspondant à la structure de  $\text{CCl}_4$  3D sont très proches de celles des pics (10) et (11) du film 2D. Il est difficile de faire la part entre les contributions respectives de ces deux structures sur les profils observés et donc de déterminer avec précision les paramètres des pics représentatifs du solide 2D.

#### *- Evolution des spectres de diffraction en fonction de la température*

La figure VI.16 représente les spectres obtenus après adsorption de 0,5 couche de méthane sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de  $\text{CCl}_4$  à 45, 77 et 100 K.

Les maxima mesurés directement sur les spectres, ainsi que les positions de Bragg déterminées par ajustement avec le profil théorique sont portées dans le tableau VI.10.

Les pics (10) et (11) de la structure proche de celle du solide  $\text{CCl}_4$  2D comprimé ne changent pratiquement pas de forme ni de position en fonction de la température.

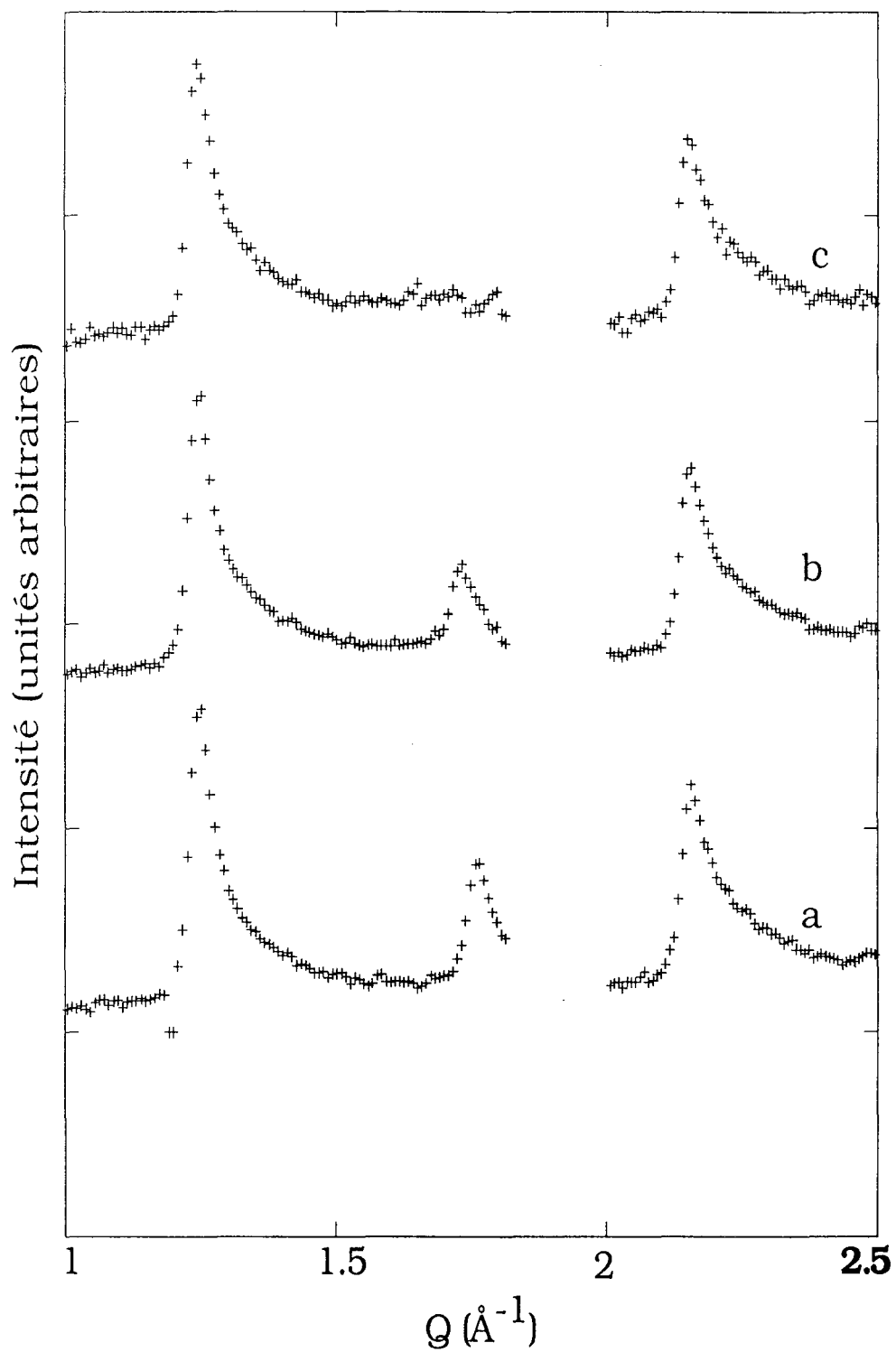
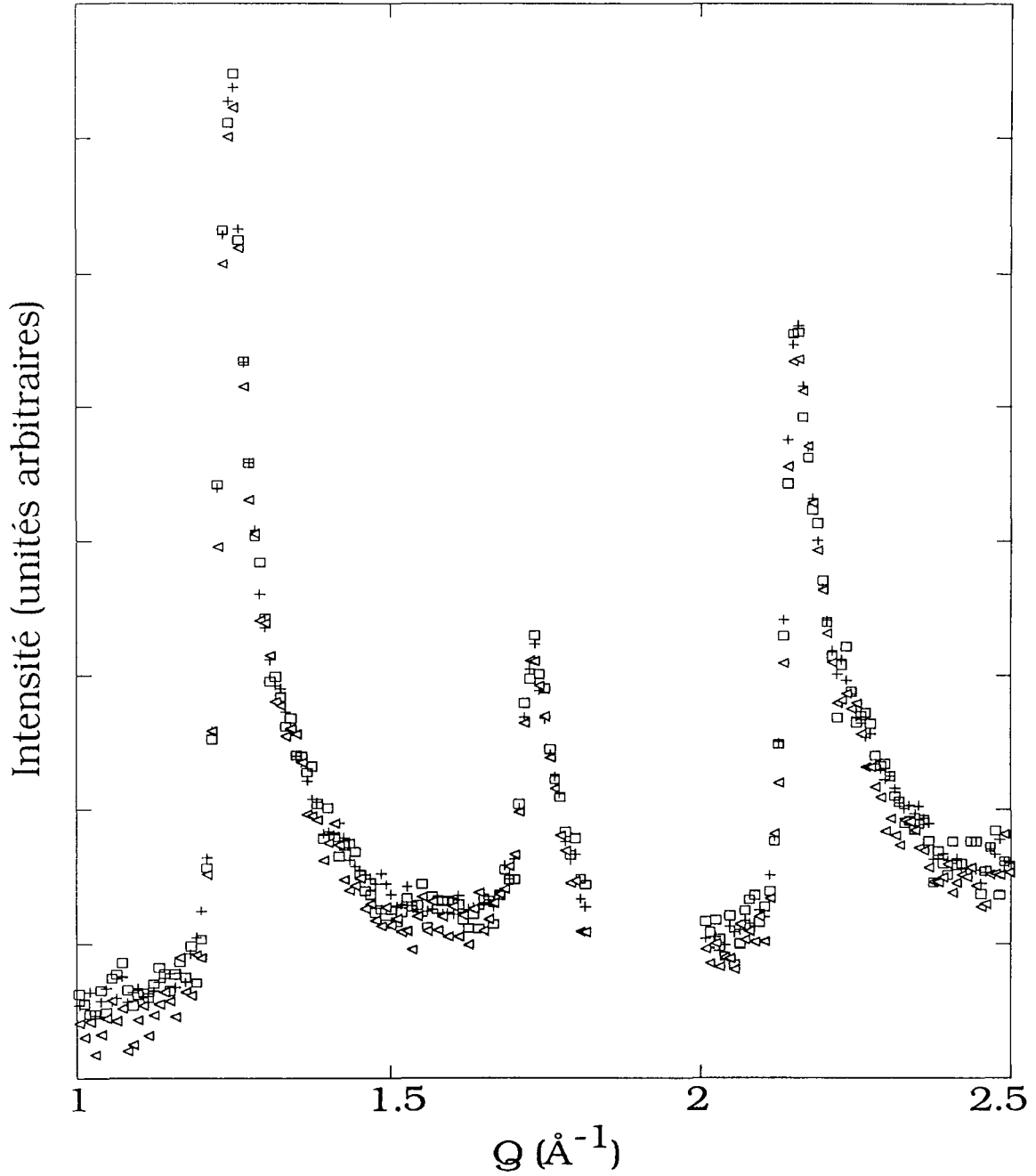


Figure VI.16 : Spectres de diffraction d'une demi-couche de méthane adsorbée sur graphite pré-recouvert d'une monocouche de  $\text{CCl}_4$ . Evolution avec la température  
a : 45 K ; b : 77 K ; c : 100 K



**Figure VL17 : Spectres de diffraction d'une demi-couche de méthane pré-recouvert d'une couche de  $\text{CCl}_4$  à 77 K. Reproductibilité des spectres en fonction des conditions d'étude**

- + : spectre obtenu directement à 77 K
- : spectre obtenu après refroidissement à 45 K
- ◄ : spectre obtenue après recuit à 100 K

Par contre le pic qui apparait lors de l'adsorption de méthane est très sensible à la température. A 45 K, sa position est fortement déplacée vers les grands angles par rapport à celle occupée à 77 K. Ce déplacement ( $\Delta q = 0,033 \text{ \AA}^{-1}$ ) est plus important que celui observé à 77 K lorsque le taux de recouvrement en méthane varie entre 0,15 et une monocouche ( $\Delta q = 0,026 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ce pic disparaît complètement sur le spectre mesuré à 100 K.

Température (K)	CCl <sub>4</sub>				CH <sub>4</sub>	
	q <sup>10</sup> <sub>calculé</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q <sup>10</sup> <sub>maximum</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q <sup>11</sup> <sub>calculé</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q <sup>11</sup> <sub>maximum</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q <sup>10</sup> <sub>calculé</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q <sup>11</sup> <sub>maximum</sub> ( $\text{\AA}^{-1}$ )
45	1,238	1,249	2,151	2,157	1,749	1,764
77	1,236	1,249	2,145	2,157	1,716	1,732
100	1,235	1,241	2,144	2,149		

**Tableau VI.10**

**Evolution des positions de diffraction avec la température**

D'autre part, sur la figure VI.17, nous avons porté les spectres obtenus avec 0,5 monocouche de CH<sub>4</sub> adsorbé sur CCl<sub>4</sub> à 77 K et correspondant aux points 3,5 et 7 sur la figure VI.13. La bonne reproductibilité du spectre obtenu soit directement, soit après refroidissement ou réchauffement de l'échantillon est ainsi mise en évidence.

**6.4 DISCUSSION - CONCLUSION**

Le premier point qui paraît acquis au terme de l'étude structurale est la confirmation du déplacement de CCl<sub>4</sub> par le méthane. En effet, pour des taux de recouvrement supérieurs ou égaux à 0,5 couche de méthane, la présence de CCl<sub>4</sub> 3D est clairement mise en évidence sur les spectres, ainsi qu'une diminution de la quantité de CCl<sub>4</sub> 2D correspondant au film initialement déposé. Il faut toutefois noter que même après adsorption d'une monocouche de CH<sub>4</sub>, il subsiste du CCl<sub>4</sub> 2D sur la surface de graphite. Le déplacement du film pré-déposé est donc partiel, comme le laissait prévoir l'étude thermodynamique.

Nous notons que l'apparition du CCl<sub>4</sub> 3D n'est nettement visible qu'à partir d'un taux de recouvrement en méthane de 0,5 couche. Il est possible que les cristallites de CCl<sub>4</sub>



3D formées à des taux de recouvrement plus faibles soient trop petites pour donner lieu à des pics de diffraction perceptibles sur les profils que nous avons mesurés. Par contre le mécanisme de déplacement du film envisagé après la caractérisation thermodynamique ne correspond pas à ce que l'on observe par diffraction de neutrons. En effet, ce mécanisme supposait que pendant le déplacement une seule phase 2D était présente sur la surface de graphite et que sa composition variait en fonction du taux de recouvrement en méthane. Or l'évolution de la forme des spectres mesurés à 77 K indique plutôt que deux structures coexistent. L'une est proche de celle du film de  $\text{CCl}_4$  déposé initialement. L'autre se manifeste par un pic qui apparaît pour un taux de recouvrement en méthane de 0,3 couche. L'intensité de ce pic augmente avec la quantité de méthane adsorbé. Sa position est proche de celle de la structure du méthane 2D pur.

L'évolution en fonction de la température des spectres obtenus pour un taux de recouvrement en méthane de 0,5 couche confirme la présence simultanée de ces deux phases : la structure proche de celle de  $\text{CCl}_4$  évolue peu dans ce domaine de températures. Ce comportement est similaire de celui observé lors de l'étude du film pur. Au contraire, le pic observé à 77 K et corrélé à la présence de  $\text{CH}_4$  disparaît à 100 K. A 45 K il est très fortement déplacé, traduisant une compression importante de la structure correspondante. Il y a donc bien deux phases 2D coexistant sur la surface de l'échantillon tant à 77 qu'à 45 K, et l'une est beaucoup plus sensible que l'autre à l'effet de la température. D'autre part la très bonne reproductibilité des spectres enregistrés à 77 K avant et après recuit à 100 K (figure VI.17) montre qu'au moins un équilibre apparent d'organisation de la couche mixte est atteint. Il semble donc bien que la coexistence des deux phases sur la surface ne doive pas être imputée à un problème de cinétique d'adsorption. Ce résultat inattendu présente tout de même une différence avec ceux obtenus pour les systèmes  $\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}$  [5-6] et  $\text{Kr-CCl}_4$  [chapitre V] pour lesquels le processus de déplacement des films pré-adsorbés s'effectue selon une transition du premier ordre. En effet, les spectres de la figure VI.15 montrent que la structure proche de celle du méthane pur subit une compression. Cette compression traduit probablement le changement de pression dans la marche de déplacement de l'isotherme d'adsorption.

Soit à examiner la possibilité d'une solution 2D d'un adsorbat dans l'autre. La structure du film de  $\text{CCl}_4$  pré-déposé conserve les caractéristiques d'un film de  $\text{CCl}_4$  pur même après introduction de  $\text{CH}_4$ . En effet les paramètres de cette structure sous sa forme la plus comprimée obtenue par adsorption de méthane sont ceux de la phase 2D la plus dense du film pur de  $\text{CCl}_4$ . D'autre part l'étude effectuée pour un taux de recouvrement de  $\text{CH}_4$  de 0,5 couche montre que les paramètres de cette structure évoluent peu en fonction de la température (77 à 45 K), comme cela avait déjà été observé lors de l'étude structurale du

film pur (chapitre IV, paragraphe 4.4.2). Ces résultats indiquent la présence, sur la surface de graphite, d'un film pur ou pratiquement pur de  $\text{CCl}_4$  lors du déplacement.

La compression de la structure proche de celle de  $\text{CH}_4$  2D pur lorsque la quantité adsorbée de ce gaz croit peut être le résultat de deux processus : ou bien c'est la densité d'un film pur de méthane qui augmente, ou bien il s'agit d'un changement de composition du film par éjection de  $\text{CCl}_4$ .

Le paramètre de cette phase est celui d'une structure commensurable  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  lorsque le taux de recouvrement en  $\text{CH}_4$  est 0,3 ; puis le solide devient incommensurable comprimé. A la température d'enregistrement du spectre du film mixte, la structure commensurable du film pur n'est pas observée : les seules phases solides observées sont incommensurable dilatée entre 0,8 et 0,88 couche adsorbée et incommensurable comprimée pour des taux de recouvrement supérieurs à 0,88 [15-17]. Dans les conditions de formation de la couche mixte, il était prévisible que  $\text{CH}_4$  soit adsorbé sous une forme comprimée, comme le film pur au voisinage de la monocouche. La structure commensurable, bien que spécifique au film mixte, ne nous renseigne pas de façon sûre quant à une éventuelle dissolution de  $\text{CCl}_4$  dans  $\text{CH}_4$  : il peut s'agir d'une stabilisation de la phase commensurable par dissolution d'une faible proportion de molécules de  $\text{CCl}_4$  dans un film de méthane qui serait incommensurable comprimé s'il était pur. Il peut s'agir aussi d'une compression de la phase incommensurable dilatée de méthane pur provoquée par le film de  $\text{CCl}_4$  coexistant sur la surface.

On peut noter par ailleurs que même si une solution 2D  $\text{CH}_4$ - $\text{CCl}_4$  existe, elle doit être à faible teneur en  $\text{CCl}_4$ . En effet, dans ce cas la compression observée correspondrait à l'appauvrissement en  $\text{CCl}_4$  de cette solution au cours de la transition de déplacement. Cette compression est relativement peu importante, elle est inférieure à celle observée pour un taux de recouvrement en méthane fixé à 0,5 couche lorsqu'on passe de 77 à 45 K.

En conclusion, la caractérisation structurale conduit à penser qu'il y a un déplacement partiel de  $\text{CCl}_4$  par adsorption de méthane. Au cours de ce déplacement, deux phases 2D coexistent sur la surface, qui semblent bien être des phases pures de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_4$ . Il n'y a en effet aucun indice significatif de miscibilité de ces adsorbats l'un dans l'autre. Ce schéma d'organisation de la couche mixte est très voisin de celui attendu pour une transition de déplacement du premier ordre.

La seule différence, c'est le changement de densité de la phase "méthane 2D" pendant le déplacement de  $\text{CCl}_4$ .

On pourrait penser que cette évolution de la densité du méthane au cours du déplacement, qui se traduit par une première marche inclinée de l'isotherme d'adsorption de méthane sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$ , est le résultat d'un effet cinétique. En effet, une transition de déplacement du premier ordre suppose que les deux phases en présence gardent une densité constante au cours du déplacement. Mais on peut imaginer que toutes les plages constituant la surface de graphite n'aient pas exactement, le même taux de recouvrement en méthane. Le déplacement pourrait alors avoir commencé sur certaines d'entre elles tandis que sur d'autres, le film n'aurait pas atteint son taux de compression maximal. Cette interprétation nous paraît cependant peu vraisemblable. En effet, les recuits effectués tant lors de la caractérisation structurale indiquent que l'équilibre est atteint lorsqu'on étudie le film mixte à 77 K.

Nous n'avons pas d'autre schéma d'organisation de la couche mixte à proposer qui concilierait déplacement continu et résultats expérimentaux. Une étude structurale plus approfondie, qui permettrait de déterminer la part de  $\text{CCl}_4$  3D dans les spectres de diffraction, et de préciser l'évolution des profils de  $\text{CCl}_4$  2D en fonction du taux de recouvrement en méthane, apporterait peut être une solution à ce problème.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Bockel, J. P. Coulomb and N. Dupont-Pavlovsky  
Surf. Sci 116 (1982), 369
- [2] A. Thomy et X. Duval  
J. Chim. Phys. 67 (1970), 1101
- [3] M. Bouchdoug, J. Menaucourt et A. Thomy  
J. Phys. 47 (1986), 1797
- [4] A. Razafitinamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky and A. Thomy  
J. Phys. 51 (1990), 91
- [5] A. Razafitianamaharavo  
Thèse Nancy I (1989)
- [6] A. Razafitianamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky, P. Convert, J.P. Coulomb and  
B. Croset  
J. Phys. 51 (1990), 1961
- [7] S. Rakotozafy  
D.E.A. Nancy I (1990)
- [8] J. Menaucourt et C. Bockel  
J. Phys. 51 (1990), 1987
- [9] J. Menaucourt  
Thèse Nancy I (1977)
- [10] B. Mutaftschiev  
Phys. Rev. B 40, (1989), 779
- [11] C. Marti, A. Thomy, B. Croset et C. de Beauvais  
Colloque Matière Condensée S.F.P., Toulouse (1988)



## RESUME ET CONCLUSION

La première étape de ce travail, consacré à l'étude des couches mixtes Kr- $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_4$ - $\text{CCl}_4$  sur graphite, a été la caractérisation du film pur de  $\text{CCl}_4$  adsorbé sur ce même substrat, présentée dans les chapitres III et IV.

Le tracé d'un réseau d'isothermes de  $\text{CCl}_4$  sur graphite entre 215 et 260 K nous a permis de confirmer la température d'apparition de la deuxième couche adsorbée mise en évidence par Stephens et Huth [1] d'après leur étude structurale. Nous avons pu d'autre part compléter le diagramme de phases proposé par ces auteurs en déterminant les températures critiques de condensation des deux premières couches adsorbées. Par contre, la forme des isothermes laissait prévoir une transition liquide-solide 2D continue, se produisant dans le palier entre marches, alors que le diagramme de phases proposé par Stephens et col. [1] impliquait deux transitions successives du premier ordre, gaz-liquide 2D et liquide-solide 2D dans la première couche.

Afin d'éclaircir ce point de divergence entre les deux études, nous avons entrepris une caractérisation structurale de ce film par diffraction de rayons X. La principale originalité de cette caractérisation par rapport au travail antérieur [1], est l'élargissement du domaine angulaire de mesure des spectres de diffraction. Nous avons pu ainsi observer simultanément les pics de Bragg de deux raies ((10) et (11)) correspondant à la même structure hexagonale de  $\text{CCl}_4$ . L'étude de l'évolution de ces deux pics en fonction de la température montre sans ambiguïté que la fusion de la première couche de  $\text{CCl}_4$  adsorbé sur graphite est continue.

D'autre part, notre caractérisation structurale a été développée afin de préparer l'étude des films mixtes Kr- $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_4$ - $\text{CCl}_4$  :

- nous avons enregistré les spectres de diffraction par une monocouche de  $\text{CCl}_4$  adsorbée à 78 K, température voisine de celle de l'étude des films mixtes.

- nous avons également caractérisé les structures 3D de  $\text{CCl}_4$ . Nous avons retrouvé ainsi les structures II et Ib précédemment décrites [2-5]. Nous avons observé un abaissement de la température de transition II-Ib en présence de papyex.

Le chapitre V est consacré à l'étude de l'adsorption de krypton sur graphite pré-recouvert d'une monocouche ou d'une fraction de monocouche de tétrachlorure de carbone. La comparaison des propriétés thermodynamiques et structurales du krypton et du tétrachlorure de carbone adsorbés purs ou associés sur la surface du graphite conduit aux conclusions suivantes :

- l'adsorption de krypton provoque le déplacement partiel du tétrachlorure de carbone pré-déposé selon un processus faisant intervenir une transition de phase du premier ordre, avec formation de cristallites de  $\text{CCl}_4$  3D. Au cours du déplacement, le krypton adsorbé est incommensurable avec le substrat. Il n'y a pas de stabilisation de la phase commensurable du krypton comme cela avait été observé et interprété en termes de miscibilité pour d'autres systèmes ( $\text{Kr-Xe}$  et  $\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}$ ) [6-8].

- il n'y a pas d'indication claire en faveur de la formation d'une solution 2D et s'il y a miscibilité, elle est faible.

L'interprétation de nos résultats ne peut omettre l'éventualité de phénomènes hors équilibre et ce d'autant plus que la cinétique du déplacement est très lente. Nous pensons que le tétrachlorure de carbone non déplacé par adsorption de krypton reste probablement sur la surface sous forme d'îlots 2D.

L'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur graphite pré-recouvert de  $\text{CCl}_4$  est étudiée au chapitre VI. Ce dernier système présente des similitudes avec le film mixte  $\text{Kr-CCl}_4$ . En particulier le déplacement partiel de  $\text{CCl}_4$  par  $\text{CH}_4$  est également démontré. La caractérisation thermodynamique du film mixte indique que la transition de déplacement n'est pas du premier ordre. Dans ces conditions, on pouvait s'attendre que le film mixte comporte une seule phase dont la composition varierait au cours de la transition de déplacement. Cependant la caractérisation structurale met clairement en évidence la coexistence de deux phases au cours de cette transition ; l'une de ces phases a une structure très voisine de celle de  $\text{CCl}_4$  pur, et l'autre de celle de  $\text{CH}_4$  pur. La seule différence apparente avec une transition du premier ordre réside dans le changement de densité de la phase proche de  $\text{CH}_4$  pur avec le taux de recouvrement de cet adsorbat.

Ces résultats posent le problème du mécanisme de déplacement d'un gaz par l'autre selon un processus continu : même s'il est probable que le changement de densité du méthane au cours du déplacement soit à relier à l'inclinaison de la marche de l'isotherme correspondant à ce déplacement, nous ne pouvons pour le moment proposer de description du processus. C'est le premier exemple de déplacement continu qui ait été étudié d'un point de vue à la fois thermodynamique et structural.

Le tétrachlorure de carbone avait été choisi comme partenaire du krypton et du méthane après l'étude du film  $\text{Kr-C}_6\text{H}_{12}$ , à cause de la forme globulaire de sa molécule. Mais l'existence de phases plastiques du cristal de  $\text{CCl}_4$  3D donne lieu à un diagramme de phase complexe. Cette complexité se répercute à deux dimensions et nous n'avons pu déterminer l'orientation des molécules de  $\text{CCl}_4$  adsorbées. Par contre les paramètres de maille du film monomoléculaire permettent de distinguer très facilement les pics de diffraction des deux composants du film mixte, tant pour le couple  $\text{Kr-CCl}_4$  étudié par



diffraction de rayons X, que pour la couche  $\text{CD}_4\text{-CCl}_4$  étudiée par diffraction de neutrons. Cette séparation des pics a permis une approche plus quantitative que les précédentes, par ajustement d'un profil théorique aux spectres expérimentaux, et la détermination plus précise, au moins dans certains cas, des paramètres des pics de diffraction.

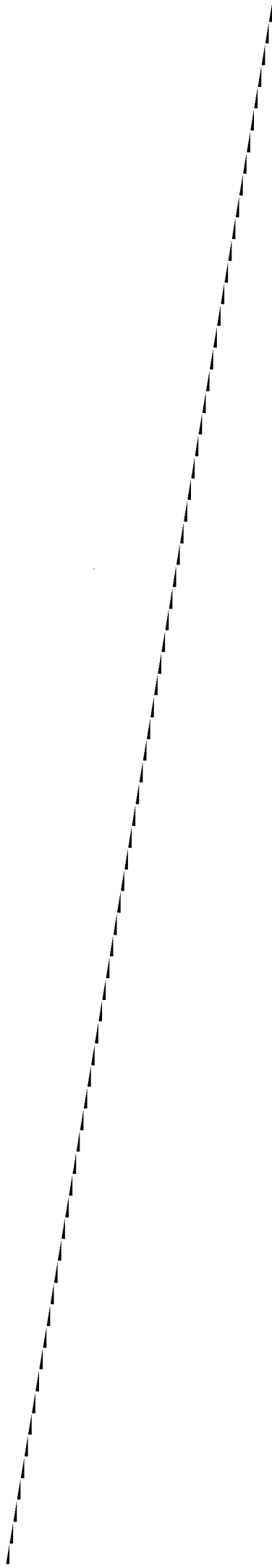
Elle serait encore améliorée si l'on pouvait séparer les contributions 2D et 3D de  $\text{CCl}_4$  aux profils de diffraction. Dans ce but il serait souhaitable d'utiliser d'une part un autre substrat que le papyex, afin de s'affranchir de la condensation 3D parasite et d'autre part d'effectuer les mesures de diffraction dans des conditions expérimentales permettant une meilleure résolution.

Les deux films mixtes que nous avons étudiés présentent à la fois des similitudes et des spécificités par rapport aux autres systèmes de même type précédemment considérés [8-11]. On observe également un déplacement au moins partiel du film pré-déposé par l'adsorbat le moins condensable. Par contre la miscibilité avec le krypton ou le méthane dans la couche adsorbée paraît très faible sinon inexistante.



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P. W. Stephens and M.F. Huth  
Phys. Rev. B32, (1985), 1661
  
- [2] R. Rudman and B. Post  
Science 154, (1966), 1009
  
- [3] B. Post  
Acta Cryst 12, (1959), 349
  
- [4] L. Silver and R. Rudman  
J. Phys. Chem. 74, (1970), 3314
  
- [5] J.P. Badiali, J. Bruneaux-Pouille et A. Defrain  
J. Chim. Phys. 73, (1976), 113
  
- [6] J. Regnier, C. Bockel and N. Dupont-Pavlovsky  
Surf. Sci. Lett. , 112 (1981), L 770
  
- [7] P.W. Stephens, A.I. Goldman, P.A. Heiney and P.A. Bancel  
Phys. Rev. B33, (1986), 655
  
- [8] A. Razafitianamaharavo, P. Convert, J.P. Coulomb, B. Croset and  
N. Dupont-Pavlovsky  
J. Phys. 51, (1990), 1961
  
- [9] A. Razafitianamaharavo, N. Dupont-Pavlovsky and A. Thomy  
J. Phys. 51, (1990), 91
  
- [10] M. Bouchdoug, J. Menaucourt et A. Thomy  
J. Phys. 47 (1986), 1797
  
- [11] J. Menaucourt et C. Bockel  
J. Phys. 51 (1990), 1987



# UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : *ABDELMOULA Mustapha*

NATURE DE LA THESE : *Doctorat de l'Université de Nancy I*

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 21 MAI 1991 n° 207

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



La caractérisation thermodynamique et structurale du film de tétrachlorure de carbone sur les plans de base du graphite a été mesurée par volumétrie d'adsorption entre 205 et 260 K et par diffraction de rayons X entre 45 et 240 K. Elle a permis de proposer un diagramme de phases avec apparition de la deuxième couche adsorbée à 217 K et fusion continue du film en première couche. Les températures critiques de condensation des première et deuxième couches sont respectivement 233 K et 239 K.

L'étude thermodynamique et structurale (par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons) des couches mixtes krypton-tétrachlorure de carbone et méthane-tétrachlorure de carbone met en évidence le déplacement partiel du film pré-déposé par l'adsorbat le moins condensable. La miscibilité du tétrachlorure de carbone avec le krypton ou le méthane dans la couche adsorbée est très faible sinon inexistante.

**Mots clés :**

Surface - physisorption - transitions de phases bidimensionnelles - fusion - volumétrie - diffraction de rayons X - diffraction de neutrons - films mixtes - graphite - tétrachlorure de carbone - krypton - méthane.