



HAL
open science

Contribution à l'étude structurale et spectroscopique du tétrachlorocadmiate de diéthylène triammonium et mise en évidence d'une transition de phase

Fouad Jebari

► **To cite this version:**

Fouad Jebari. Contribution à l'étude structurale et spectroscopique du tétrachlorocadmiate de diéthylène triammonium et mise en évidence d'une transition de phase. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ055S . tel-01776809

HAL Id: tel-01776809

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776809v1>

Submitted on 24 Apr 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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UB 8/1643

Laboratoire
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
 Centre Lorrain d'Optique et électronique des Solides
 UNIVERSITÉ DE METZ et SUPÉLEC

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
 (Option : Physique du Solide)

par

Fouad JEBARI

| | |
|--------------------------------------|------------|
| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
| N° inv. | 1994/1655 |
| Gote | S/M3 94/55 |
| Loc | Magasin |

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE STRUCTURALE ET
 SPECTROSCOPIQUE DU TETRACHLOROCADMIATE DE
 DIÉTHYLÈNE TRIAMMONIUM ET MISE EN ÉVIDENCE
 D'UNE TRANSITION DE PHASE.**

soutenue le 24 juin 1994 devant la commission d'examen

J. MANGIN
C. SCHWAB
R. LÉVY
J.J. HEIZMANN
P. BECKER
C. CARABATOS-NÉDELEC

Directeur de Recherche au CNRS de Nancy, rapporteur
Directeur de Recherche au CNRS de Strasbourg, rapporteur
Directeur de Recherche au CNRS de Strasbourg, examinateur
Professeur à l'Université de Metz, examinateur (président)
Maître de Conférences à l'Université de Metz, directeur de thèse
Professeur à l'Université de Metz, directeur de thèse

A la mémoire de mes grands parents Fatima et Ahmed

A ma mère Fatima et mon père Mohammed

A ma fille Fatima et

Remerciements

Ce mémoire de thèse est pour moi l'occasion tant souhaitée et attendue, pour remercier et témoigner ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui, par leur générosité humaine, à un moment donné de ma vie m'ont aidé, instruit et guidé dans mes premiers pas.

En tout premier lieu un grand Merci à Madame F. Giroux, Assistante Sociale de l'Université de Metz, sans l'aide de laquelle je n'aurais pu mener à bien mon travail par manque de moyens matériels. A travers elle je remercie tous ceux qui m'ont apporté leur soutien durant ces années.

Merci à mes directeurs de thèse, Monsieur Constantin Carabatos-Nédelec, Professeur à l'Université de Metz et fondateur du C.L.O.E.S, et Monsieur Paul Becker, Maître de Conférences à l'Université de Metz, de m'avoir accueilli dans leur équipe, de m'avoir entouré de leur patience et de leur confiance, de l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder, de l'apport scientifique qu'ils m'ont prodigué. Ils ont surtout été tout au long de ce travail et resteront une source de réflexion par leur ouverture sur un monde pluraliste, par leur générosité humaine, leur probité intellectuelle et leur intégrité à l'égard de l'éthique scientifique.

Je tiens à remercier vivement Mrs J. Mangin et C. Schwab, Directeurs de Recherche au C.N.R.S., de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en avoir accepté, malgré leurs occupations, la tâche ingrate de rapporteur.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr R. Lévy, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a fait l'immense honneur en acceptant de faire partie du jury de cette thèse et d'examiner ce travail malgré ses occupations.

Ma vive gratitude s'adresse également à Monsieur J. J. Heizmann, Professeur à l'Université de Metz, qui a bien voulu examiner mon travail et présider le jury de ma thèse.

Enfin, je remercie mes camarades du Laboratoire, en particulier Monsieur Majid Kemiche, pour l'aide qu'ils m'ont apporté pendant la réalisation de ce travail.

Merci aussi à Axum, Peakfit, Pctools, Origin, Word, Hg etc. malgré le fil qu'ils m'ont souvent donné à retordre ... !

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

i

CHAPITRE I

STRUCTURE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU COMPOSE CHLOROCADMIATE DE DIETHYLENETRIAMMONIUM (NH₃CH₂CH₂)₂NH₂ClCdCl₄.

| | |
|---|----|
| <u>INTRODUCTION</u> | 2 |
| <u>A- DONNEES STUCTURALES</u> | 2 |
| <u>B- ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</u> | 7 |
| B.1- Elaboration de monocristaux et mise en forme des échantillons. | 7 |
| <i>B.1.a- Préparation des monocristaux.</i> | 7 |
| <i>B.1.b- Mise en forme des échantillons.</i> | 8 |
| B.2- Caractérisations physico-chimiques. | 9 |
| <i>B.2.a- Etude de diffraction de Rayons X.</i> | 9 |
| <i>B.2.b- Etude spectrale Raman sous et sans champ électrique.</i> | 12 |
| <i>B.2.c- Etude thermique par thermogravimétrie et analyse calorimétrique différentielle.</i> | 14 |
| <i>B.2.c.1- Processus de décomposition du composé.</i> | 14 |
| <i>B.2.c.2- Mesures calorimétrique(DSC).</i> | 16 |
| <i>B.2.c.3- Caractéristique de la liaison type-hydrogène et stabilité structurale.</i> | 16 |
| <u>C-DISCUSSION PHYSICO-CHIMIQUES DE LA STRUCTURE</u> | 17 |
| C.1- Réseau "bidimensionnel" de feuillets d'octaèdres CdCl ₆ . | 18 |
| C.2- Chaînes organiques NH ₃ -(CH ₂) ₂ -NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH ₃ . | 19 |
| C.3- Schéma des liaisons type-hydrogène et Modèle thermique de transition de phase. | 20 |

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPOSE CHLOROCADMIATE (denH₃)CdCl₅ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

| | |
|--|----|
| <u>INTRODUCTION</u> | 24 |
| <u>A- SPECTROSCOPIE DE LA DIFFUSION RAMAN.</u> | 25 |
| A.1- Principe de la diffusion Raman dans les cristaux. | 25 |
| A.2- Conditions expérimentales utilisées. | 27 |

| | |
|---|-----------|
| <u>B- TENEURS RAMAN, DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATIONS ET REGLES DE SELECTION.</u> | 28 |
| B.1- Tenseurs Raman. | 28 |
| B.2- Dénombrement des modes de vibrations et règles de sélection. | 29 |
| <u>C- RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SPECTROSCOPIE RAMAN.</u> | 32 |
| C.1- Observation des spectres Raman polarisés à température ambiante (300K) et à basse température (100K). | 32 |
| C.2- Evolution en fonction de la température des spectres Raman. | 35 |
| C.3- Tentative d'attribution de certains modes de basse fréquence ($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$). | 39 |
| C.4- Diffusion quasi-élastique. | 41 |
| <u>D- MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION DE PHASE DANS $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.</u> | 44 |
| D.1- Par étude du comportement en température des raies phononiques. | 44 |
| <i>D.1.1- Ajustement des spectres expérimentaux.</i> | 44 |
| <i>D.1.2- Dépendance en température des paramètres spectraux ν_p et Γ_p.</i> | 46 |
| <i>a)- Cas des raies phononiques de basse fréquence ($\nu_p < 250 \text{ cm}^{-1}$).</i> | 46 |
| <i>b)- Etude particulière de la raie à 353 cm^{-1}.</i> | 49 |
| D.2- Analyse du profil des spectres quasi-élastiques. | 49 |
| <i>D.2.1- Diffusion élastique de la raie Rayleigh.</i> | 51 |
| <i>D.2.2- Diffusion quasi-élastique.</i> | 54 |
| <i>a)- Intensité intégrée.</i> | 54 |
| <i>b)- Paramètre Γ_R.</i> | 54 |

CHAPITRE III

ASPECTS DYNAMIQUES DE LA TRANSITION DE PHASE À $T_C \cong 168\text{K}$.

| | |
|--|-----------|
| <u>INTRODUCTION</u> | 59 |
| <u>A- RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA ZONE SPECTRALE (250-500 cm^{-1}) ET DISCUSSION</u> | 60 |
| <u>B- INTERPRETATION DE L'EVOLUTION DES PARAMETRES SPECTRAUX DE $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ AVEC LA TEMPÉRATURE</u> | 68 |
| B.1- Dépendance en température de la fréquence. | 68 |
| <i>B.1.1- Modèle de l'oscillateur harmonique.</i> | 69 |
| <i>B.1.2- Comparaison avec les données expérimentales et Discussion.</i> | 70 |
| B.2- Dépendance en température de l'amortissement. | 71 |
| <i>B.2.1- Modèle Brownien des fluctuations corrélées.</i> | 71 |
| <i>B.2.2- Caractéristiques du modèle et Discussion.</i> | 74 |
| <i>a)- Application au mode de torsion.</i> | 75 |
| <i>b)- Effets dynamiques sur le mode de déformation à 335 cm^{-1}.</i> | 77 |
| <i>c)- Discussion des résultats.</i> | 77 |

| | |
|---|------------|
| B.3- Evolution en température de l'intensité de diffusion Raman. | 78 |
| <i>B.3.1- Généralités.</i> | 79 |
| <i>B.3.2- Définition du modèle d'IZING des fluctuations corrélées.</i> | 80 |
| <i>B.3.3- Résultats du modèle d'ISING.</i> | 80 |
| <i>B.3.4- Résultats en phase ORT.</i> | 86 |
| <i>Cas du mode de torsion du groupement ammonium .</i> | 86 |
| <i>Cas du mode de déformation à 335 cm⁻¹.</i> | 87 |
| <i>B.3.5- Résultats en phase BT.</i> | 87 |
| <i>B.3.6- Justification du modèle utilisé.</i> | 89 |
| <i>B.3.7- Exploitation des résultats et Discussion.</i> | 89 |
| B.4- Evolution en température de l'amortissement avec le modèle anharmonique. | 92 |
| <u>RESUME DU PARAGRAPHE B.</u> | 94 |
| | |
| <u>C- DISCUSSION DES RESULTATS DE MODES BASSES FREQUENCES($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$)</u> | 95 |
| | |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | 99 |
| | |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 101 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement rapide, durant ces trois dernières décennies, de nouveaux matériaux halogénures métalliques de chaînes organiques du type AMX_4 (où A = dialkylammonium, mono-alkyldiammonium, halogéno-dialkyl-triammonium, etc., $M = Mn^{2+}$, Cd^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} ou Cu^{2+} ; $X = Cl^-$ ou Br^-)^[2], a suscité un intérêt considérable des physiciens et des chimistes dans la compréhension fondamentale des liens entre la symétrie cristalline, l'instabilité vibrationnelle, la stéréochimie des chaînes organiques et les transitions de phase.

Ces composées présentent tous une structure cristalline sous forme de feuillets d'octaèdres MX_6 , séparés par les cations organiques; des liaisons type-hydrogène peuvent s'établir entre les groupes ammoniums et les atomes d'halogènes.

En raison de leurs particularités structurales à caractère " bidimensionnel", ces systèmes sont recherchés car ils peuvent présenter d'intéressantes propriétés de dimensionnalité. En effet, les sites occupés par les cations métalliques peuvent être aussi bien des ions diamagnétiques Cd^{2+} ou Hg^{2+} que des ions paramagnétiques Mn^{2+} , Fe^{2+} ou Cu^{2+} . La possibilité de moduler la distance entre les feuillets, en ajustant la longueur des chaînes, conduit à des matériaux idéaux pour l'étude des effets de dimensionnalité dans les transitions de phase induites sous champ magnétique^[2].

L'autre intérêt très attractif de ces systèmes est de posséder des transitions liées aux comportements dynamiques des chaînes organiques, susceptibles de se coupler avec les déformations de la matrice halogénée^[10].

Les composés de formule générale $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ et $NH_3(CH_2)_nNH_3MX_4$, ont été les plus étudiés expérimentalement ainsi que rapporté par R. MOKHLISSE^[10] (diffraction de rayons X ou de neutrons, mesures optiques de biréfringence, mesures calorimétriques, diélectriques, spectroscopie RMN ou RQN, spectroscopie Raman ou infrarouge et diffusion inélastique des neutrons). Toutes ces études ont donné lieu à des approches théoriques, basés sur la théorie des groupes et la théorie de LANDAU, expliquant les mécanismes des transitions de phase de ces composés.

Notre travail contribue à l'étude du composé chlorocadmiate de diéthylène triammonium : $(NH_3 CH_2 CH_2)_2NH_2 Cl CdCl_4$, en abrégé $(denH_3)CdCl_5$.

La principale étude que nous avons trouvée concernant ce composé est celle de T. MANFREDINI et al.^[3], elle concerne la détermination de structure du composé, ainsi que des mesures de constantes diélectriques et de conductivité électrique à haute température (de la température ambiante à 140°C). Leurs mesures électriques^[3] ont montré que le matériau est un isolant.

Nous nous sommes intéressés, quant à nous, aux propriétés thermodynamiques et optiques par spectroscopie de diffusion Raman.

Nos résultats de diffusion Raman, obtenus pour des températures variant de 10K à 428K, révèlent que le cristal subit une transition de phase à "basse température" ($T_C \cong 168K$).

La bonne connaissance du matériau du point de vue structural, est une étape indispensable pour caractériser sa dynamique vibrationnelle, aussi bien à "basse fréquence" que dans la partie des "très basses fréquences" qui constitue le siège d'un éventuel mode du type relaxation.

Notre mémoire comporte trois chapitres:

- Dans le Chapitre I notre première étude vise, en premier lieu, à vérifier la structure et d'étudier ses propriétés physico-chimiques. Notamment, nous discutons les résultats de nos mesures de diffraction de RX, de diffusion Raman sous champ électrique et de mesures calorimétriques. Ces résultats nous ont permis de proposer un modèle thermique de transition de phase exploitable expérimentalement. Ce modèle suppose l'existence d'un désordre dynamique de l'ion organique $(\text{denH}_3)^{3+}$ dont le groupe ammonium $-\text{NH}_3^+$ peut se réorienter dans un double puits de potentiel.

- Le second chapitre est consacré à l'étude expérimentale approfondie de ce composé par spectroscopie Raman. Nous y donnons une interprétation partielle des principaux modes de vibration du réseau. Grâce à des calculs quantitatifs sur les spectres expérimentaux, nous avons pu montrer la dépendance en température des divers paramètres spectraux des principaux modes, ainsi que l'évolution en température de la diffusion quasi élastique. En

particulier, nous avons pu mettre en évidence une transition de phase à "basse température", ainsi que la présence d'une dynamique relaxationnelle.

- Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des mesures de diffusion Raman obtenues au chapitre II. Nous y distinguons d'une part les mouvements des modes de torsion des groupes ammoniums $-\text{NH}_3^+$ et de libration de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$, d'autre part les mouvements internes des cations $(\text{denH}_3)^{3+}$ et les vibrations du réseau.

L'évolution avec la température des paramètres spectraux de la diffusion Raman est décrite à l'aide d'un modèle à la fois phénoménologique et microscopique. Nous montrons ainsi que le modèle utilisé, basé essentiellement sur le mécanisme ordre-désordre, permet d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux; on en déduit, en particulier, la hauteur de la barrière de potentiel, le temps de corrélation d'orientation et les exposants critiques caractérisant l'ordre de la transition.

Enfin, nous discutons l'influence des mouvements des cations organiques et du désordre engendré sur l'élargissement des modes de réseau.

Tout au long du présent mémoire, nous insistons sur l'importance de la liaison type-hydrogène entre les groupements ammoniums $-\text{NH}_3^+$ et leur environnement.

CHAPITRE I

**STRUCTURE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU COMPOSE
CHLOROCADMIATE DE DIETHYLENETRIAMMONIUM
(NH₃CH₂CH₂)₂NH₂ClCdCl₄**

INTRODUCTION

Le composé de chlorocadmate de diéthylènetriammonium, de formule chimique $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{ClCdCl}_4$ [appelé ci-après $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$], a déjà fait l'objet d'études par diffraction de rayons X^[1, 2], la résolution de sa structure a été effectuée par T. MANFREDINI et al.^[3].

Le présent chapitre a un double objectif : de préciser la structure et d'en étudier les propriétés physico-chimiques nécessaires à l'analyse des résultats de spectroscopie Raman.

Nous présentons ce chapitre en trois parties:

- Dans la partie A, nous donnons les principaux renseignements relatifs à la structure tels qu'ils se présentent à l'issue du travail de T. MANFREDINI et al.^[3].

- Dans la partie B, nous explicitons la méthode de synthèse des échantillons et nous donnons aussi nos résultats expérimentaux et leurs analyses: l'étude radiocristallographique par diffraction de rayons X, la mesure de la densité volumique, et spectroscopie Raman sous et sans champ électrique effectuée dans un but d'obtenir des indications complémentaires sur la symétrie de la maille cristalline et d'autre part, les mesures calorimétriques à haute température par thermogravimétrie (TG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC).

- Dans la partie C, nous présentons une discussion détaillée de la structure tenant compte des résultats spécifiques obtenus par nos études expérimentales. La discussion porte essentiellement sur la relation physico-chimique entre les symétries des arrangements des feuillettes d'octaèdres CdCl_6 et la géométrie stéréochimique des chaînes organiques, ainsi que sur les caractéristiques du mode d'intercalation des groupes ammoniums $-\text{NH}_3^+$.

A- DONNEES STRUCTURALES.

Il semble que la première étude relative à la caractérisation cristallographique, à la température ambiante, du composé $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ est dû à D.B.LOSEE et al.^[1] (1974); la structure a été décrite comme orthorhombique avec les paramètres du réseau:

$$a=7.21 \text{ \AA}, \quad b=24.56 \text{ \AA}, \quad c=7.26 \text{ \AA}, \quad \text{et } Z= 4.$$

A partir de clichés de diffraction de rayons X, en considérant l'existence de similitudes structurales probables entre le composé correspondant de chlorocuprate à structure résolue^[4], LOSEE et al.^[1] ont proposé, comme dans $(\text{denH}_3)\text{CuCl}_5$, le groupe d'espace $\text{Pnma}=\text{D}_{2h}^{16}$.

Le travail le plus important de résolution de structure, obtenu aux rayons X sur un monocristal, a été effectuée par T.MANFREDINI et al.^[3] (1988). Le groupe d'espace mentionné est également $\text{Pnma}=\text{D}_{2h}^{16}$ et les paramètres de maille sont: $a=7.2081 \text{ \AA}$, $b=24.6636 \text{ \AA}$, $c=7.2251 \text{ \AA}$, avec $Z=4$; seuls les paramètres b et c sont peu différents de ceux donnés par LOSEE et al.^[1].

Les informations les plus utiles des aspects géométriques de la structure ainsi que celles des caractéristiques des liaisons $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, sont résumées dans les tableaux I/1 et I/2; celles du tableau I/1 sont déduites des données cristallographiques^[3].

La maille élémentaire représentée sur la figure 1-1, contient deux types d'anions, d'une part des ions Cl^- isolés, d'autre part des ions complexes de composition globale $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$. La structure de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ peut être décrite comme l'empilement, suivant l'axe b , de feuillets $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ constitués d'octaèdres CdCl_6 mettant en commun leurs sommets équatoriaux. Cette structure apparaît donc dérivant directement de la structure pérovskite "bidimensionnelle" où, d'un feuillet à l'autre, les octaèdres sont situés les uns au-dessus des autres, tandis que les cations $(\text{denH}_3)^{3+}$ sont situés entre les feuillets comme le montre la Fig.1-2.

La coordinence octaédrique du cadmium est peu déformée et de symétrie approximativement O_h (Fig.1-3): la distance des liaisons axiales $\text{Cd-Cl}_1 = 2.5632 \text{ \AA}$ est légèrement raccourcie par rapport aux deux distances des liaisons basales Cd-Cl_2 , respectivement égales à 2.6181 \AA et 2.6211 \AA ; cette déformation typique par compression axiale est d'environ 2.2%, la déviation des angles Cl-Cd-Cl de l'angle 90° est inférieure à 2° . Les atomes de chlore basaux étant éloignés du plan (010) d'environ $\pm 0.343 \text{ \AA}$ sont donc en moyenne coplanaires.

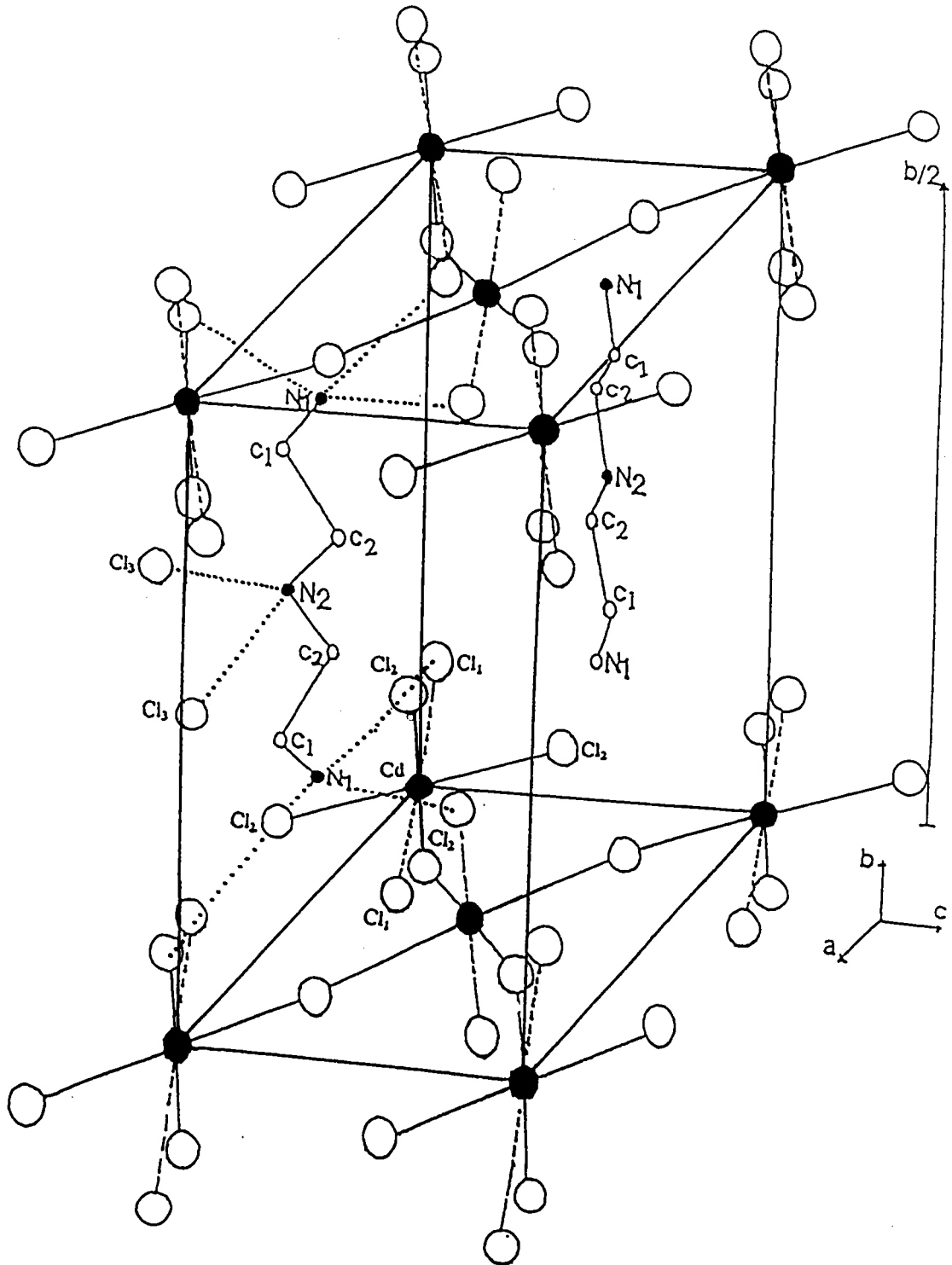


Figure 1-1 : Illustration schématique de la structure de $(denH_3)CdCl_5$ ^[3].
Seulement une demi maille y est rapportée, les liaisons de type hydrogène
sont indiquées sur une seule chaîne.

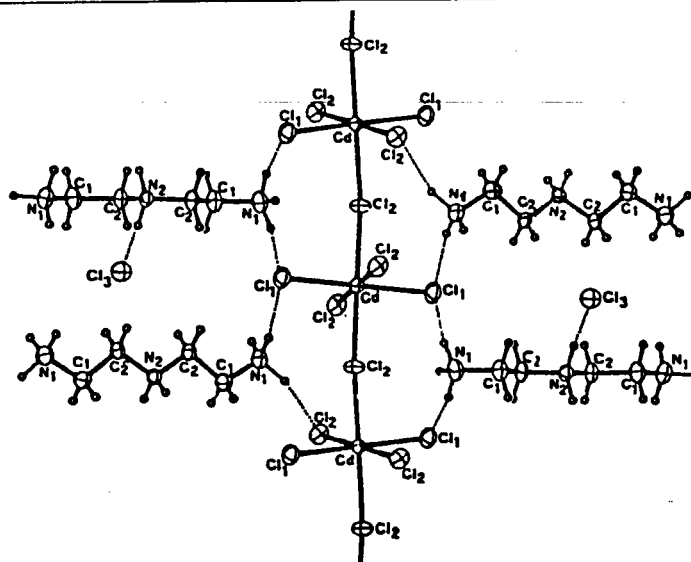


Figure 1-2 : Projection clinographique d'une partie du feuillet et de son environnement dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ d'après T. MANFREDINI et al.^[3].

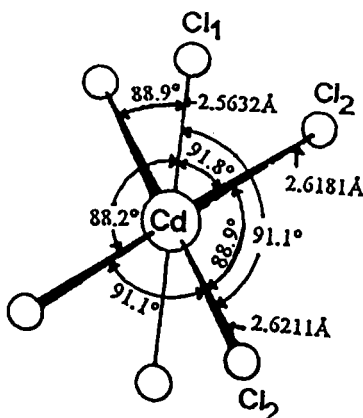


Figure 1-3 : Coordination du Cadmium dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$. Les angles sont donnés en degrés et les distances en Å.

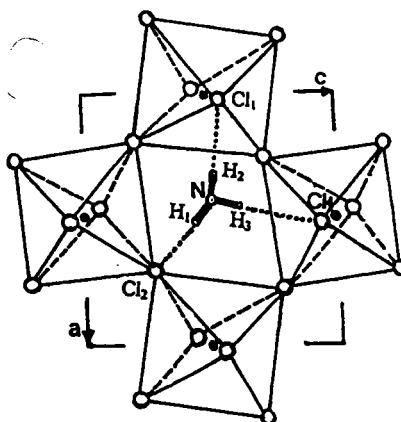


Figure 1-4 : Schéma de la configuration adoptée par le groupement ammonium dans sa cavité; seul le groupe $-\text{NH}_3^+$ au dessus du feuillet a été représenté.

Les cavités entre les octaèdres d'un feuillet (Fig. 1-4) sont occupées par les têtes polaires $-\text{NH}_3^+$, situées en bout des chaînes organiques; $-\text{NH}_3^+$ se présente en configuration dite "monoclinique" dans laquelle deux protons forment des liaisons type-hydrogène avec deux chlores axiaux (Cl_1) et le troisième avec un chlore basal (Cl_2).

Les groupements centraux $-\text{NH}_2^+$ sont également liés par des liaisons type-hydrogène aux ions chlore isolés (Fig. 1-2).

| Liaison | Distance | Liaisons | Angle |
|------------------------------------|----------|-------------------------------------|-------|
| $\text{Cd}-\text{Cl}_1 (\times 2)$ | 2.5632 | $\text{Cl}_1-\text{Cd}-\text{Cl}_1$ | 180.0 |
| $\text{Cd}-\text{Cl}_2 (\times 2)$ | 2.6181 | $\text{Cd}-\text{Cl}_2 (\times 2)$ | 91.1 |
| $\text{Cd}-\text{Cl}_2 (\times 2)$ | 2.6211 | $\text{Cd}-\text{Cl}_2 (\times 2)$ | 91.8 |
| | | | 88.2 |
| $\text{N}_1-\text{C}_1 (\times 2)$ | 1.466 | | 88.9 |
| $\text{C}_1-\text{C}_2 (\times 2)$ | 1.522 | $\text{Cl}_2-\text{Cd}-\text{Cl}_2$ | 180.0 |
| $\text{C}_2-\text{N}_2 (\times 2)$ | 1.49 | | 91.1 |
| | | | 88.9 |
| | | $\text{N}_1-\text{C}_1-\text{C}_2$ | 110.3 |
| | | $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{N}_2$ | 107.7 |
| | | $\text{C}_2-\text{N}_2-\text{C}_2$ | 113.3 |

Tableau I/1

Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans $(\text{denH}_3) \text{CdCl}_5^{[3]}$.

| Liaison | Distance N-H | Distance H...Cl | Distance N---Cl | Angle N-H...Cl |
|--|--------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $\text{N}-\text{H}_1 \dots \text{Cl}_2$ | 1.084 | 2.156 | 3.1985 | 163.4 |
| $\text{N}-\text{H}_2 \dots \text{Cl}_1$ | 1.084 | 2.166 | 3.2046 | 160.3 |
| $\text{N}-\text{H}_3 \dots \text{Cl}_{1a}^1$ | 1.084 | 2.094 | 3.1475 | 168.4 |

Tableau I/2

Géométrie des liaisons type-hydrogène du groupe ammonium (distances en Å et angles en °)^[3].

¹ Cl_{1a} : atome de chlore axial se déduisant du chlore Cl_1 par le miroir de glissement a.

Les chaînes $(\text{denH}_3)^{3+}$ sont globalement presque planes et disposées pratiquement perpendiculairement aux plans des octaèdres; en effet, l'angle entre le plan $\text{N}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$ et le plan $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-N}_2$ est d'environ 0.8° . Par ailleurs, la normale au plan de ces chaînes est inclinée de 2.2° par rapport à l'axe **b**. Enfin, la liaison C-NH_3 est inclinée d'environ 31° par rapport à la normale des feuillettes, si bien que la conformation stéréochimique des chaînes est trans-zig-zag suivant la direction **b** d'allongement des chaînes perpendiculaire au plan de clivage des cristaux. Les liaisons de type-hydrogène basales $\text{N}_1\text{-H}_1\text{...Cl}_2$ prolongent la forme zig-zag jusqu'aux feuillettes.

Dans cette maille du groupe d'espace $\text{Pnma}=\text{D}_{2h}^{16}$, les ions divalents Cd^{2+} occupent un centre d'inversion, les atomes de chlore des groupements anioniques $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ se trouvent en position générale et les ions de chlore isolés, ainsi que les groupements organiques $(\text{denH}_3)^{3+}$ se situent sur le plan du miroir **m**.

B - ELABORATION ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.

B.1 - Elaboration de monocristaux et mise en forme des échantillons.

B.1.a - Préparation des monocristaux.

Nous avons réalisé au laboratoire la synthèse des échantillons monocristallins du composé $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{ClCdCl}_4$ [appelé ci-après $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$] utilisés dans la présente étude ^[3]. La cristallogénèse a été effectuée par évaporation lente, à température ambiante et sous pression atmosphérique, d'une solution aqueuse saturée contenant un mélange:

- 1) de diéthylènetriamine ($\text{den}=(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$),
- 2) de chlorure de cadmium (CdCl_2),
- 3) une quantité d'acide chlorhydrique (HCl) en excédent; les concentrations molaires correspondantes sont respectivement 0.4, 0.2, et 1.8 mole / litre d'eau.

La solution saturée progressivement est placée dans une enceinte en verre " pyrex " évitant tout choc thermique. Nous avons constaté que naturellement les cristaux contiennent beaucoup moins de défauts de dislocations lorsque la cristallisation s'effectue avec une évaporation extrêmement lente.

Les cristaux obtenus par cette méthode sont généralement de bonne qualité, incolores et transparents. Ils se présentent en minces plaquettes allongées, le plus souvent rectangulaires, et se développant perpendiculairement à la face naturelle de clivage (010). L'épaisseur peut atteindre et dépasser un millimètre.

Nous avons ainsi pu obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes, environ $4 \times 0.8 \times 2.5 \text{ mm}^3$ et $2 \times 1.5 \times 2.6 \text{ mm}^3$, présentant des faces naturelles utiles pour l'orientation des échantillons.

Dans la suite de ce travail, toutes les mesures ont été effectuées à partir des échantillons préparés ainsi et issus de la même cristallisation.

B.1.b - Mise en forme des échantillons.

Les cristaux de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ sont sensibles aux contraintes mécaniques, cette fragilité impose de nombreuses précautions lors du sciage et du polissage éventuels.

L'orientation des cristaux est une étape importante dont dépend l'étude physique de la diffusion Raman. Il est généralement facile d'orienter le cristal possédant des faces naturelles, à l'aide d'un diagramme de Laue. En effet, les taches de diffraction issues du faisceau incident orienté suivant l'axe normal au plan de clivage généralement (010), indiquent l'existence de directions préférentielles des axes principaux de l'ellipsoïde des indices.

L'examen attentif des cristaux au microscope polarisant, en lumière blanche, où la face (010) est placée normalement entre deux nicols croisés, révèle nettement deux directions d'extinction situées à 45° des directions [101] de la maille orthorhombique; elles correspondent aux directions des axes principaux. Les cristaux de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ sont donc biaxes. Nous verrons que la caractérisation radiocristallographique confirme l'orientation ainsi des axes principaux.

Afin de limiter les erreurs de désorientation pour l'étude physique (Rayons X et diffusion Raman), des échantillons possédant au moins deux faces naturelles, ont été découpés dans une

partie optiquement claire du cristal, à l'aide d'une scie à fil de tungstène possédant une tête goniométrique (la précision du coupe est de 1°). La coupe obtenue présente une planéité de bonne qualité après polissage manuel sur disque abrasif de grains fins inférieurs à $0.5\mu\text{m}$.

B.2- Caractérisations physico-chimiques.

Afin de nous assurer de la reproductibilité de la préparation du composé et de la symétrie de la maille cristalline, nous avons entrepris l'étude du matériau, par diffraction des rayons X à température ambiante, par spectroscopie Raman sous un champ électrique constant pour confirmer ou infirmer la présence du centre d'inversion, et par calorimétriques.

B.2.a- Etude de diffraction de Rayons X.

Les cristaux sélectionnés pour l'étude par diffraction de rayons X avaient les dimensions approximativement de $0.45 \times 0.21 \times 1.2 \text{ mm}^3$ et de $0.75 \times 0.21 \times 0.51 \text{ mm}^3$.

L'enregistrement des clichés de diffraction (hkl) a été réalisé, à température ambiante, sur une chambre de précession (FR-504 Enraf-Nonius) avec la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda=1.54051\text{\AA}$) monochromaté par l'emploi d'une lame de nickel: la distance cristal-film est de 60 mm; le temps d'exposition est de 3 heures; la puissance utilisée du générateur de rayons X est égale à 0.9 kW.

Le cristal a été orienté successivement suivant quatre directions correspondant aux rangées cristallographiques [100], [010], [001], et $[10\bar{1}]$ pour obtenir, respectivement, les plans réciproques d'ordre 0: (0kl), (h0l), (hk0), et (hkh).

Les résultats de l'analyse des diagrammes de RX (figure 1-5) sont les suivants:

- les valeurs trouvées pour les paramètres de maille sont:
 $a=7.208 \text{ \AA}$, $b=24.648 \text{ \AA}$, $c=7.227 \text{ \AA}$, et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- la mesure de la densité volumique déterminée par flottation dans l'acétone confirme la présence de quatre groupement formulaires par maille; $Z=4$ ($d_{\text{mes}} = 2.042 \text{ g.cm}^{-3}$; $d_{\text{cal}} = 2.048 \text{ g.cm}^{-3}$).

- l'étude des extinctions systématiques sur les clichés de précession a montré que les conditions de présence des réflexions s'écrivent:

$$k+l=2n \text{ pour } (0kl), \quad h=2n \text{ pour } (hk0), \quad \text{et pas de condition pour } (h0l). \quad (1-1)$$

$$\text{pas de condition pour } (hkh) \quad (1-2)$$

La maille cristalline est bien orthorhombique et les valeurs des paramètres sont en bon accord avec les données de T.MANFREDINI et al^[3]. De plus, les diagrammes de RX (figure 1-5b), montrent en effet que les axes principaux **a** et **c** sont situés à 45° des directions [101]

Dans le cadre d'une compatibilité avec la maille orthorhombique, les conditions (1-1) conduisent à deux groupes d'espace possibles: le groupe centrosymétrique $Pnma=D_{2h}^{16}$ et le groupe non centrosymétrique $Pn2_1 a=C_{2v}^9$.

Il est cependant possible de préciser la présence ou non d'un centre d'inversion par la spectroscopie Raman du composé soumis à un champ électrique constant.

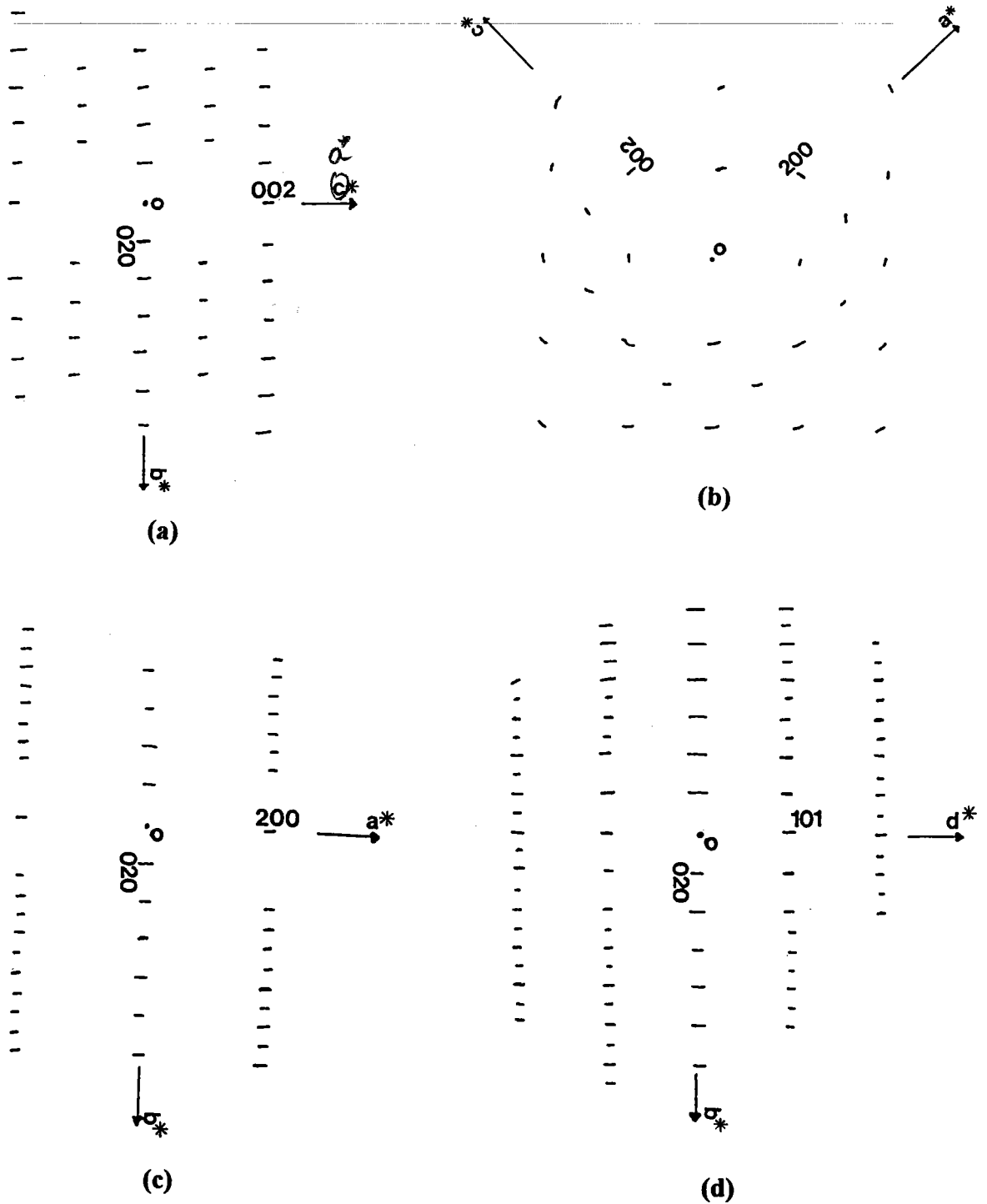


Figure 1-5 : Reproduction des clichés de précession d'ordre zéro à température ambiante (le contraste d'intensité a été exagéré et la dimension du cliché réduite de 25%) : (a) plan (0kl), (b) plan (h0l), (c) plan (hk0) et (d) plan (hkh).

B.2.b- Etude spectrale Raman sous et sans champ électrique.

Nous avons mesuré les spectres Raman, après orientation du cristal par rapport au champ, pour toutes les géométries de diffusion et pour des températures variant entre 10 et 300K par pas de 20K; les détails expérimentaux sont décrits au chapitre II. L'échantillon était placé en contact direct entre deux électrodes métalliques minces d'argent déposées sur les faces cristallographiques parallèles adéquates du cristal. Les mesures sous champ électrique étaient faites avec un champ de l'ordre de 10KV/cm . La tension appliquée à l'échantillon a été vérifiée avant et après chaque expérience.

Sur la figure 1-6, nous avons reporté les spectres Raman typiques pour deux géométries de diffusion et pour deux températures 300K et 10K.

On voit que, les caractéristiques des spectres Raman à savoir l'intensité des raies , les largeurs à mi-hauteur, les positions et le nombre de raies, ne subissent aucune variation en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ électrique appliqué à chaque température donnée, que ce champ soit parallèle ou perpendiculaire au plan (010) contenant les feuillets $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$, c'est dire dans les directions cristallographiques [100], [001], et [010].

On constate que la symétrie cristalline envisagée par T. MANFREDINI et al. ^[3] et les auteurs antérieurs ^[1,2] ne s'accorde pas avec ces observations. En effet, la structure supposée centrosymétrique, ne voit aucune modification liée à la présence ou l'absence de champ électrique fort ce qui correspondrait, dans l'hypothèse de T. MANFREDINI à l'abaissement de symétrie $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ par suite de l'effet du champ électrique.

Il convient de noter que le raffinement de la structure ^[3], c'est à dire la position et l'agitation thermique anisotrope des atomes, a été déterminé dans le cadre simplement du groupe Pnma habituellement utilisé. En outre, signalons que le choix du groupe centrosymétrique $Pnma=D_{2h}^{16}$ a été conduit sur la base d'une répartition statistique des facteurs de structure ^[3].

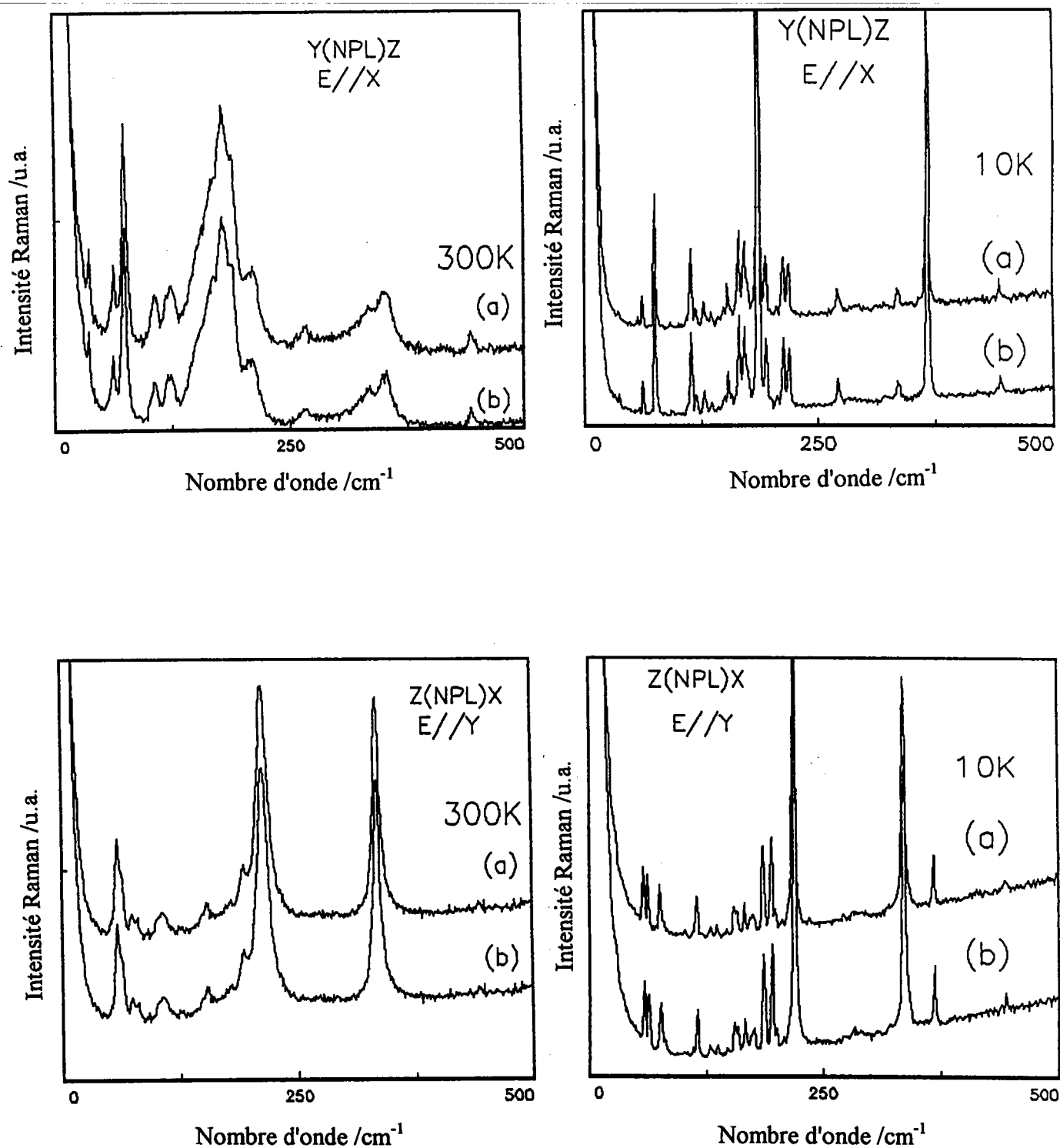


Figure 1-6 : Spectres Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{CdCl}_4$: a) sans champ électrique, b) sous champ électrique de l'ordre de 10kV/cm.

Nous mesures de diffusion Raman sous champ électrique montrent que la structure est noncentrosymétrique. Par conséquent le groupe d'espace est $Pn2_1 a = C_{2v}^9$, compatible avec les conditions de réflexion observées.

Par ailleurs, les paramètres a et c sont pratiquement égaux (l'écart relatif du rapport $\frac{c-a}{c}$ est d'environ 0.25 %); ainsi la recherche d'une quasi-structure traduisant ce caractère pseudo-quadratique du cristal, proche de la symétrie $Pn2_1 a$, conduit au groupe $Pn4_2 m = C_{4v}^4$. L'axe d'ordre 4 est alors défini suivant l'axe cristallographique b . Nous verrons que ce résultat nous permettra ultérieurement d'interpréter plus aisément les spectres de diffusion Raman.

En conclusion, la structure de $(denH_3)CdCl_5$ peut être décrite comme orthorhombique pseudo- $Pnma = D_{2h}^{16}$ ou encore pseudo-quadratique $Pn4_2 m = C_{4v}^4$, mais la vraie symétrie cristalline est celle du groupe d'espace $Pn2_1 a = C_{2v}^9$.

B.2.c- Etude thermique par thermogravimétrie et analyse calorimétrique différentielle.

Pour éclairer l'étude des propriétés physiques envisagées, notamment les caractéristiques importantes de la liaison type-hydrogène $NH...Cl$ dans le $(denH_3)CdCl_5$, il était nécessaire d'étudier le comportement thermodynamique du composé.

L'étude de l'évolution thermique du matériau par la méthode thermogravimétrique (TG) et par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été faite dans l'atmosphère en utilisant un appareil Setaram, TG-DTA 92 et DSC 92, respectivement.

Les conditions d'enregistrement sont: poids des échantillons: 26.8 mg de poudre; vitesse de chauffage: 20°C/ min pour la TG et 2°C/ min pour la DSC; domaine de température explorée: entre 20 et 900°C pour la TG, et 20 et 245°C pour la DSC.

B.2.c.1- Processus de décomposition du composé.

La figure 1-7 montre le diagramme enregistré de l'étude par TG lors d'une montée en température. L'analyse de la perte de poids fondée sur la courbe dérivée de TG (DTG),

figure 1-7, fait apparaître deux pics dont les minima se situent aux environs de 369 et 716°C: le pic de basse température semble symétrique et correspond à une perte de 45% alors que le pic de haute température est asymétrique et implique une variation de 52% mesurée jusqu'à 887°C; la différence apparente d'environ 3% par rapport à une décomposition totale de 100% du matériau provient vraisemblablement, des erreurs expérimentales. Cependant, une part de cet écart sensiblement limité à une très faible pourcentage pourrait conduire à imaginer une éventuelle réactivité chimique du composé lors de sa décomposition dans l'air.

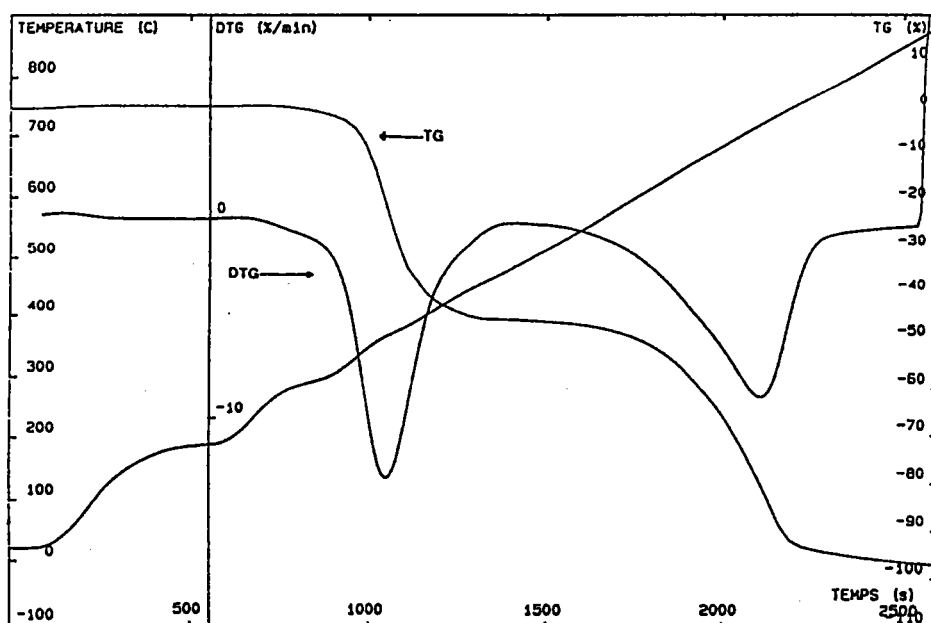


Figure 1-7 : Courbe thermogravimétrique (TG) et sa dérivée (DTG), dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

Malgré cette faible imprécision, ces déterminations comparées aux proportions stoechiométriques des constituants du composé (denH_3 : 26.8255%; Cd: 28.394%; $\text{Cl}(\times 5)$: 8.956 %) font apparaître une décomposition du $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ en dichlorure de diéthylènetriammonium $[\text{Cl NH}_3 - (\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2 - (\text{CH}_2)_2\text{-NH}_3\text{Cl}]$ et chlorure de cadmium CdCl_2 , respectivement, à l'origine des deux étapes de perte de poids (leurs proportions de masse dans le cristal est de 44.737 et 46.303% respectivement). Elles sont séparées par la perte due à l'évaporation d'ions chlore isolés qui s'amorce vers la fin de la 1ère étape avec une contribution très faible à celle-ci d'environ 5% d'ions Cl^- , et s'accélère dans la seconde avec une quantité évaluée au-delà de 65% d'ions Cl^- , ce qui explique la forme asymétrique du deuxième pic de perte de poids.

Nous pouvons ainsi écrire la réaction de décomposition du matériau sous la forme:



La température de début de processus de décomposition est située au voisinage de 280°C.

B.2.c.2- Mesure calorimétrique (DSC).

Lors d'un cycle chauffage-refroidissement, la mesure calorimétrique ne révèle aucune anomalie due à une transformation de phase, et cela dans un large intervalle de températures allant de 20 à 245°C, c'est à dire bien en dessous de la température de décomposition. Nous ne montrons donc pas la courbe correspondante.

Aussi, les résultats de DSC et de TG montrent que le composé est thermiquement stable jusqu'à environ 250°C et qu'il se décompose en fondant.

D'autre part, le comportement thermique de la décomposition du cristal et la mesure DSC montrent l'absence du mécanisme de "fusion" des chaînes par changement conformationnel; cela est supprimé sans doute à cause des contraintes imposées aux chaînes par l'existence de liaisons type-hydrogène N-H...Cl à chaque extrémité^[5].

B.2.c.3 - Caractéristique de la liaison type-hydrogène et stabilité structurale.

L'étude TG précédente a révélée un comportement "rigide" des liaisons N-H...Cl de la tête polaire $-\text{NH}_3^+$: en effet, le comportement de décomposition thermique du cristal montre que, l'effondrement de la stabilité tridimensionnelle de la structure est due à la décomposition de la chaîne organique qui s'accompagne d'un départ de deux chlores de la structure pérovskite (voir la réaction de décomposition ci-dessus). Notons que la température de décomposition ($\sim 280^\circ\text{C}$) est nettement supérieure d'environ 30°C à celles observées dans des composés chlorocadmiates similaires^[2]. La liaison type-hydrogène N-H...Cl des groupements terminaux $-\text{NH}_3^+$ apparaît donc relativement forte dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

Il est intéressant de caractériser la liaison type-hydrogène N-H...Cl à partir du volume moléculaire V_m (volume occupé dans la maille par l'unité formulaire $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$)^[6], $V_m = V/Z$ où V est le volume de la maille calculé à partir de la densité mesurée et $Z=4$. La différence entre d'une part le rapport V_m/b de 13 \AA^2 (b est le paramètre cristallographique), c'est à dire l'aire occupée par la chaîne dans une section parallèle aux couches, d'autre part la surface de la cavité entre les octaèdres calculée à partir des données de RX^[3] (environ $\sim 13.5 \text{ \AA}^2$) est de 4% environ. Ceci indique que l'attraction électrostatique est relativement forte entre $-\text{NH}_3^+$ et les halogènes et tend à réduire le volume moléculaire pour le rendre aussi petit que possible.

La mesure thermogravimétrique ainsi que l'analyse de l'encombrement de la chaîne dans la cavité des octaèdres s'accordent pour suggérer que la stabilité pérovskite des feuillets $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ est surtout sensible à la formation des liaisons type-hydrogène entre les têtes polaires $-\text{NH}_3^+$ et les coordinats de feuillets; l'ion halogène isolé semble simplement lié au groupement central $-\text{NH}_2^+$.

En résumé: la cohésion interfeuillets est assurée en majeure partie par la forte interaction entre $-\text{NH}_3^+$ et les chlores des feuillets. L'interaction feuillet-feuillet, distants d'environ 12.33 \AA , est de type Van der WAALS et semble faible. Cependant, l'édifice $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ semble lié par des forces de type ionique. Du point de vue vibrationnel, les effets dynamiques entre feuillets vont être sans doute très faibles.

C- DISCUSSION PHYSICO-CHIMIQUES DE LA STRUCTURE.

Dans les mesures expérimentales de diffusion Raman (voir chapitre II), un changement de phase continu est observé à basse température ($T_C \cong 168\text{K}$); il est donc nécessaire d'analyser les caractéristiques structurales du cristal.

Notre étude de RX a montré que la structure obtenue par T. MANFREDINI et al.^[3] est "pseudo"-Pnma; toutefois, cette résolution approchée de la structure permet d'étudier l'orientation des octaèdres CdCl_6 , la géométrie des chaînes, le schéma des liaisons type-hydrogène et de proposer par la suite un modèle thermique de transition de phase.

Notons que les incertitudes sur les valeurs des tableaux I/1 et I/2 altèrent peu la discussion sur la structure du composé.

C.1- Réseau "bidimensionnel" de feuillets d'octaèdres CdCl₆.

L'étude par spectroscopie RPE^[2] des structures semblables (RNH₃)₂CdCl₄ a montré que la coordination des octaèdres, compatible avec la symétrie de site, est localement centrosymétrique. Compte tenu de ce résultat, qui constitue une base comparative pour (denH₃)CdCl₅, et du fait que les distances des liaisons Cd-Cl₁ (~2.56Å) et Cd-Cl₂ (~2.62Å) sont de même ordre de grandeur que celles trouvées dans ces composés (environ 2.55 et 2.65Å respectivement)^[2], l'environnement octaédrique CdCl₆ (de symétrie initialement assimilable à O_h) présente probablement une légère dissymétrie locale par suite du groupe spatial Pn2₁a=C_{2v}⁹ dans lequel il se trouve placé en site de symétrie C₁.

La désorientation relative des octaèdres par rapport aux trois axes cristallographiques (cf. Fig.1-3) peut être décrite approximativement par deux rotations successives des octaèdres réguliers CdCl₆ autour des axes **b** et **a**: les angles de rotations calculés sont environs de 10° et 8.5°, respectivement.

Le degré de déformation de la structure (CdCl₄)_n⁻²ⁿ est très probablement en relation avec l'effet d'attraction du système des liaisons type-hydrogène des groupements -NH₃⁺. Cet effet a été suggéré par plusieurs auteurs sur d'autres composées^[7,8]. L'attraction en question est confirmé qualitativement par l'étude TG et par celle de l'encombrement de la chaîne dans la cavité des octaèdres (cf. paragraphe B.2).

La désorientation des octaèdres, représentée en perspective sur la figure 1-8, permet d'observer que la séquence des liaisons type-hydrogène Cl₁^s...H₂^s-N^s-H₃^s...Cl₁ⁱ...H₂ⁱ-Nⁱ-H₃ⁱ...Cl₁ⁱ cause la distorsion des octaèdres et impose une inclinaison d'environ 8.5° par rapport à l'axe **b**. Ainsi elle produit une désorientation dans le même sens que celui de la liaison type-hydrogène H₁...Cl₂. A cause de l'attraction de l'atome de chlore basal par l'hydrogène H₁, la base équatoriale de l'octaèdre est tournée en bloc et elle s'écarte légèrement du plan (010). Ces rotations basales, indiquées par des flèches en pointillé sur la figure 1-8, entraînent une diminution de l'angle Cd-Cl₂-Cd de 180° à environ 154°^[3].

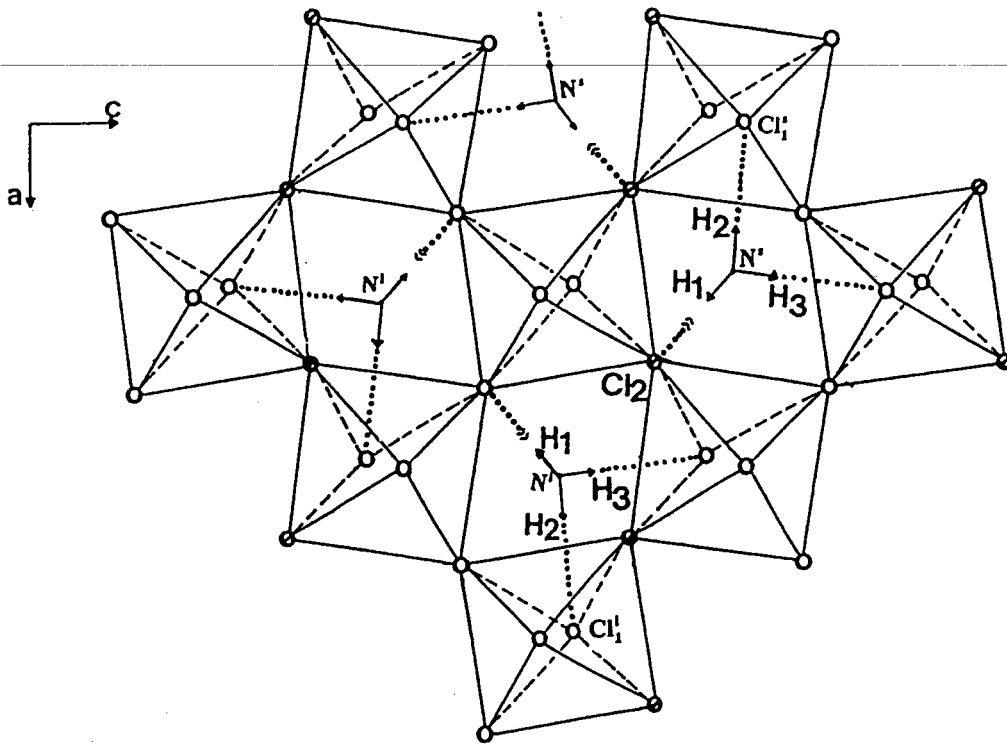


Figure 1-8 : Projection selon (010) d'un feuillet d'octaèdres CdCl_6 , illustrant les liaisons type hydrogène $-\text{NH}_3 \dots \text{Cl}_3\text{CdCl}_3 \dots \text{H}_3\text{N}-$ et la déformation des octaèdres. $-\text{N}^+\text{H}_3$ et $-\text{N}^+\text{H}_3$ sont respectivement les groupements ammonium au-dessus et en-dessous du plan (010).

L'existence des effets d'attraction des liaisons type-hydrogène, permet de comprendre les distorsions des octaèdres disposés en zigzag le long de l'axe a et basculés alternativement dans un sens et dans l'autre.

C.2- Chaînes organiques $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3$.

En raison de l'absence de centre de symétrie dans la maille; l'ion $(\text{denH}_3)^{3+}$ se trouve en site de symétrie C_1 imposé par le groupe $\text{Pn}2_1$ a. L'arrangement structural du squelette de la chaîne peut être conservée, au moins globalement. Par ailleurs, les trois angles $\text{N}_1\text{C}_1\text{C}_2$, $\text{C}_1\text{C}_2\text{N}_2$ et $\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_2$ d'environ 110° , 108° et 113° respectivement, sont proches des angles attendus pour les composées similaires^[8,9], ainsi que les trois distances interatomiques N_1-C_1 , N_2-C_2 , et C_1-C_2 approximativement égales à 1.466\AA ; 1.49\AA et 1.52\AA respectivement, et comparables avec les valeurs standards des liaisons C-N ($=1.48\text{\AA}$) et C-C ($=1.54\text{\AA}$).

Sur la base de ces données structurales de rayons X, l'on s'aperçoit que la géométrie stéréochimique adoptée par la chaîne est énergétiquement stable dans le sens où les ions $(\text{denH}_3)^{3+}$ s'insèrent entre les feuillets sans distorsion. Cela permet de rejeter quelque doute sur la présence d'une autre conformation voisine ou un désordre de nature conformationnel. Ceci est confirmé par l'analyse TG et DSC montrant, en effet, l'absence de désordre conformationnel de la chaîne à haute température.

La distance séparant deux chaînes voisines est supérieure à 3 Å; les interactions moléculaires entre les chaînes tendent donc à être plutôt de type Van der WAALS. Ceci laisse prévoir que les effets dynamiques des chaînes ainsi que l'anisotropie thermique de leurs vibrations peuvent être faibles.

C.3- Schéma des liaisons type-hydrogène et Modèle thermique de transition de phase.

Nous allons essayer de déduire un modèle thermique de transition de phase à partir de l'exploitation des ordres de grandeurs des liaisons N-H...Cl du groupement $-\text{NH}_3^+$ et de la géométrie de son ancrage, par comparaison avec les résultats annoncés pour d'autres cristaux analogues^[10,11].

Les atomes de chlore les plus proches voisins d'un atome d'azote du groupe $-\text{NH}_3^+$, sont au nombre de six. Les distances N---Cl sont de: 3.147, 3.198 et 3.204 Å pour le premier groupe et 3.165, 4.02 et 4.1266 Å pour le second.

Les trois atomes d'hydrogène du premier groupe fixés sur l'atome d'azote sont à une distance $d(\text{H}\dots\text{Cl}) < 2.2 \text{ \AA}$ et forment un angle N-H...Cl $> 160^\circ$ (tableau I/2). Ils sont engagés dans des liaisons type-hydrogène avec une interaction électrostatique forte. L'interaction des atomes du second groupe est moins forte.

Les distances du premier groupe sont courtes ($< 3.21 \text{ \AA}$), l'une d'entre elles plus courte que les deux autres de valeurs voisines. On peut ainsi imaginer un changement possible d'orientation du groupe $-\text{NH}_3^+$ dans lequel l'atome H_3 reste fixe à la distance la plus faible ($\sim 3.14 \text{ \AA}$). Ce changement d'orientation permettrait de relaxer la configuration initiale de liaison et ainsi diminuer les forces d'interaction entre $-\text{NH}_3^+$ et la matrice des halogènes. Il s'ensuivrait une

décroissance de la fréquence du mode de torsion $-\text{NH}_3^+$ lorsque la température croît. C'est ce que l'on observe expérimentalement (cf. chapitre III).

La forme de l'ancrage "monoclinique" des groupements $-\text{NH}_3^+$ dans la cavité est celle que l'on trouve dans les composées presque analogues au $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ [$\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{MCl}_4$ (appelé $2\text{C}_n\text{MCl}_4$) avec $\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}$ et $n=3, 4, 5$] où les auteurs^[10,5,12] proposent un modèle de transition et le déduisent des mouvements possibles du cation ammonium, mouvements liés à l'existence d'un plan ou pseudo-plan de miroir de désordre dynamique ou statistique.

Cependant, le mode d'intercalation "monoclinique" des groupes ammoniums limite le nombre de puits de potentiel à retenir dans la cavité: en effet, à cause des effets stériques de la chaîne imposés par les liaisons chimiques $\text{C}_1\text{-C}_2$ et $\text{C}_2\text{-N}_2$, la tête polaire $-\text{NH}_3^+$ ne peut plus se déplacer sur un cône, comme dans le cas des trois phases désordonnées du composé $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ à chaîne la plus courte et où le cation se réoriente sur un cône avec des mouvements de sauts de $\pm 90^\circ$ autour de l'axe cristallographique le plus long explorant un nombre de puits de potentiel ≥ 3 . Le nombre de puits de potentiel dans lesquels l'ammonium peut se réorienter est ainsi réduit à deux pour $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

Le modèle de transition de phase que nous proposons, compte tenu de la nature du schéma des liaisons type-hydrogène dans la cavité et des effets stériques de la chaîne, s'inspire de celui proposé pour les composées $2\text{C}_n\text{MCl}_4$; nous supposons que le groupement $-\text{NH}_3^+$ reste en configuration "monoclinique" (ce qui, a priori semble le plus probable) mais peut passer d'une configuration à une autre déduite de la précédente par un pseudo-miroir (\mathbf{m}_h) situé à $x=0$ et $1/2$, comme le montre la figure 1-9a. D'autre part, le groupement central $-\text{NH}_2^+$ est supposé simplement lié à l'ion chlore isolé.

Quand le groupe ammonium passe ainsi d'un puits de potentiel à un autre: la position d'équilibre de la liaison protonique H_3 , qui est presque parallèle à l'axe c , varie faiblement et l'atome Cl_1 correspondant peut être considéré lié à H_3 à 100% dans le temps; H_3 est donc faiblement désordonné. Ceci peut expliquer l'interaction relativement forte de la liaison $\text{H}_3\cdots\text{Cl}_1$ (dont la distance est la plus courte). Chacun des protons H_1 et H_2 occupent les deux configurations de liaisons statistiquement à 50% dans le temps.

En résumé, les protons se réorientent principalement dans le plan (ZX) des feuillets et l'atome d'azote du $-\text{NH}_3^+$ se déplace selon l'axe a d'une quantité $(\Delta x/a) \approx 0.08\text{\AA}$. Ce mouvement des groupements $-\text{NH}_3^+$ offre à l'ensemble de la chaîne organique la possibilité de se mouvoir entre deux orientations possibles déduites l'une de l'autre par l'opération de ce pseudo-miroir (m_h); cette conformation instantanée de désordre de la chaîne (figure 1-9b), équivaut à une réorientation de l'ensemble de la chaîne le long de son axe longitudinal de $\pm 90^\circ$. Dans ce cas, l'ion $(\text{denH}_3)^{3+}$ est dynamiquement désordonné, comme les groupements $-\text{NH}_3^+$, dans deux puits de potentiel énergétiquement équivalents. Si on considère les données de MANFREDINI et al.^[3], l'amplitude moyenne des déplacements des atomes de la chaîne mis en jeu lors de sa réorientation, va être de l'ordre de $(\Delta x/a) \approx 0.036\text{\AA}$.

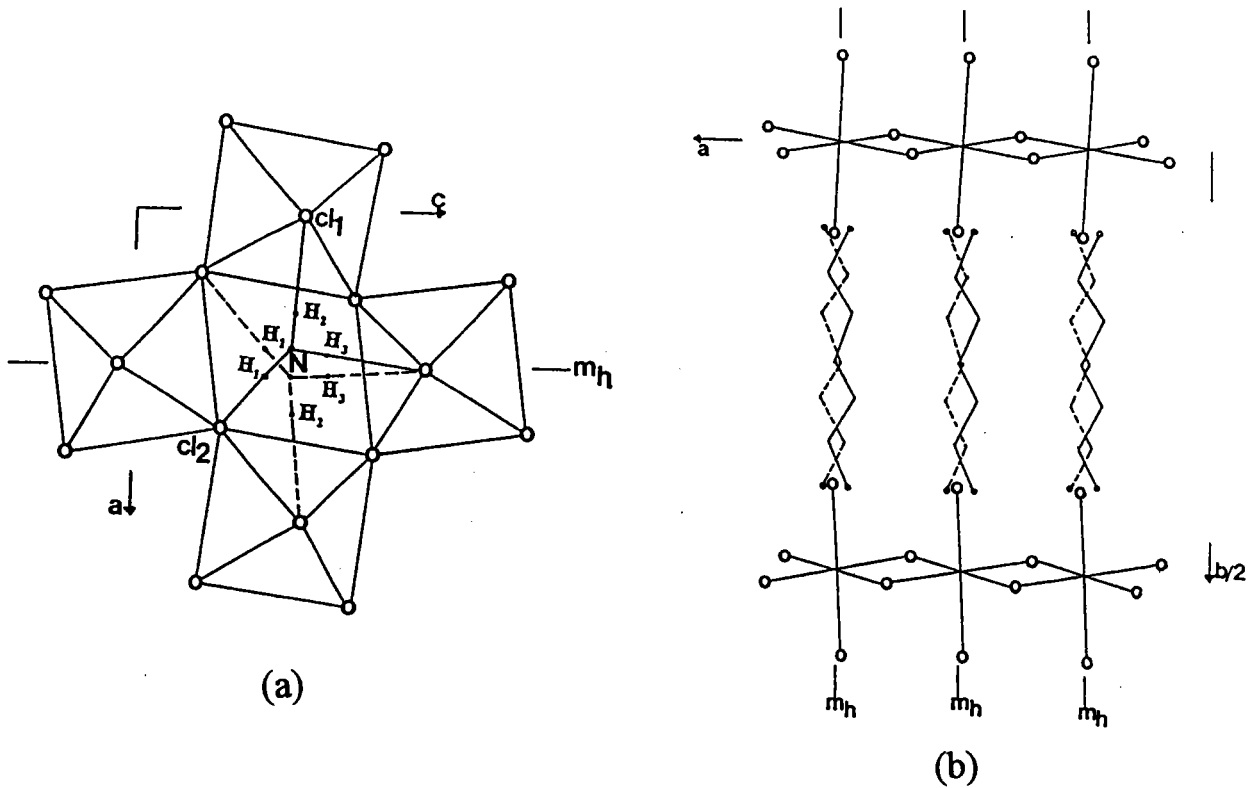


Figure 1-9 : a) Projection simplifiée montrant les deux orientations possibles du groupe $-\text{NH}_3^+$; m_h désigne le pseudo-miroir de désordre. b) conformation instantanée de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$ avec deux orientations équivalentes et corrélées à celles des groupes $-\text{NH}_3^+$.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPOSE

CHLOROCADMIATE ($(\text{enH}_3)\text{CdCl}_5$)

PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences de spectroscopie Raman en lumière polarisée. Ils ont été obtenus pour des températures comprises entre 10 et 428K.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la région comprise entre 0 et 500 cm^{-1} , dans laquelle sont attendues les vibrations de réseau et certaines raies caractéristiques des groupements cationiques $(\text{denH}_3)^{3+}$.

Ce chapitre est présenté comme suit:

- Dans le premier paragraphe, nous rappelons le principe de la diffusion Raman décrite d'un point de vue phénoménologique, puis nous décrivons les conditions expérimentales utilisées lors de nos mesures.

- Dans le deuxième paragraphe, après avoir précisé l'expression des tenseurs Raman, nous donnons les résultats du dénombrement par la théorie des groupes des modes normaux de vibration de la structure de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ au centre de zone de Brillouin.

- Dans le troisième paragraphe, nous exposerons nos résultats expérimentaux, à température ambiante et à une basse température (100K). Nous présenterons ensuite l'étude de l'évolution des spectres Raman en fonction de la température, plus particulièrement la région spectrale correspondant aux modes de vibration du réseau. Nous proposerons une attribution partielle des modes principaux, et nous nous intéresserons à la diffusion quasi élastique afin d'étudier le comportement d'un éventuel pic central.

- Le quatrième paragraphe sera consacré aux traitements quantitatifs des spectres expérimentaux visant à suivre aussi précisément que possible, la dépendance en température de la fréquence, de l'intensité et de l'amortissement des principaux modes du composé $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$, ainsi que l'évolution en température de la diffusion quasi élastique. Par cette étude nous mettrons en évidence une transition de phase à basse température ($T_C \cong 168\text{K}$).

A- SPECTROSCOPIE DE LA DIFFUSION RAMAN.

A.1- Principe de la diffusion Raman dans les cristaux .

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de photons: elle correspond à un échange d'énergie et de quantité de mouvement entre l'onde lumineuse incidente et le cristal.

Le quantum d'énergie décrivant les vibrations de réseau(phonon) du cristal est spécifiée par un vecteur \bar{q} un indice de branche j et une énergie $\hbar\omega_{\bar{q}j}$. L'interaction entre photon incident et phonon peut être regardée comme un choc photon-phonon soumis aux principes de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Nous ne nous intéressons par suite qu'à la diffusion Raman du 1er ordre: processus mettant en jeu un seul phonon. Ainsi pour ce mécanisme:

$$\begin{cases} \bar{k}_i = \bar{k}_d \pm \bar{q}_j + 2\pi N\bar{K} \\ \hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_{\bar{q}j} \end{cases} \quad (2-1)$$

Le signe (+) correspond à la création d'un phonon(diffusion stokes), le signe (-) à sa destruction (diffusion antistokes), \bar{k}_i et \bar{k}_d sont les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé, ω_i et ω_d sont les fréquences associées respectivement. $\omega_{\bar{q}j}$ et \bar{q}_j sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde du phonon diffusant; \bar{K} est un vecteur translation primitive du réseau réciproque de la 1ère zone de Brillouin; pour les vecteurs d'onde situés à l'intérieur de la 1ère zone de Brillouin nous prendrons $N=0$.

Comme la fréquence ω_i du photon incident est très grande devant la fréquence $\omega_{\bar{q}j}$ du phonon, soit $\omega_i \cong 10^2 \omega_{\bar{q}j}$, on peut faire l'approximation $k_i \cong k_d$. Dans ce cas, de la relation (2-1) on déduit que le module de vecteur d'onde du phonon diffusant est donné par:

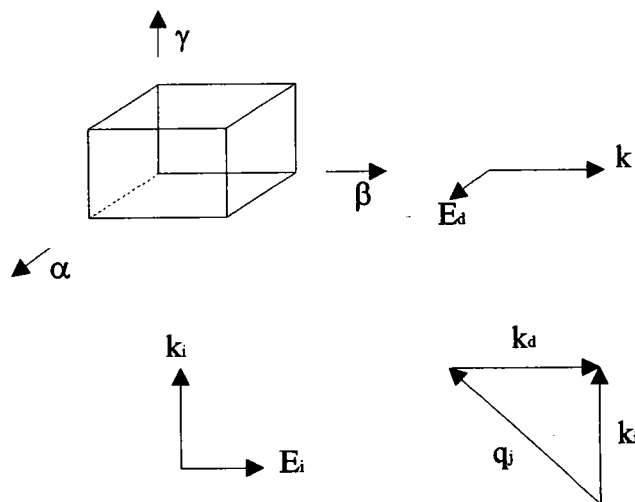
$$q_j = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-2)$$

où θ est l'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé.

La radiation incidente étudiée a une longueur d'onde $\lambda_i \cong 5 \times 10^{-5} \text{ cm}$, le module du vecteur d'onde associé k_i est égale à $\left(\frac{2\pi}{\lambda_i}\right)n$, où n est l'indice de réfraction du cristal. En prenant $n=1.5$ on remarque que k_i est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; il est donc très petit devant la valeur maximale, des vecteurs d'onde des phonons au bord de la zone de Brillouin égale à $\frac{\pi}{a}$ (a est le paramètre du réseau), de l'ordre de $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Nous ferons donc l'approximation $k_i \cong k_d \cong 0$.

Compte tenu de la relation (2-2), nous obtenons pour la diffusion Raman du 1er ordre une première règle de sélection: $\bar{q}_j \cong \bar{0}$: les seuls phonons qui peuvent intervenir sont ceux provenant d'une région très proche du centre de zone.

La géométrie de diffusion utilisée habituellement est celle à 90° illustrée ci-dessous:



Configuration $\gamma (\beta\alpha) \beta$

où $(\alpha, \beta, \gamma) = (X, Y, Z)$, k_i et E_i sont respectivement le vecteur d'onde et la direction de polarisation du champ électrique de la lumière incidente. k_d et E_d sont respectivement le vecteur d'onde et la direction de polarisation du champ électrique de la lumière diffusée. q_j est la direction de propagation du phonon de symétrie $(\beta\alpha)$.

A.2- Conditions expérimentales utilisées.

Les spectres de la diffusion Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à double monochromateur "Spex" équipé d'un compteur de photons, avec un photomultiplicateur (RCAC 3104) refroidi par effet Peltier et couplé à un laser à argon ionisé Ar^+ (Spectra Physics).

Le système est automatisé et l'acquisition des données est assurée au moyen d'un microprocesseur DATAMATE et d'un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel développé au laboratoire.

- Pour les mesures à basse température, un cryostat type "Air Products" à circulation d'Hélium permet l'étude du composé entre 10 et 300K. Nous avons utilisé un porte échantillon mis au point au laboratoire et permettant d'assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et la source froide par conduction et convection. L'ensemble du système se trouve dans un vide secondaire pouvant atteindre 10^{-6} torr; la régulation de la température est pilotée par un système P.I.D.

- Pour les mesures à haute température, l'échantillon a été placé dans un four à contrôle automatique de température mesurée par un thermocouple Chromel-Alumel (Cr-Al) localisé à proximité de l'échantillon.

Les échantillons que nous avons utilisés sont des monocristaux. Après avoir été polis et taillés parallèlement aux axes cristallographiques, leurs dimensions sont approximativement $1 \times 1.5 \times 1 \text{mm}^3$. Ainsi leurs orientations préalables permettent d'analyser les spectres dans les différentes géométries de diffusion. A l'aide d'un polariseur, d'un analyseur suivi d'un diffuseur, nous obtenons alors tous les éléments du tenseur Raman.

Afin d'éviter toute dégradation des échantillons, nous avons toujours utilisé la raie d'émission verte à 5145Å , avec une puissance d'approximativement 400mW.

Avec des conditions expérimentales similaires, les spectres sont reproductibles avec une incertitude en position de 1cm^{-1} .

Notons que la résolution spectrale de l'appareil est de l'ordre du cm^{-1} et l'incertitude sur la mesure de température est de $\pm 2\text{K}$ à basses températures, et $\pm 5\text{K}$ à hautes températures.

B- TENSEURS RAMAN, DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATIONS ET REGLES DE SELECTION.

B.1- Tenseurs Raman.

Comme nous l'avons souligné au chapitre I, à température ambiante le composé $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ cristallise, dans la symétrie C_{2v}^9 - $\text{Pn}2_1a$. Dans le mécanisme de diffusion Raman du 1er ordre au centre de zone $\Gamma(0,0,0)$, le groupe spatial C_{2v}^9 est isomorphe au groupe ponctuel C_{2v} ; ils ont la même table des caractères pour les quatre représentations irréductibles A_1 , A_2 , B_1 et B_2 dont tous les modes sont actifs en diffusion Raman^[13].

Toutefois, les tenseurs de polarisabilité Raman associés à ces représentations irréductibles, sont exprimés dans un système d'axes orthorhombiques Oxyz dans lequel l'axe Oz est colinéaire à l'axe d'ordre 2 du groupe ponctuel C_{2v} ^[13]. Dans notre cristal, l'axe d'ordre 2 colinéaire à l'axe cristallographique **b** correspond à l'axe Y. L'orientation des axes orthorhombiques $O_x(1,0,0)$, $O_y(0,1,0)$ et $O_z(0,0,1)$, repérés respectivement selon les trois axes cristallographiques **a**, **b** et **c**, est définie par rapport à celle de référence Oxyz de la manière suivante:

$$OX \parallel Oy; OY \parallel Oz; OZ \parallel Ox.$$

Dans le cadre de ce choix d'orientation des axes, la table des caractères du groupe C_{2v} s'écrit :

| C_{2v} | E | $C_{2(Y)}$ | $\sigma_{(YZ)}$ | $\sigma_{(XY)}$ | | |
|----------|---|------------|-----------------|-----------------|----------|----------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | Y | ZZ,XX,YY |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_Y | ZX |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | Z, R_X | YZ |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | X, R_Z | XY |

Nous obtenons alors pour les termes du tenseur de polarisabilité la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 A_1: & \begin{vmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{vmatrix} & A_2: & \begin{vmatrix} 0 & 0 & \alpha_{XZ} \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{ZX} & 0 & 0 \end{vmatrix} \\
 B_1: & \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{YZ} \\ 0 & \alpha_{ZY} & 0 \end{vmatrix} & B_2: & \begin{vmatrix} 0 & \alpha_{XY} & 0 \\ \alpha_{YX} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

les éléments du tenseur Raman sont, bien évidemment symétriques.

Pour une géométrie donnée de diffusion, caractérisée par les polarisations de la lumière incidente et diffusé, la connaissance de ces tenseurs nous permet de déterminer les modes participant au processus de diffusion.

Dans la notation $\gamma(\beta\alpha)\beta$ donnée dans le paragraphe précédant, le terme entre parenthèse définit donc l'élément du tenseur de polarisabilité Raman $\beta\alpha$. Pour les différentes géométries d'observation qui suivront, nous pouvons affecter la symétrie suivante du tenseur de polarisabilité:

$$Y(XX)Z, Z(YY)X \text{ et } X(ZZ)Y : A_1$$

$$X(ZX)Y : A_2; \quad X(YZ)Y : B_1; \quad X(YX)Y : B_2.$$

B.2- Dénombrement des modes de vibrations et règles de sélection.

Nous allons effectuer ce dénombrement en utilisant la notion du cristal "moléculaire parfait", c'est à dire le dénombrement des vibrations vont se rapporter à une structure admettant une symétrie de translation parfaite. Cette façon de faire ne peut rendre compte de phénomènes spectroscopiques liés au désordre orientationnel du cristal; ce désordre sera étudié au chapitre III.

Dans le but de rechercher l'activité Raman des différents modes, nous admettrons en première approximation, une distinction complète entre les vibrations "internes" et "externes"

D'autre part, nous séparons les modes issues des vibrations des édifices $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ de ceux des cations organiques. Cependant, dans un tel système, cette séparation est artificielle puisque les modes normaux de vibration pourraient être couplés au désordre des cations $(\text{denH}_3)^{3+}$.

Grâce à ces distinctions, les divers types de vibration dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$, peuvent être classés suivant leurs type de symétrie. Le dénombrement et classement des modes de vibration sont faits à partir de la méthode des "corrélations"^[14].

La maille orthorhombique du groupe spatial $C_{2v}^9 = \text{Pn}2_1a$ contient quatre unités formulaires de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$; les atomes de la maille se situent en site de symétrie C_1 .

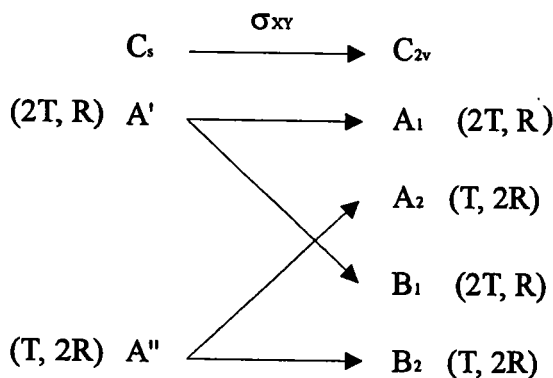
Au centre de la zone de Brillouin $\Gamma(0,0,0)$, nous considérons le groupe ponctuel C_{2v} . Le tableau II/1 récapitule les résultats du dénombrement théorique des vibrations de la maille.

Par ailleurs, les modes externes associés aux mouvements de translations (T) et de librations (R) des octaèdres CdCl_6 posent un problème particulier. En effet, pour chaque atome de Cd seules les deux atomes de chlore axiaux ne sont liés qu'à cet atome de Cd, les quatre autres sont partagés avec les atomes de Cd voisins (cf. figure 1-1). Ces octaèdres forment un enchaînement en feuillets "bidimensionnel" infini. Les modes externes peuvent être générés alors en considérant la symétrie du site des feuillets dans la maille^[14]. Parmi les opérations de symétrie du groupe spatial $\text{Pn}2_1a$ on recherche celles qui laissent invariant les "axe de gravité", c'est à dire les axes reliant les centres de gravité des octaèdres du feuillet. Ces opérations sont E (identité) et $\sigma_{\bar{X}Y}$ (le miroir de glissement a dont la translation fractionnaire est $\bar{\tau} = \frac{\bar{a}}{2}$); elles forment un groupe isomorphe à C_s , qui détermine ainsi le groupe de site de feuillets. La corrélation entre le groupe de site C_s et le groupe facteur C_{2v} est indiquée dans le tableau II/2.

Tableau II/1: Dénombrement théorique des modes de vibration de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ au point $\Gamma(0,0,0)$ dans la maille $\text{Pn}2_1a$ ($Z=4$). n_{int} désigne le nombre de modes internes des deux feuillets $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ et n'_{int} celui des chaînes $(\text{denH}_3)^{3+}$. T et R sont respectivement les modes de translations et de librations d'octaèdres CdCl_6 . T' et R' sont respectivement les modes de translations et librations des chaînes $(\text{denH}_3)^{3+}$. T_{Cl^-} sont les modes translatatoires des ions Cl^- isolés alors que T_a sont les modes acoustiques de la maille C_{2v} .

| symétrie repr. irréd. | deux feuillets (en sites C_s) | | | $4x(\text{denH}_3)^{3+}$ (en sites C_1) | | | T_{Cl^-} | T_a | Activité Raman | Activité IR |
|--------------------------|-------------------------------------|---|---|---|----|----|-------------------|-------|----------------|-------------|
| | n_{int} | T | R | n'_{int} | T' | R' | | | | |
| A_1 | 12 | 2 | 1 | 63 | 3 | 3 | 3 | 1 | XX,YY,ZZ | Y |
| A_2 | 12 | 1 | 2 | 63 | 3 | 3 | 3 | 0 | XZ | |
| B_1 | 12 | 2 | 1 | 63 | 3 | 3 | 3 | 1 | YZ | Z |
| B_2 | 12 | 1 | 2 | 63 | 3 | 3 | 3 | 1 | XY | X |

Tableau II/2: Diagramme de corrélation entre C_s et C_{2v} .



C- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE SPECTROSCOPIE RAMAN.

C.1- Observation des spectres Raman polarisés à température ambiante (300K) et à basse température (100K).

La figure 2-1 nous montre les spectres Raman de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ enregistrés de 0 à 500 cm^{-1} , mesurés à température ambiante et à 100K dans les mêmes conditions expérimentales, selon les différentes géométries de diffusion permettant d'obtenir tous les éléments du tenseur Raman. Pour mieux illustrer les mesures, nous avons choisi de reporter sur une même figure les spectres enregistrés à température ambiante et à 100K.

Tout d'abord, l'observation de ces spectres permet de distinguer deux zones importantes dans le domaine de fréquence 0-500 cm^{-1} : l'une s'étendant entre 0-250 cm^{-1} et l'autre entre 250-500 cm^{-1} . Ces deux zones spectrales sont caractéristiques de ce type de composé:

- Dans la zone de basses fréquences (0-250 cm^{-1}) on s'attend à des modes de vibrations du réseau; par vibration du réseau, nous entendons toutes les vibrations des édifices anioniques $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$, les vibrations "externes" des cations $(\text{denH}_3)^{3+}$, ainsi que les vibrations translatoires des ions chlores isolés.
- Dans la zone 250-500 cm^{-1} on a certaines raies caractéristiques de modes internes des groupements $(\text{denH}_3)^{3+}$; en particulier les modes de torsion des groupements $-\text{NH}_3^+$. A température ambiante, on constate que les spectres sont perturbés par la présence d'un bruit de fond assez important, Ce bruit de fond diminue lorsqu'on abaisse la température (voir la figure 2-1). On remarque que l'on est dans une situation proche de celle des composés semblables tels que $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)\text{CdCl}_4$ ^[10] et des halogénures d'ammonium^[15-16,25,31]. Dans ces matériaux le bruit de fond est supposé provenir d'un désordre dynamique des cations. Cette interprétation nous semble s'appliquer également dans notre cas (voir chapitre III).

Sur la figure 2-1, on note que les effets de la polarisation sont très nets sur les spectres Raman. Néanmoins, les spectres (XX, ZZ) d'une part et (YX, YZ) d'autre part, présentent sensiblement les mêmes structures vibratoires, aussi bien à température ambiante qu'un 100K. Cette similitude illustre le caractère quasi-quadratique de la structure de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$. Ainsi, les spectres de diffusion de la maille orthorhombique du cristal peuvent être assignés sur la base d'une maille pseudo-quadratique (cf. chapitre I, paragraphe B.2.a et b), dont nous conservons le même système d'axes OXYZ défini précédemment (cf. B.1).

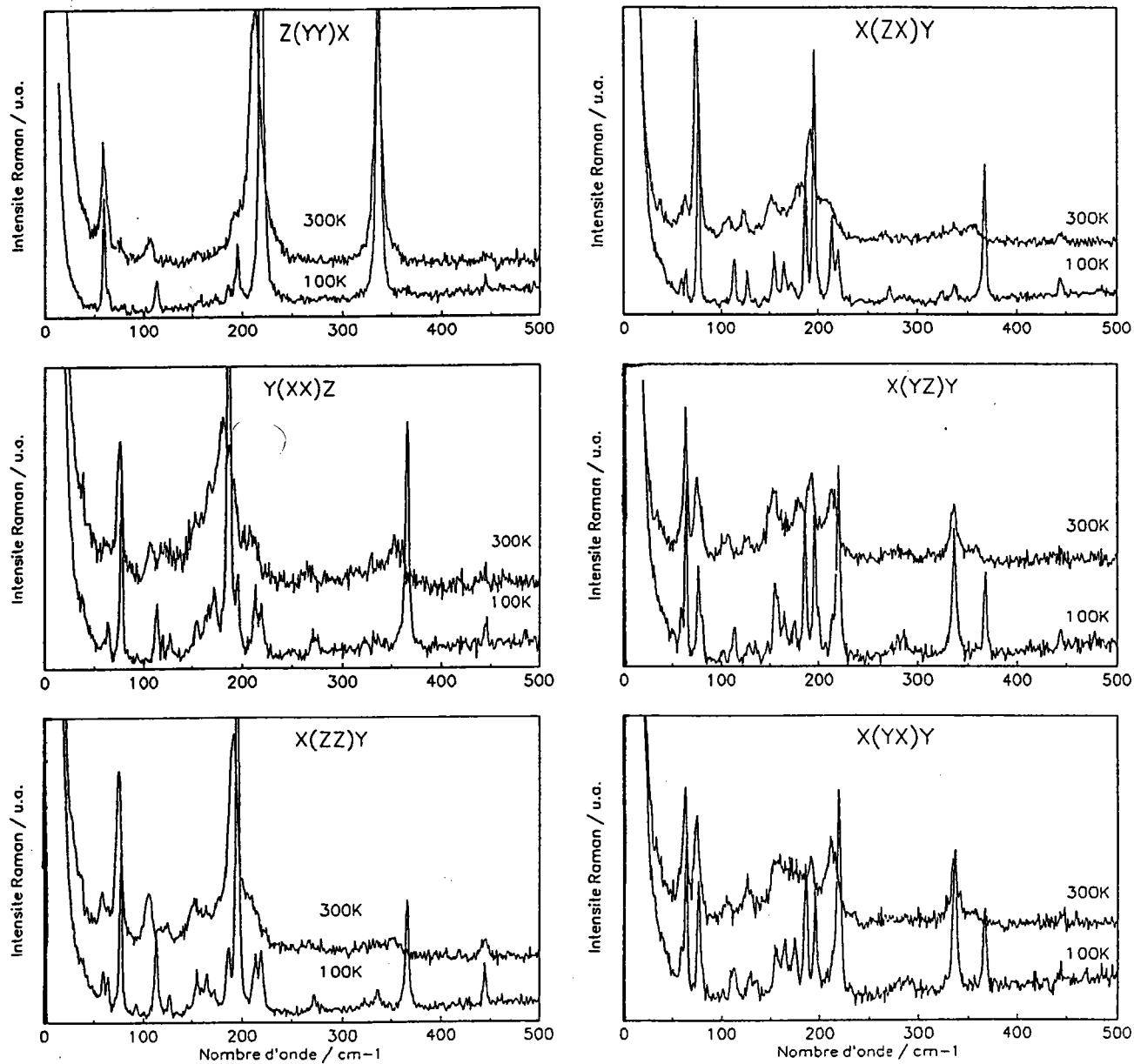


Figure 2-1 : Spectres polarisés de diffusion Raman à température ambiante et à 100 K.

La correspondance entre les différentes configurations Raman et la symétrie des modes dans le groupe C_{4v} , est indiqué dans le tableau II/3 ci-dessous:

| Polarisations | Symétrie des modes du groupe C_{2v} | Symétrie des modes du groupe C_{4v} |
|------------------|--|--|
| X(YX)Y et X(YZ)Y | B_2 et B_1 | E |
| X(ZX)Y | A_2 | B_2 |
| Y(XX)Z et X(ZZ)Y | A_1 | A_1+B_1 |
| Z(YY)X | A_1 | A_1 |

Tableau II/3.

A présent, nous allons comparer ces deux spectres (à $T=300K$ et à $T=100K$). Le domaine de nombres d'onde $0-100\text{ cm}^{-1}$ comporte une raie à 37 cm^{-1} situé au pied de la diffusion quasi élastique, ainsi que deux doublets comportant des raies relativement larges et mieux définies dont l'intensité dépend de la polarisation. A température ambiante, ces raies se situent aux nombres d'onde: 58 cm^{-1} , 62 cm^{-1} , 74 cm^{-1} et 77 cm^{-1} .

Dans le domaine $100-250\text{ cm}^{-1}$; nous remarquons que les spectres Raman à $100K$ présentent des raies "fines", bien résolues et en grand nombre. Alors que, à la température ambiante, ces spectres montrent un massif de bandes larges et plus proches en positions, nous observons plusieurs bandes dissymétriques comportant plusieurs raies moins facilement identifiables qu'à $100K$.

Raie à 353 cm^{-1} à température ambiante.

Dans la zone spectrale de $250\text{ à }500\text{ cm}^{-1}$, on constate surtout que la raie située vers 353 cm^{-1} à température ambiante et observée sur les spectres (XX, ZZ, ZX) et (YX, YZ), est remarquablement sensible au changement de la température. En effet, la raie est très large et peu intense à $300K$; elle devient bien résolue, "fine" et intense à $100K$. En outre, sa position varie de 353 cm^{-1} pour $T=300K$ à 366 cm^{-1} pour $T=100K$.

Afin de mieux identifier les positions des différentes structures vibratoires de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$, nous allons présenter l'évolution thermique des spectres Raman ainsi que des expériences effectuées à 10K sur un échantillon non taillé.

C.2- Evolution en fonction de la température des spectres Raman.

Sur la figure 2-2 nous avons représenté les différents spectres dans le domaine spectral de 0 à 250 cm^{-1} , mesurés pour des températures variant de 10 à 428K. La dépendance en température des spectres dans la zone spectrale de $250 \text{ à } 500 \text{ cm}^{-1}$, est reportée plus loin sur la figure 3-1.

Nous nous intéressons ici au domaine spectral $0\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ dans lequel sont localisés les modes de vibration du réseau.

La figure 2-2 permet de suivre l'allure des spectres et leurs évolutions pour quelques températures de la gamme étudiée (10K à 428K). Dans les six configurations de diffusion, nous remarquons que les spectres s'affinent progressivement lorsque la température diminue; nous nous y référerons donc constamment.

Cette affinement très important de toutes les raies à "basse température", est particulièrement visible dans la région de fréquence $100\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$. A partir de la température de 100K, l'intensité et le profil des raies se situant aux fréquences 113, 127, 129, 135, 155, 165, 172, 175, 187, 195, 213 et 219 cm^{-1} , évoluent plus ou moins nettement, selon la géométrie de diffusion, jusqu'à la température ambiante.

Sur le spectre YZ on peut noter deux raies d'amplitude comparable et très voisines des nombres d'onde de $155 \text{ et } 158 \text{ cm}^{-1}$; elles sont séparées à basses températures mais leur profil tend vers une bande lorsque la température croît. Ces deux raies sont moins séparées sur le spectre YX. De plus, on constate que le spectre YZ présente une faible bande à 101 cm^{-1} ; on peut l'observer jusqu'à 300K.

Il est à remarquer que les spectres (ZX, ZZ) et YZ comportent respectivement deux raies d'intensités plus faibles et situées vers $144 \text{ et } 147 \text{ cm}^{-1}$ (à 100K). En raison de l'importance du bruit de fond et de leur présence au pied du massif des bandes, ces deux raies deviennent moins facilement repérables à des températures plus élevées.

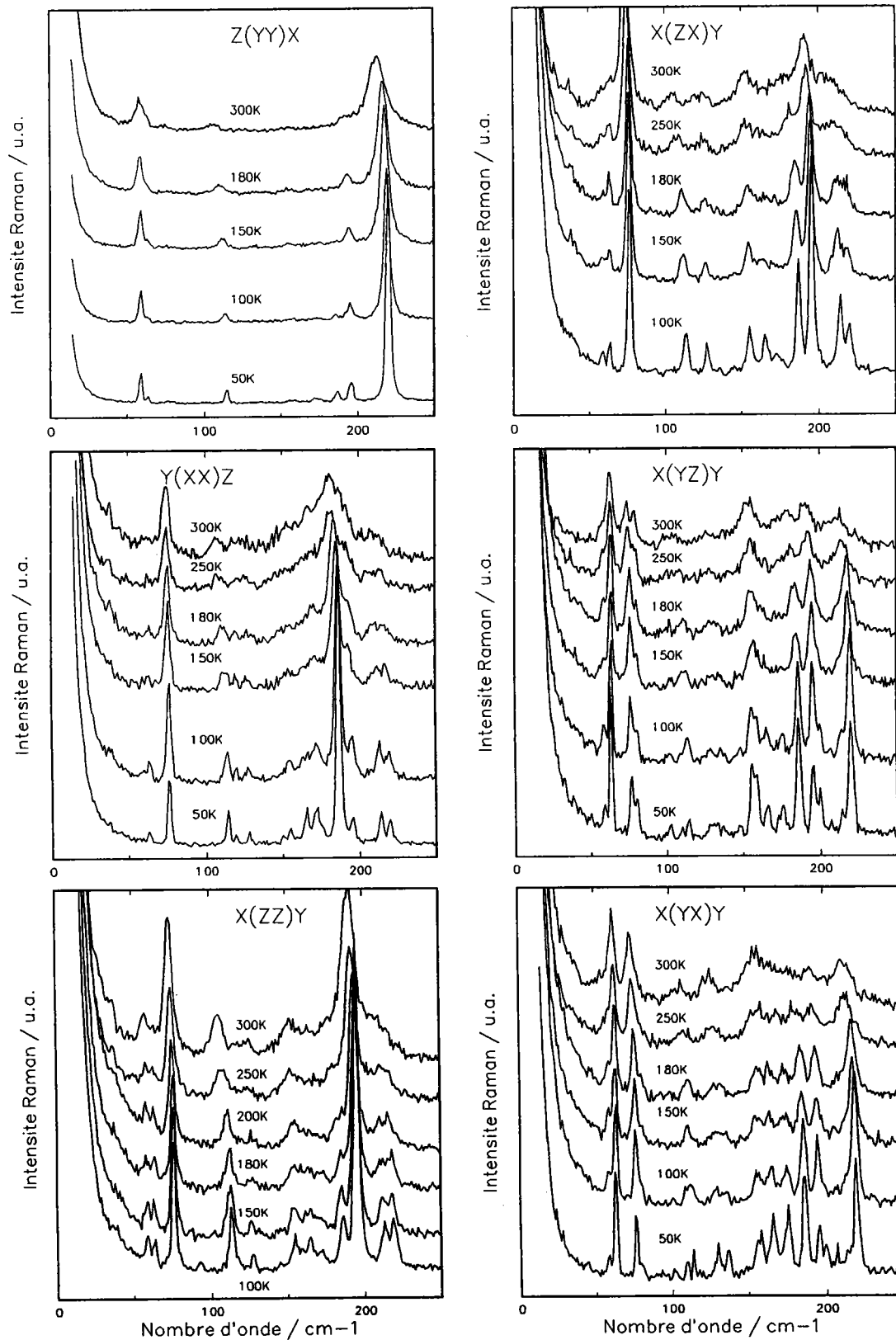


Figure 2-2 : Evolution en température des spectres polarisés de diffusion Raman dans la région 0 - 250 cm⁻¹

Cependant, à "basses températures" on peut aussi observer l'apparition d'un certain nombre de faibles raies de diffusion, difficilement détectables à température ambiante.

A la température de 50K, sur les spectres (YX, YZ), nous notons la présence d'une petite raie très étroite à 205 cm^{-1} , qui se voit couvrir par l'élargissement des raies voisines quand la température augmente. On distingue également deux raies étroites d'intensité faible à 109 et 199 cm^{-1} , qui s'élargissent et prennent respectivement la forme d'un épaulement faible à côté des bandes à 113 et 195 cm^{-1} lorsque l'on élève la température. En outre, on observe une bande faible sur le spectre ZZ et extrêmement faible sur les spectres (XX, ZX), centré vers 92 cm^{-1} , ainsi qu'une petite bande à 105 cm^{-1} sur le spectre XX.

Afin de mieux observer certaines raies de faible intensité, nous avons réalisé des mesures complémentaires de diffusion Raman, à la température de 10K, sur un échantillon non taillé, présentant les faces naturelles de croissance. Les expériences ont été ainsi effectuées selon des axes X' et Z' à 45° des axes cristallographiques X et Z, contenus dans le plan perpendiculaire à l'axe Y.

La figure 2-3 présente les spectres de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_2$, dans la gamme de fréquence $0-500\text{ cm}^{-1}$, pour les configurations $Z'(X'Z')Y$, $Z'(X'X')Y$ et $Z'(YZ')Y$ correspondant respectivement aux symétries A_1 , A_1+A_2 et B_1+B_2 du groupe C_{2v} . La configuration $Z'(NPL)Y$, montrée sur la figure 2-3, correspond approximativement à la symétrie A_1+A_2 .

A 10K, cette étude permet d'observer les mêmes structures que dans les spectres polarisés avec une meilleure résolution. On note plus particulièrement que les raies déjà observées avec une amplitude faible (93 , 102 , 110 , 145 , 147.5 , 150 , 200 et 207 cm^{-1} à 10K) sont relativement plus nettes.

Comme il a été vu précédemment, à température ambiante la maille orthorhombique (C_{2v} , $Z=4$) admet en tout 96 modes de vibrations du réseau, dont 3 acoustiques que l'on soustrait aux symétries A_1 , B_1 et B_2 (cf. tableau II/1). Il se décompose en 47 modes de symétrie A_1 et A_2 , et 46 de symétrie B_1 et B_2 . Néanmoins, compte tenu de la dégénérescence effective des symétries $B_1(YZ)$ et $B_2(YX)$ du groupe C_{2v} , qui correspondent à la symétrie E du groupe C_{4v} (cf. tableau II/3), on s'attend à un maximum de 70 modes: 47 modes (A_1+A_2) et 23 modes (B_1+B_2). Ceci explique le nombre important de raies apparaissant dans la région de basses fréquences $0 - 250\text{ cm}^{-1}$.

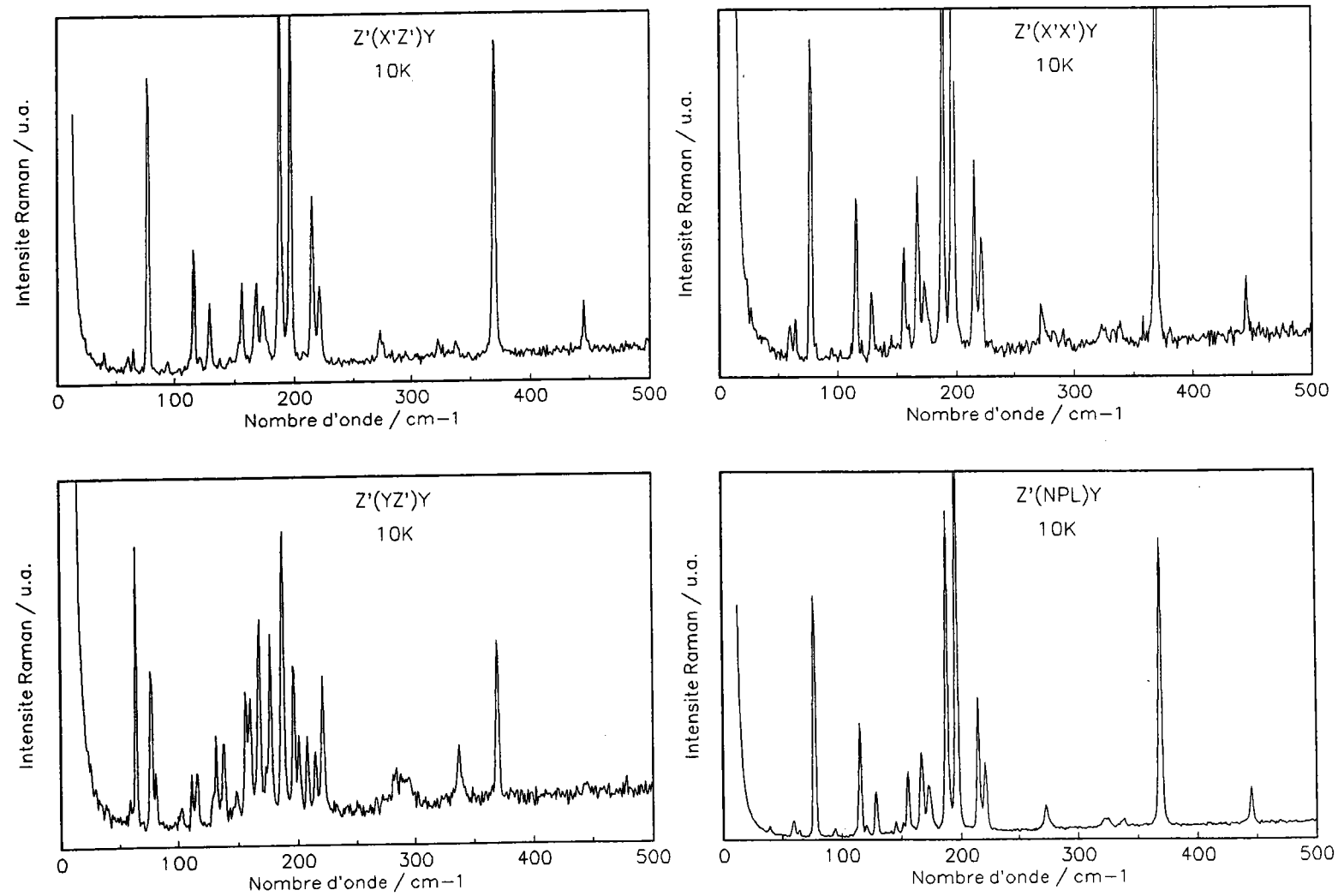


Figure 2-3 : Spectres de diffusion Raman d'un échantillon à faces naturelles (non taillé) à 10 K.

C.3-Tentative d'attribution de certains modes de basses fréquences ($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$).

Les modes de basses fréquences sont donc nombreux et assez difficiles à attribuer puisqu'ils peuvent aussi bien appartenir à une vibration de la matrice halogénée $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ qu'à une vibration "externe" de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$, ou encore à une vibration translatrice des ions chlorures isolés. Toutefois, par analogie avec les travaux de R. MOUKHLISSE^[10] sur des composés chlorocadmiques semblables $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ avec $n=1,2$ et 3 , nous essaierons d'attribuer très approximativement certains de ces modes.

Dans le tableau II/4, nous avons regroupé les valeurs des fréquences des différents modes observés à la température ambiante et à 10K. Leurs différentes intensités relatives (aires intégrées des raies dans chaque polarisation) ont été calculées par un ajustage numérique des spectres expérimentaux (voir D.1.1). La tentative d'assignation est discutée dans la suite.

Dans la région $0-90 \text{ cm}^{-1}$, est attendue l'activité des modes de libration (R) des octaèdres CdCl_6 des feuillettes. Ces modes mettent en jeu les mouvements d'ensemble des octaèdres CdCl_6 , c'est à dire surtout les mouvements des atomes de chlore: on s'attend à ce que l'intensité de diffusion de ces modes soit importante, mais leur fréquence varie peu avec la température. Par conséquent, les modes à $58; 62$ et 74 cm^{-1} peuvent être attribués aux rotations des octaèdres CdCl_6 .

Cependant, cette région présente deux autres modes d'intensité relativement faible, soit 37 et 77 cm^{-1} (épaulement à 74 cm^{-1}); ils sont certainement dus à l'"effet cristal" conformément à ce qui est prévu par le diagramme de corrélation (tableau II/2). Cet "effet cristal" affectant ces modes de libration des octaèdres de feuillettes ($58; 62$ et 74 cm^{-1}) traduit l'existence de l'interaction entre les deux têtes polaires $-\text{NH}_3^+$ et les atomes de chlore.

Les deux modes de haute fréquence à 207 et 213 cm^{-1} se trouvent, dans le domaine habituel des vibrations de valence des liaisons axiales $\nu(\text{Cd}-\text{Cl}_1)$. Ils peuvent être attribués à ce type de vibration, ainsi que le mode situé à 206 cm^{-1} à la température 10K; leur fréquence a varié très peu sous l'influence du cation $(\text{denH}_3)^{3+}$.

Le mode à 180 cm^{-1} peut être attribué à la vibration de valence des liaisons basales $\nu(\text{Cd-Cl}_2)$; on le retrouve pratiquement à la même fréquence dans $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ ^[10].

Le mode à 190 cm^{-1} apparaît avec une bande large, très intense dans le spectre ZZ, moyennement intense dans les spectres XX et ZZ, et moyennement faible dans les spectres (YY, YX et YZ). Ce mode met en jeu des mouvements des liaisons type-hydrogène N-H...Cl. Il peut être attribué soit à un mode $\nu(\text{N-H...Cl})$ de ces liaisons, soit au mode de vibration translatore T'_Y des groupes $(\text{denH}_3)^{3+}$, couplé avec un des modes de vibration de ces mêmes liaisons type-hydrogène.

Le mode à 200 cm^{-1} à la température de 10K, qui se présente sous forme d'épaule de la bande 190 cm^{-1} , peut être attribué soit au mode de translation T'_Y , soit à la vibration de valence $\nu(\text{Cd-Cl}_1)$.

Les fréquences des modes de vibration de déformation des angles $\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1$ sont attendues dans le domaine $150\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons attribuer les modes situés vers 150, 153, 157, 165 et 172 cm^{-1} à ce type de vibrations $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$.

Dans la région de $100\text{-}140 \text{ cm}^{-1}$, le mode situé vers 106 cm^{-1} a un comportement semblable aux vibrations de déformation des angles $\text{Cl}_1\text{-Cd-Cl}_1$. On peut donc attribuer ce mode à une vibration de déformation $\delta(\text{Cl}_1\text{-Cd-Cl}_1)$.

Il reste dix modes à attribuer, situés à 93, 102, 110, 120, 128, 130, 136, 145, 147 et 150 cm^{-1} à la température de 10K.

Il est difficile d'obtenir une attribution de ces modes, puisque cette région contient des modes "externes" de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$, des translations des ions chlores isolés, ainsi que les modes de déformation $\delta(\text{Cl}_1\text{-Cd-Cl}_1)$. Seul un calcul des modes normaux peut permettre une attribution complète des ces raies.

Une première remarque s'impose: comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons dénombré 70 modes actifs en diffusion Raman, mais le nombre observé est nettement inférieur. Comme déjà annoncé dans le chapitre I, ceci montre que les effets dynamiques entre les

vibrations "externes" des chaînes $(\text{denH}_3)^{3+}$ d'une part et les vibrations internes de feuillets $(\text{CdCl}_4)_n^{-2n}$ d'autre part, sont très faibles.

C.4- Diffusion quasi-élastique.

Dans le but d'étudier le comportement en température des spectres quasi-élastique dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$, nous avons effectuée des mesures de diffusion stockes et antistockes, sur la région de "très basses" fréquences ($-50 \text{ cm}^{-1} < \omega < 50 \text{ cm}^{-1}$), en chauffant le cristal de 10K à l'ambiante par paliers de 20K.

La figure 2-4 représente les spectres enregistrés dans différentes configurations géométriques: X(ZX)Z, X(ZY)Z, X(YX)Z, X(YY)Z, et Y(XX)Z.

La région de "très basses " fréquences possède deux contributions: une fraction de la raie Rayleigh (diffusion élastique) d'une part et la diffusion quasi-élastique d'autre part. La largeur de la diffusion Rayleigh est très étroite et n'excède pas 7 cm^{-1} pour toute la gamme de températures considérée. La diffusion quasi-élastique apparaît assez large en fréquence, et semble s'étaler jusqu'à 50 cm^{-1} .

Pour toutes les températures, on peut remarquer que les spectres de symétrie X(ZY)Z, X(YX)Z, et X(ZX)Z présentent un faible effet de la polarisation sur les intensités globales. L'intensité de la configuration X(ZX)Z est supérieure d'environ 1.5 fois à celle des deux autres. Cette anisotropie apparaît importanté dans la polarisation X(YY)Z (facteur d'environ 2), mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que les trois configurations précédentes.

Il convient de constater que, les spectres ZX, ZY et YX mesurés à la température ambiante(300K) et 100K, présentent une diminution nette en intensité par rapport à celle mesurée à la température basse 165K.

Tableau II/4: Tentative d'attribution de certains modes de vibration du réseau de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

| Nombres d'onde en cm^{-1} | | | Intensités relatives à 300K ^a | | | | | | symétrie C_{2v} | Tentative d'attribution |
|------------------------------------|------------------|------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|
| No. | 10K ^b | 300K | Z(YY)X A ₁ | Y(XX)Z A ₁ | Y(ZZ)X A ₁ | X(ZX)Y A ₂ | X(YX)Y B ₂ | X(YZ)Y B ₁ | | |
| 1 | 38 | 37 | | m | m | tf | | | A ₂ (?) | rotations CdCl ₆ |
| 2 | 59 | 58 | 18 | tf | 8 | 9 | 20 | 26 | A ₁ | rotations CdCl ₆ |
| 3 | 63 | 62 | tf | 5 | 6 | 8 | 66 | 68 | B ₁ + B ₂ | rotations CdCl ₆ |
| 4 | 76 | 74 | | 58 | 43 | 100 | 40 | 37 | A ₂ +(A ₁ ?) | rotations CdCl ₆ |
| 5 | 80 | 77 | | | | | 20 | 42 | B ₁ + B ₂ | rotations CdCl ₆ |
| 6 | 93 | | | tf ^c | f ^c | f ^c | | | A ₁ ou A ₂ | |
| 7 | 102 | | | | | | | f | | |
| 8 | 110 | | | | | | tf ^c | tf ^c | B ₁ +B ₂ | |
| 9 | 114 | 106 | 5 | 16 | 20 | 13 | 17 | 21 | | $\delta(\text{Cl}_1\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 10 | 120 | 118 | | tf | | | | | A ₁ | |
| 11 | 128 | 123 | | 22 | 7 | 14 | | | A ₁ ou A ₂ | |
| 12 | 130 | 125 | | | | | 23 | 16 | B ₁ +B ₂ | |
| 13 | 136 | 128 | | | | | 23 | 16 | B ₁ +B ₂ | |
| 14 | 145 | | | | tf ^c | tf ^c | | | | |
| 15 | 147 | 142 | | | | | | tf | | |
| 16 | 150 | | | tf ^c | | | | | A ₁ | |
| 17 | 154 | 150 | | 22 | 11 | 23 | 23 | 37 | | $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 18 | | 153 | | | | | 26 | 37 | B ₁ +B ₂ | $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 19 | 166 | 157 | | 11 | f | 11 | 53 | 53 | | $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 20 | 173 | 165 | | 18 | f | 14 | | | A ₁ ou A ₂ | $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 21 | 176 | 172 | tf | | | | 50 | 47 | B ₁ +B ₂ | $\delta(\text{Cl}_2\text{-Cd-Cl}_1)$ |
| 22 | 187 | 180 | tf | 100 | 8 | 22 | 43 | 79 | | $\nu(\text{Cd-Cl}_2)$ |
| 23 | 196 | 190 | 7 | 65 | 100 | 66 | 26 | 100 | A ₁ +(A ₂ ?) | T' _Y [$\nu(\text{NH...Cl})$] |
| 24 | 200 | | | | | | f ^c | m ^c | B ₁ +B ₂ | T' _Y ou $\nu(\text{Cd-Cl}_1)$ |
| 25 | 206 | | | | | | tf ^c | tf ^c | B ₁ +B ₂ | $\nu(\text{Cd-Cl}_1)$ |
| 26 | 214 | 207 | | 5 | 3 | 44 | tf | tf | A ₂ | $\nu(\text{Cd-Cl}_1)$ |
| 27 | 220 | 213 | 100 | 5 | 3 | 14 | 100 | 16 | A ₁ | $\nu(\text{Cd-Cl}_1)$ |

- a) l'intensité de référence **100** dans chaque polarisation est celle de la bande la plus intense.
- b) nombres d'onde des modes observés dans les spectres du cristal non taillé à la température de 10K.
- c) intensité de modes observés (relativement nettement) à basses températures.
 tf: très faible; f: faible; m: moyennement faible.

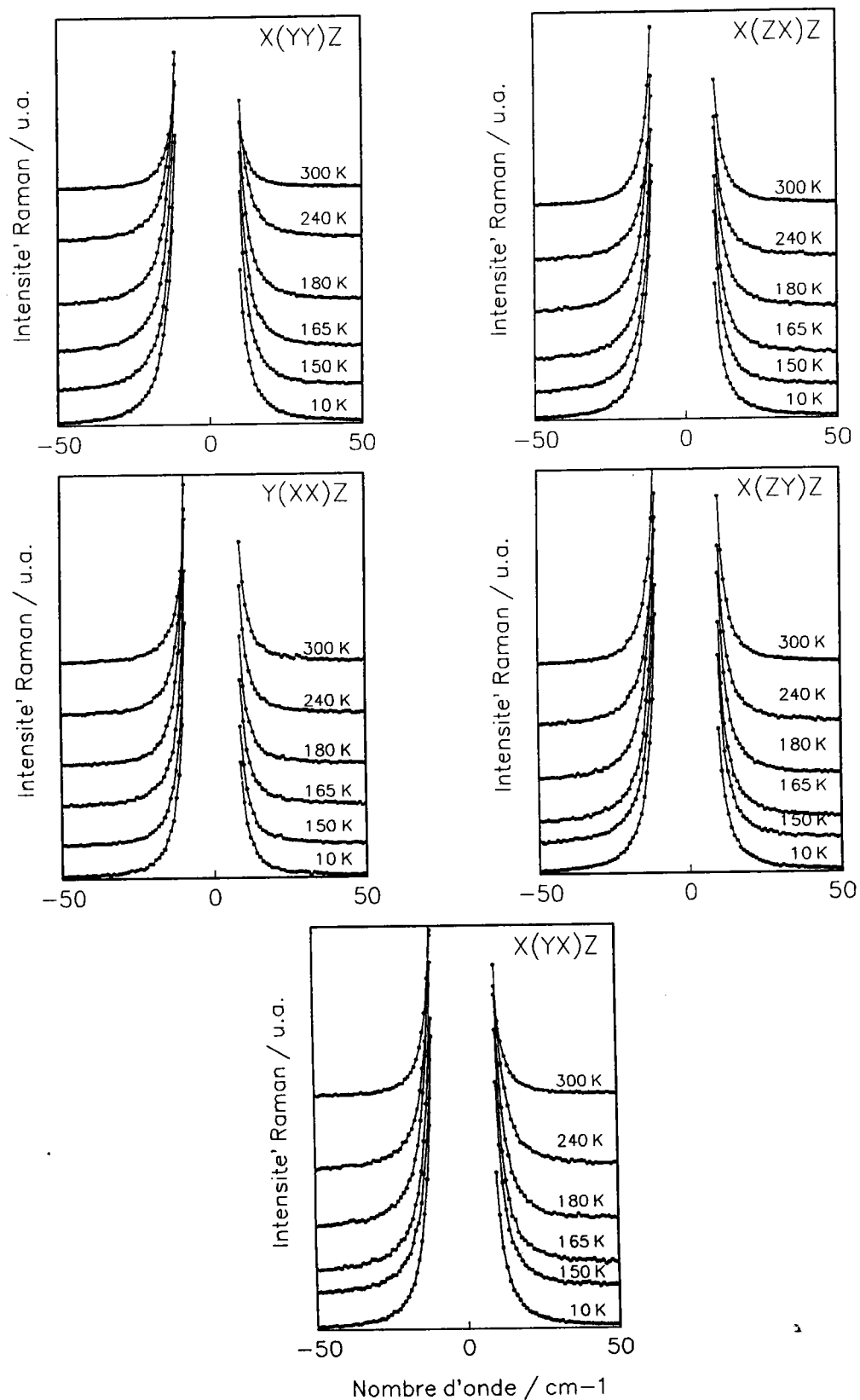


Figure 2-4 : Spectres de diffusion quasi-élastique en fonction de la température.

D- MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION DE PHASE DANS (denH₃)Cd Cl₅.

D.1- Par étude du comportement en température des raies phononiques.

D.1.1-Ajustement des spectres expérimentaux.

Pour obtenir des informations plus précises, les intensités ont été analysés, pour chaque température comprise entre 10 et 428K. L'ajustement numérique a été effectué à l'aide d'une fonction réponse Lorentzienne d'un oscillateur quasi-harmonique:

$$I(\omega) = A_p(T) \frac{\omega_p^2 \Gamma_p \omega}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_p^2 \omega^2} + B(T) \quad (2-3)$$

où $I(\omega)$ est l'intensité de diffusion Raman, $\omega_p(T)=2\pi\nu_p(T)$ la fréquence propre de l'oscillateur, $\Gamma_p(T)$ son coefficient d'amortissement, $A_p(T)$ est l'amplitude de la raie spectrale et enfin $B(T)$ est l'intensité de bruit de fond. $\nu_p(T)$, $\Gamma_p(T)$ et $A_p(T)$ constituent donc les trois paramètres caractéristiques ajustables pour chaque raie du spectre.

Les profils expérimentaux des différents spectres ont été ajustés à l'aide d'un programme d'informatique de moindres carrés non linéaires du type Marquart-Levenberg, pouvant traiter simultanément huit raies spectrales au plus. Sur la figure 2-5 on présente les résultats des ajustements numériques, pour quelques températures et configurations de diffusion. Par exemple, dans la région de fréquence correspondant au massif de bandes (140-250 cm⁻¹) le modèle reproduit correctement les spectres expérimentaux.

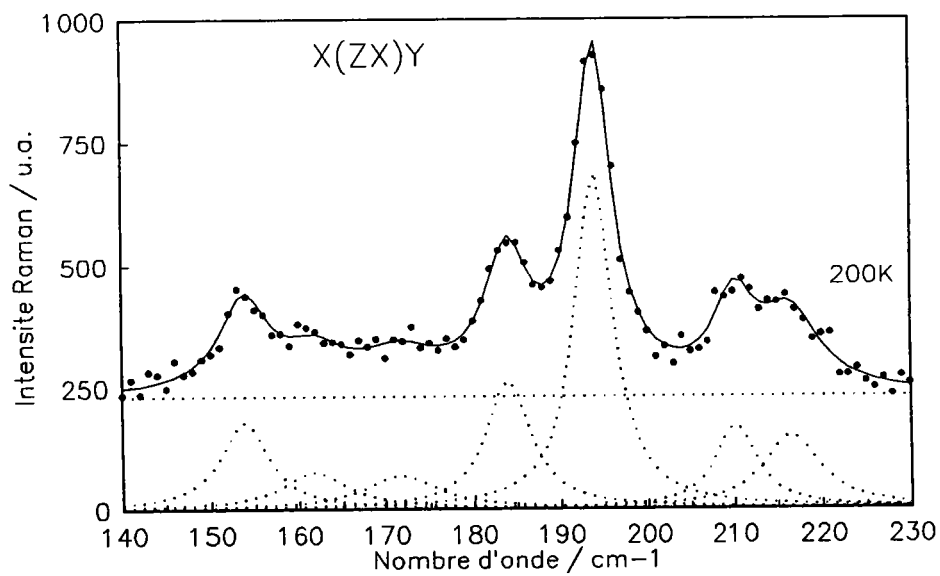
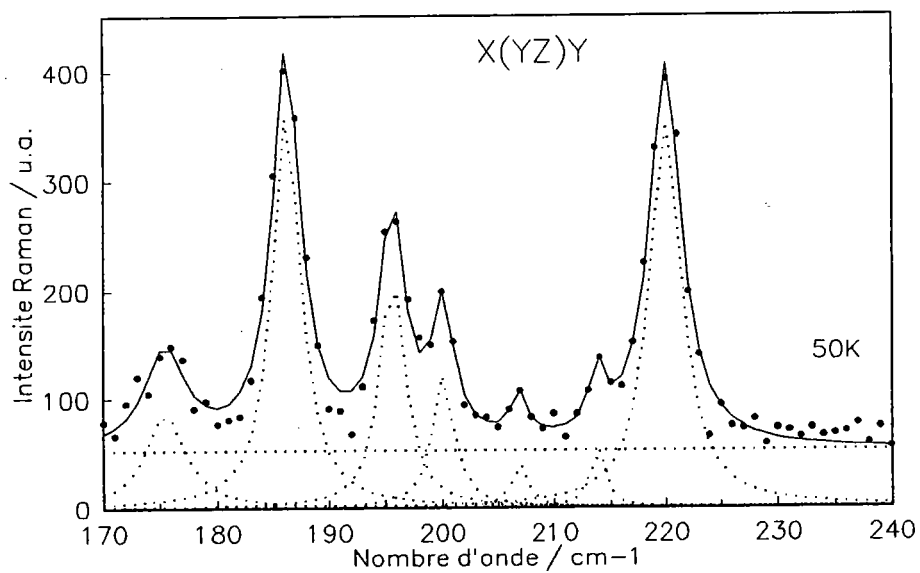


Figure 2-5 : Illustration de l'ajustement des spectres expérimentaux de diffusion Raman.

D.1.2- Dépendance en températures des paramètres spectraux ν_p et Γ_p .

a)- Cas des raies phononiques de basse fréquence ($\nu_p < 250 \text{cm}^{-1}$).

Pour pouvoir détecter une transition de phase éventuelle, nous avons reporté (figures 2-6(a,b) et 2-7(a,b)) la dépendance en température des fréquences ν_p et des amortissements Γ_p des raies principales dont l'amplitude reste importante au moins de 10K à la température ambiante. Ces raies sont situées à: 58, 62, 74, 77, 105, 123, 180, 190, 207, et 213 cm^{-1} à température ambiante; elles sont dénommées dans la suite respectivement P1...P10.

On constate que, les modes P2 à P4 présentent une fréquence pratiquement stable, sur la gamme de températures allant de 10K à $\sim 170\text{K}$, mais avec une légère décroissance pour la raie P2 à 62 cm^{-1} . Au delà de 170K, la fréquence de ces raies montre une décroissance presque linéaire lorsqu'on augmente la température.

D'autre part, les modes P5 à P10 montrent une faible diminution de leur fréquences ν_p entre 10K et $\sim 170\text{K}$; cette diminution devenant relativement accentuée quand la température croit au dessus de $\sim 170\text{K}$: la fréquence de tous ces modes évolue presque linéairement **avec un changement de pente à proximité de $\sim 170\text{K}$.**

De plus, l'accroissement de l'amortissement Γ_p de toutes les raies (y compris la raie P1 à 58 cm^{-1} dont la fréquence est insensible à l'effet de la température) d'abord très lent, entre 10K et environ 100K, puis, au delà de 100K, plus rapide sous l'effet de l'augmentation de la température, pour devenir important à haute température. On peut noter que la courbe des amortissements Γ_p présente une anomalie d'inflexion proche de la température 170K.

Ces anomalies de variation, touchant ν_p et Γ_p , sont le signe de l'existence d'une transition de phase à une température voisine de 170K.

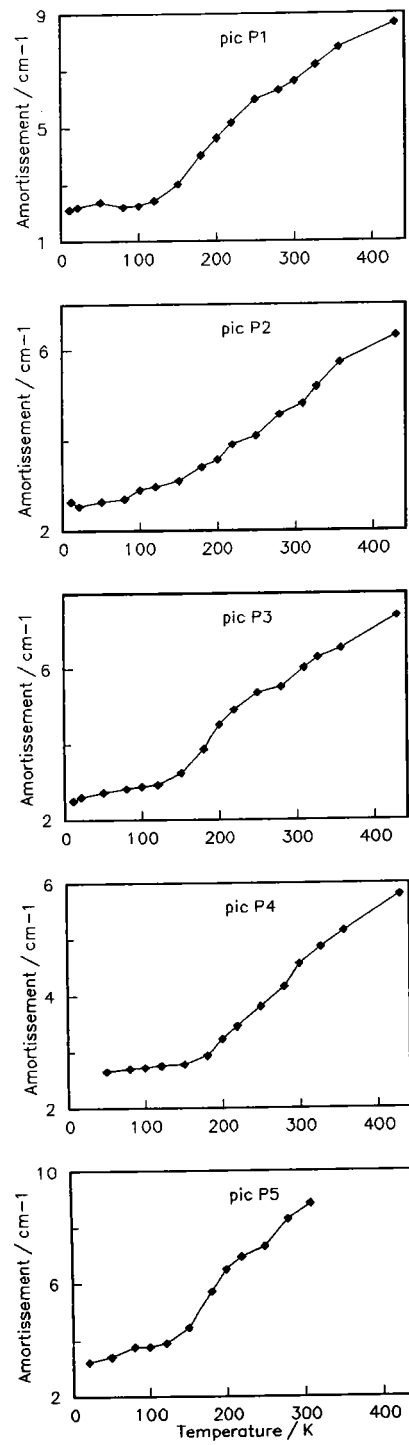
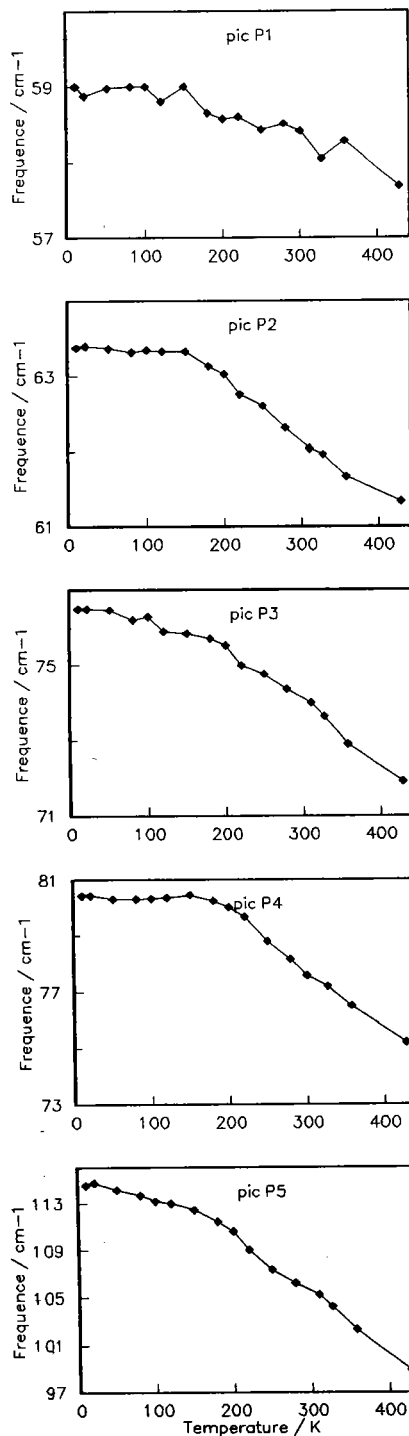


Figure 2-6a : Fréquence des modes en fonction de la température.

Figure 2-7a : Amortissement des modes en fonction de la température.

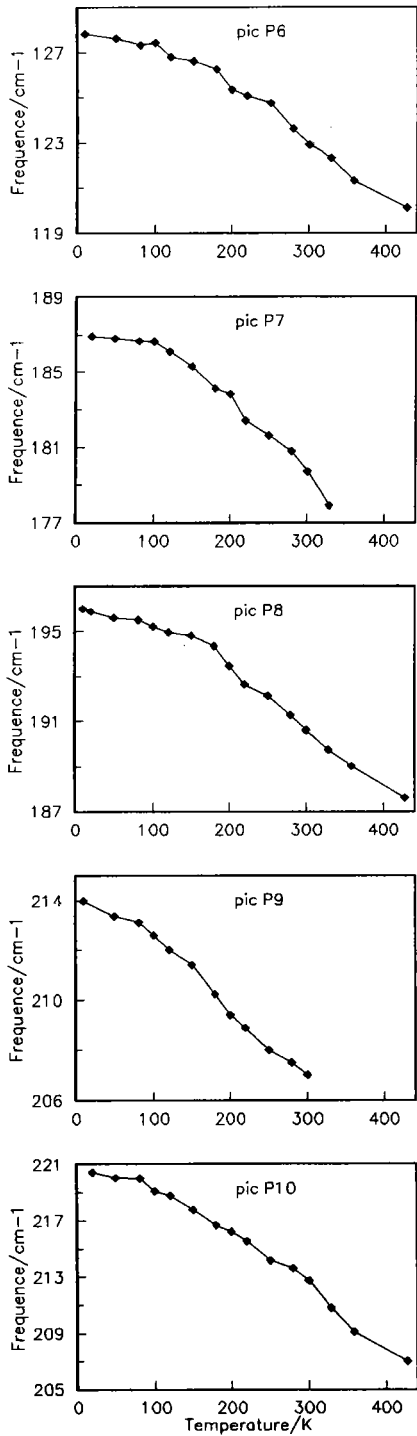


Figure 2-6b: Fréquence des modes en fonction de la température.

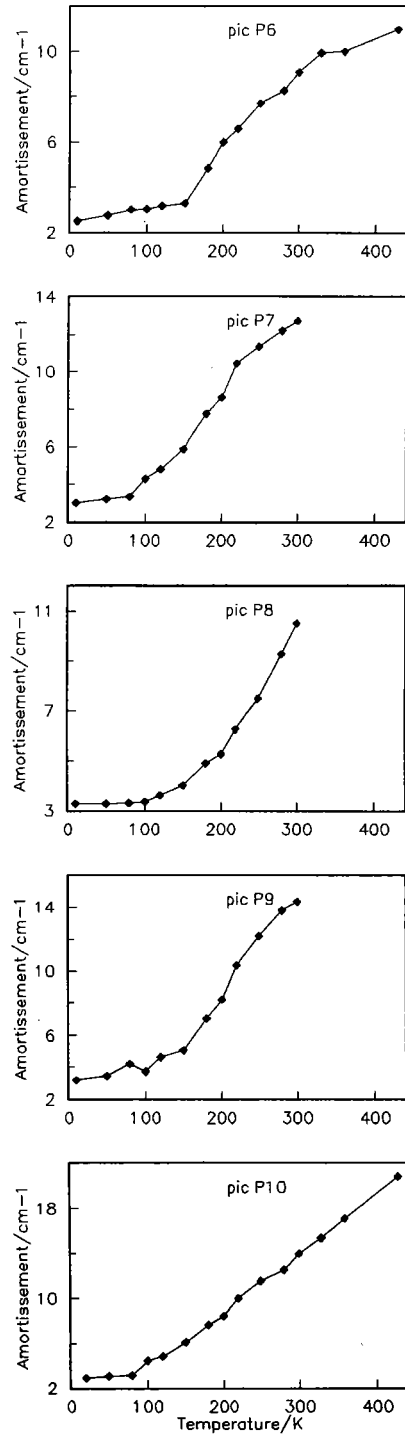


Figure 2-7b : Amortissement des modes en fonction de la température.

b)- Etude particulière de la raie P12 à 353 cm^{-1} .

Les variations des paramètres ν_{12} et Γ_{12} , seront représentées et discutées dans le chapitre III (figures 3-4 et 3-5, P12). En se rapportant à ces figures, on s'aperçoit que l'évolution avec la température, de la fréquence ν_{12} et de l'amortissement Γ_{12} , fait apparaître plus clairement que dans le cas des raies de basses fréquences précédentes, un changement de phase à $T_c \cong 168\text{K}$. Aussi, il est également important de suivre le comportement en température de l'aire intégrée S_{12} de cette raie. Les figures 2-8 et 2-9 donnent respectivement S_{12} en fonction de T et $\log(S_{12})$ en fonction de $1/T$. L'évolution de $S_{12}(T)$ permet de constater un point d'inflexion situé à $T_c=168\text{K}$. Le tracé de la courbe $\log(S_{12})$ en fonction de $(1/T)$ révèle une linéarité dans deux domaines de températures, et confirme la transition de phase à la température $T_c=168\text{K}$.

D.2- Analyse du profil des spectres quasi-élastiques.

L'ajustement des spectres expérimentaux de "très basses" fréquences a été faite selon le procédé suivant:

- Le profil de la partie quasi-élastique a été ajusté en utilisant le modèle simple de pic central du type de relaxation de Debye corrigée des effets quantiques:

$$L(\omega) = [\bar{n}(\omega) + 1] \frac{S_R \Gamma_R \omega}{\omega^2 + \Gamma_R^2} \quad (2-4)$$

où $\bar{n}(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ est le facteur de population de Bose-Einstein, $S_R(T)$

l'intensité du relaxateur et $\Gamma_R(T)$ son amortissement (largeur à mi-hauteur).

- Pour reproduire le profil de la fraction d'intensité diffusée élastiquement (raie Rayleigh), nous avons employé un paramétrage approprié sous forme d'une fonction Gaussienne centré évidemment sur $\omega = 0$:

$$G(\omega) = S^* \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\Gamma}\right) \quad (2-5)$$

où $S^*(T)$ est l'intensité de la raie Rayleigh et Γ sa largeur à mi-hauteur.

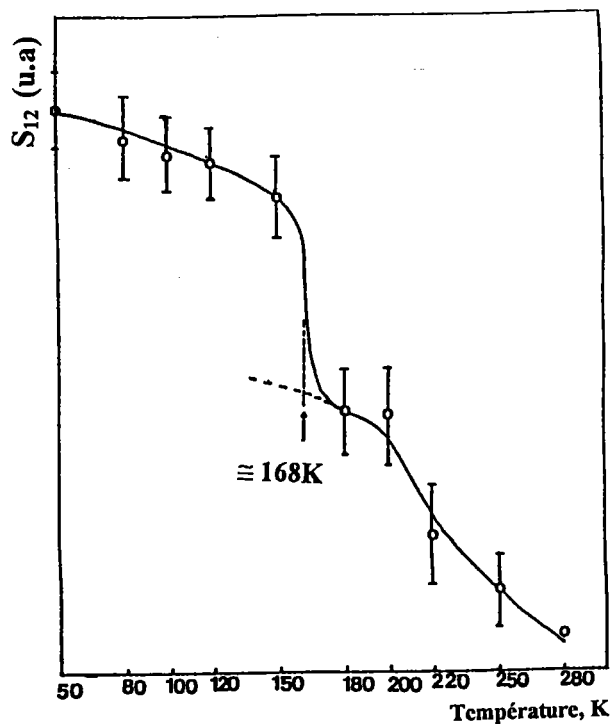


Figure 2-8 : Intensité intégrée du mode à 353 cm^{-1} en fonction de la température.

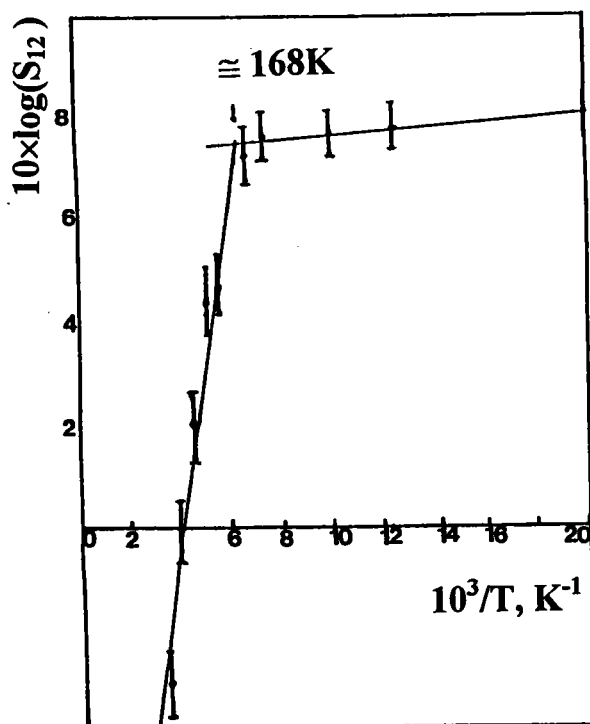


Figure 2-9 : Logarithme de l'intensité intégrée du mode à 353 cm^{-1} en fonction de l'inverse de la température.

L'intensité du spectre de "très basses" fréquences s'écrit alors:

$$I(\omega) = L(\omega) + G(\omega) \quad (2-6)$$

Cette expression de l'intensité sous la forme de somme nous a permis de reproduire de façon satisfaisante les spectres expérimentaux pour différentes températures.

A chaque configuration de diffusion, nous avons imposé à la largeur Γ de la raie Rayleigh d'être constante pour chaque température. Pour chaque température T , les paramètres ajustables sont : $S_R(T)$, $\Gamma_R(T)$ et $S^*(T)$.

L'ajustement des spectres expérimentaux à l'aide de l'expression (2-6) n'est pas univoque et demande un soin particulier. Pour ajuster les spectres expérimentaux à une nouvelle température, la méthode consiste à utiliser les paramètres calculés à la température immédiatement précédente. Les paramètres initiaux sont construits à la température de 10K.

Sur la figure 2-10 on montre l'accord obtenu entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés, pour quelques températures et géométries de diffusion. La dépendance en température des intensités intégrées J_{Ra} et J_{re} respectivement de la raie Rayleigh et du relaxateur, ainsi que la largeur Γ_R de ce dernier sont montrées.

D.2.1- Diffusion élastique de la raie Rayleigh.

La dépendance en température de l'intensité intégrée de la raie Rayleigh J_{Ra} calculée dans les cinq symétries (figure 2-11), illustre un comportement très critique à la température $T_c \cong 168K$ dans chaque configuration de mesure:

- On observe un accroissement continu lorsqu'on s'approche de la température T_c ; cet effet devenant nettement accentué en s'approchant de la transition.
- Aux températures suffisamment distantes de T_c ($|T - T_c| \geq 80K$), le paramètre J_{Ra} présente une décroissance lente, qui est marquée sur les spectres XX et YY. L'effet de polarisation apparaît dans toutes les configurations mais les spectres YX et ZY semblent présenter une allure similaire.

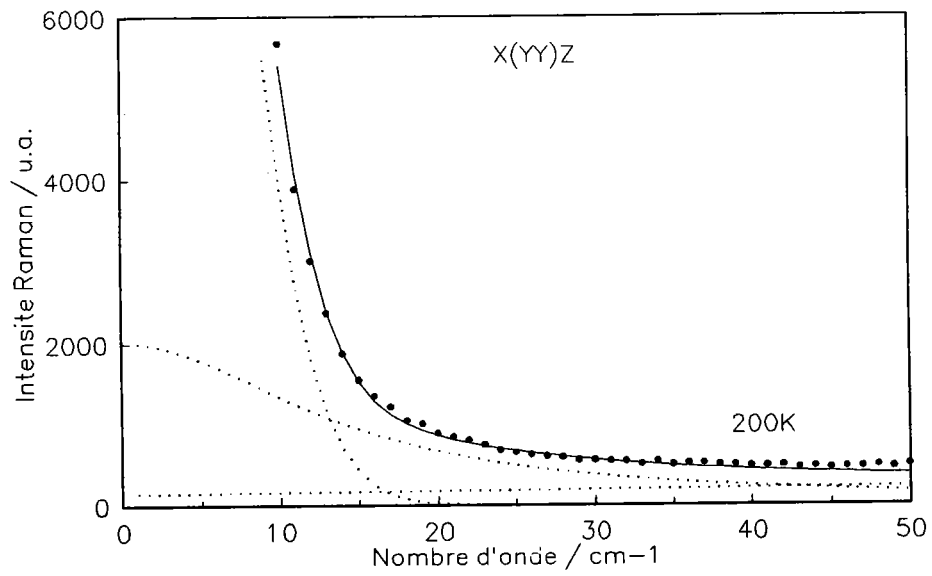
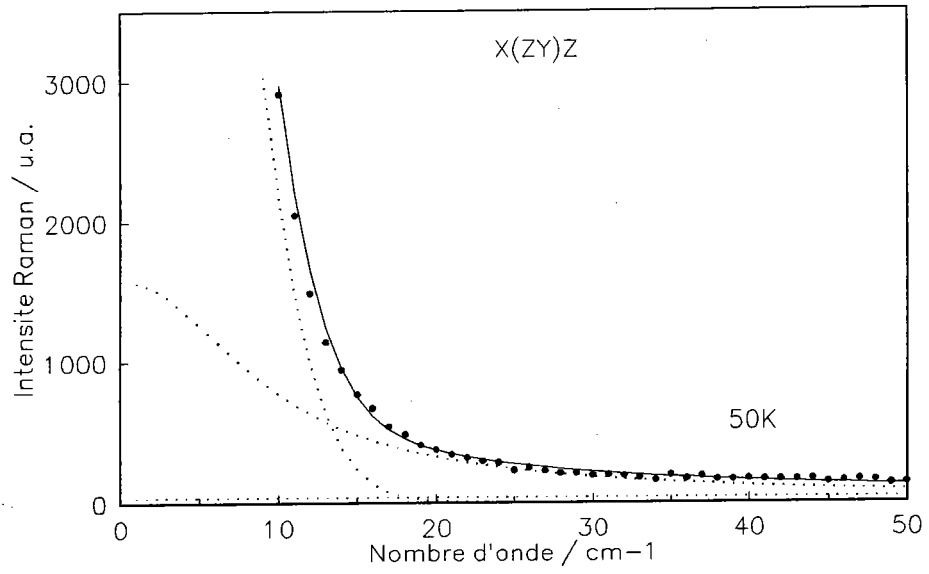


Figure 2-10 : Illustration de l'ajustement des profils de la diffusion quasi-élastique.

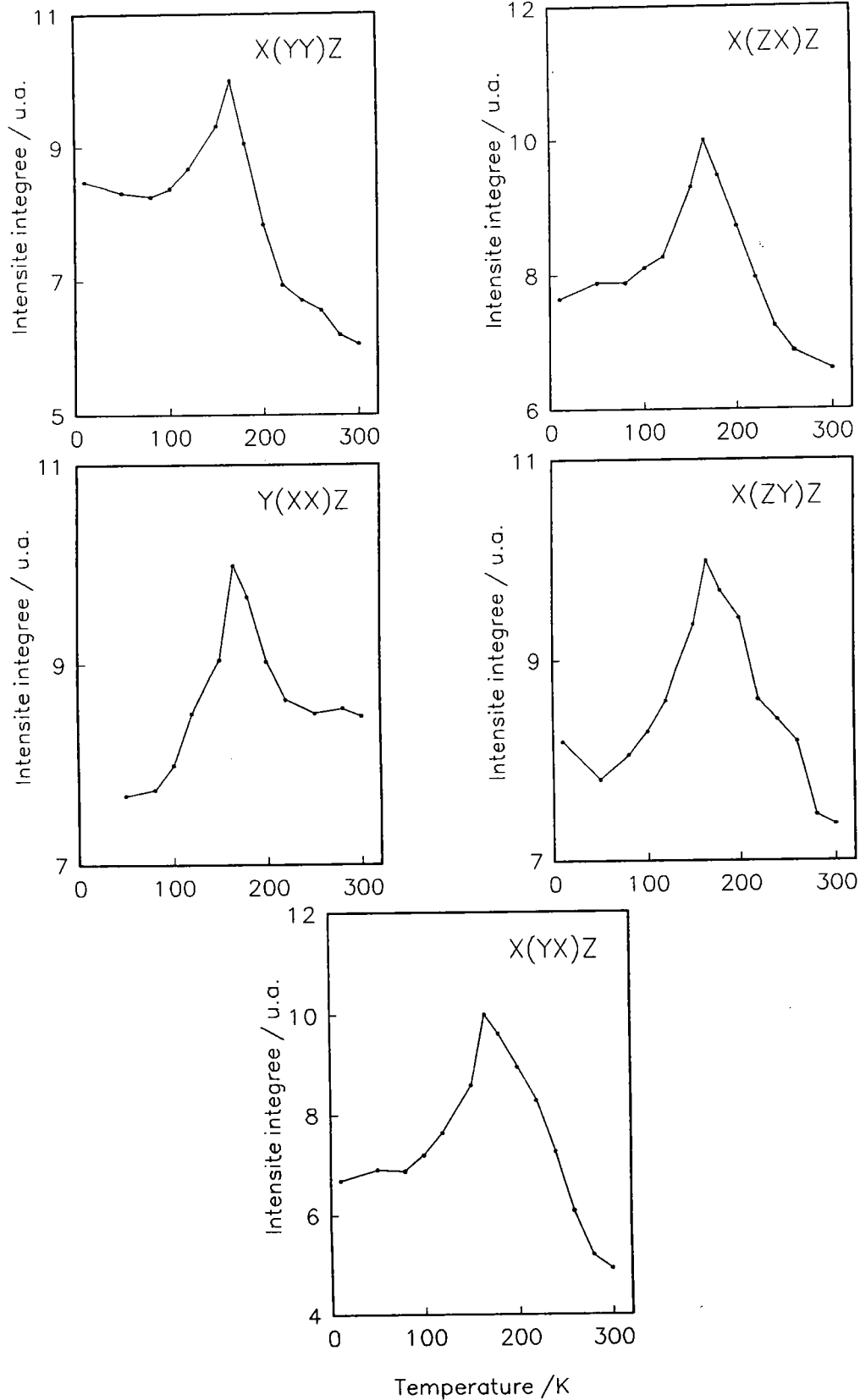


Figure 2-11 : Intensité intégrée de la raie Rayleigh en fonction de la température pour différentes polarisations.

D.2.2- Diffusion quasi-élastique.

a)- Intensité intégrée.

L'évolution en température de l'intensité intégrée du relaxateur J_{re} (figure 2-12), présente une allure différente selon la configuration de diffusion. En effet, dans le cas des spectres (ZX, YX et ZY), on remarque une hausse très significative lorsque T tend vers la température de transition $T_c \cong 168K$. Cette augmentation notable pour ces trois symétries est caractéristique d'une région critique. Dans le cas des spectres (XX,YY), le paramètre J_{re} présente pratiquement une stabilisation en dessous de T_c ; au dessus de T_c , J_{re} subit une forte diminution quand la température augmente et dans le spectre XX, J_{re} décroît lentement à plus haute température.

b)- Paramètre Γ_R .

La figure 2-13 permet de suivre l'évolution du paramètre Γ_R du relaxateur, en fonction de la température, dans les différentes polarisations.

Comme le montre le calcul, le paramètre Γ_R augmente, sous la montée en température, avec un comportement critique de même type dans toutes les géométries au voisinage de T_c : il subit une augmentation continue et plus rapide dans la gamme de températures comprises entre 100 et 220K; la courbe correspondant au paramètre Γ_R présente également une inflexion à $\approx 168K$.

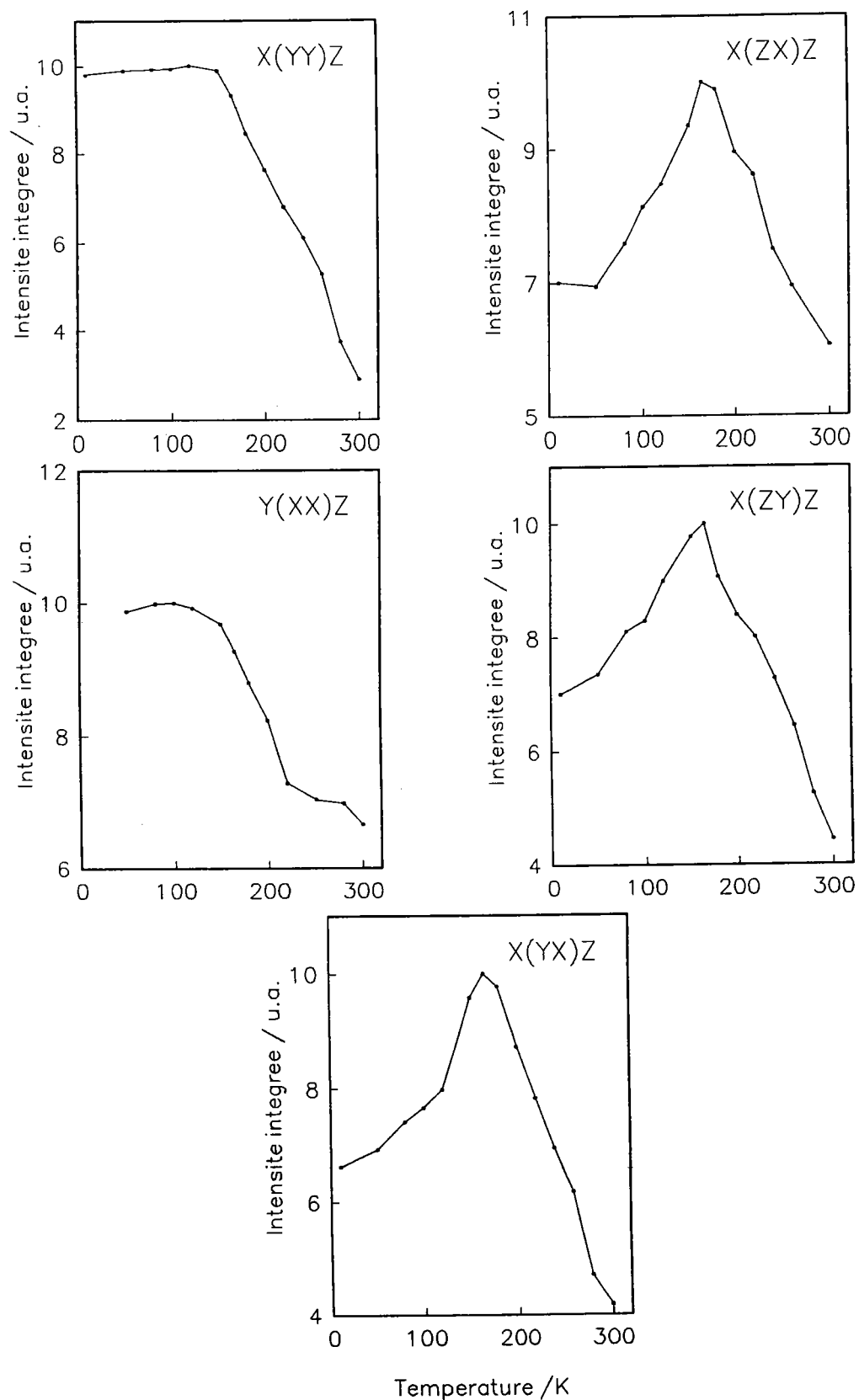


Figure 2-12 : Intensité intégrée du relaxateur en fonction de la température pour différentes polarisations.

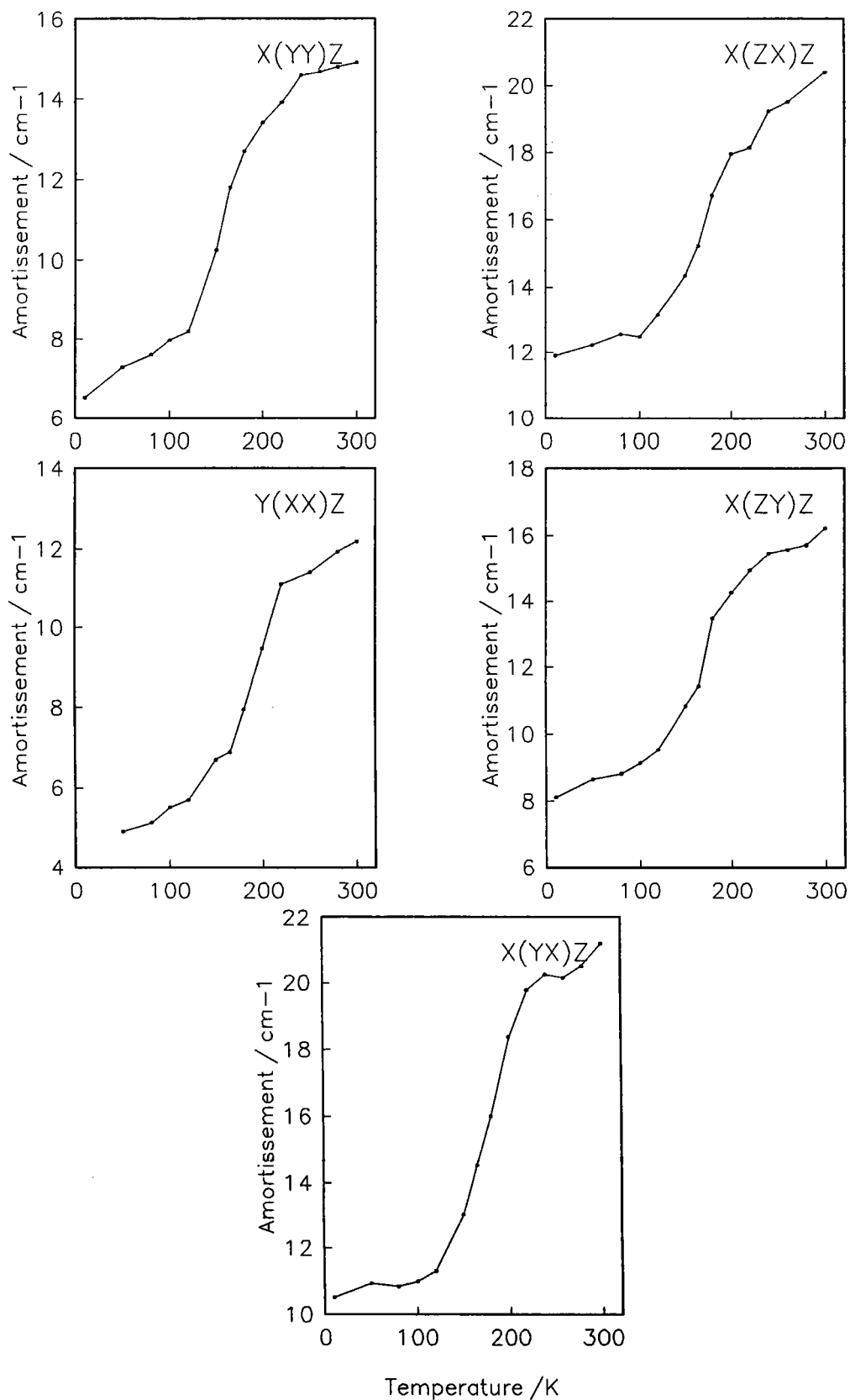


Figure 2-13 : Amortissement du relaxateur en fonction de la température pour différentes polarisations.

Aussi, l'analyse de ces résultats met en évidence la présence d'une dynamique relaxionnelle impliquant des intensités intégrées dépendantes fortement de la température et de la polarisation. Cette dynamique montre également l'existence d'un relaxateur (à l'origine d'une diffusion centrale) responsable de cette transition.

Signalons enfin que la transition que nous avons mise en évidence à $T_C \cong 168\text{K}$, ne peut être attribuée à un changement structural. En effet, outre que le nombre des modes observés en dessous de T_C reste égal à celui des modes au dessus de T_C , les polarisations des spectres restent toujours caractéristiques d'une structure orthorhombique quasiment quadratique de part et d'autre de cette température de transition.

CHAPITRE III

ASPECTS DYNAMIQUES DE LA TRANSITION DE PHASE A

$T_c=168$ K.

INTRODUCTION.

Dans ce chapitre notre but est d'essayer d'expliquer le mécanisme transitionnel du matériau. A cette fin, nous allons accorder une attention particulière à la région comprise entre 250 et 500 cm^{-1} qui, à la suite des études^[10,11,17] effectuées par spectroscopie Raman sur des composées presque analogues au $(\text{deH}_3)\text{CdCl}_5$, s'est révélée fondamentale pour la caractérisation de la dynamique transitionnelle.

En s'appuyant sur les variations thermiques des paramètres spectraux, à l'aide des modèles usuels basés sur le mécanisme ordre-désordre, on déduit de nombreuses informations intéressantes permettant de comprendre le mécanisme et la nature de la transition de phase de ce composé.

Nous développerons ce chapitre en trois sections:

- Dans la section A, nous présentons les résultats expérimentaux de cette région spectrale (250-500 cm^{-1}) et nous les discutons en faisant un lien avec d'autres composées de ce type. Ce lien a une importance pour la justification des modèles que nous nous proposons de présenter.
- La section B concernera la comparaison de l'expérience avec la théorie et l'interprétation de l'évolution thermique des caractéristiques des spectres Raman: fréquence (ν_p), amortissement (Γ_p) et l'intensité réduite (I_p).
- Dans la section C nous nous proposons d'expliquer les élargissements observés des modes de réseau par des effets de désordre.

Dans la suite de l'exposé, nous désignerons par ORT la phase "orthorhombique à la température ambiante", c'est à dire à $T > T_C$, et par BT la phase "basse température", c'est à dire à $T < T_C$.

A- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE LA ZONE SPECTALE (250-500 cm⁻¹) ET DISCUSSION.

Dans la zone spectrale de 250 à 500 cm⁻¹, nous attendons les modes internes des cations (denH₃)³⁺, en particulier les modes de torsions et de déformations du squelette.

Sur la figure 3-1, nous avons représenté, à différentes températures, quelques spectres de diffusion Raman obtenus de 10 à 428 K, selon les différentes géométries de diffusion Z(YY)X, Y(XX)Z, X(ZZ)Y d'une part et X(ZX)Y, X(YZ)Y, X(YX)Y d'autre part.

Les profils des raies ont été ajustés à l'aide de la relation (2-3) du chapitre précédent. Pour mieux mettre en évidence l'existence des anomalies thermiques sur l'intensité de diffusion, nous avons utilisé les intensités réduites I_p des raies, définies par:

$$I_p(T) = \frac{\omega_p}{\bar{n}(\omega) + 1} A_p(T) \quad (3-1)$$

où $\bar{n}(\omega)$ est le facteur de population de BOSE-EINSTEIN. Le choix de ce procédé nous le justifierons en section B.3.

Afin de cerner le plus précisément possible le mécanisme transitionnel, nous attribuons les raies en effectuant le lien avec la littérature ^[10,11,17] concernant l'étude par spectroscopie Raman des composés analogues: "tétrahalogénures métalliques de diammonium" [NH₃(CH₂)_nNH₃MX₄ où M = Cd²⁺, Mn²⁺; X=Cl⁻ et n=3,4,5] et de leurs dérivés sélectivement deutérés.

Notons qu'aucune raie pouvant être interprétée ou traitée comme mode mou n'est observée dans les spectres de basses fréquences.

La figure 3-1 montre, à une même échelle, l'évolution en fonction de la température des spectres de type: A₁(XX, YY, ZZ), A₂(ZX), B₁(YZ) et B₂(YX). Dans cette gamme d'énergies, la similitude constatée des spectres (XX, ZZ) d'une part et (YZ, YX) d'autre

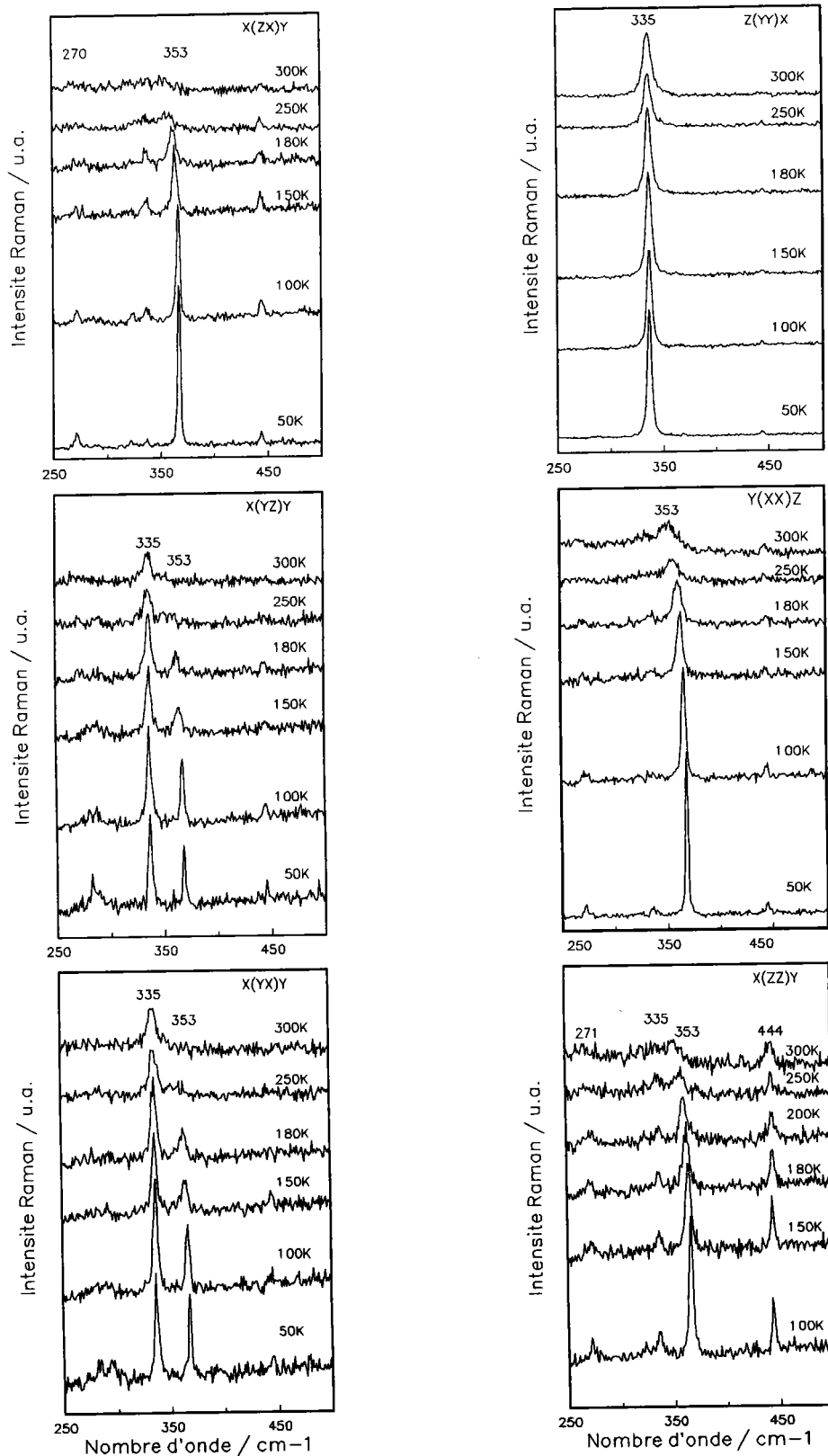


Figure 3-1 : Spectres de diffusion Raman en fonction de la température dans la gamme de fréquences allant de 250 à 500 cm⁻¹ pour différentes polarisations.

part, reflète la nature quasi-quadratique de la structure du matériau. L'élément essentiel des spectres de la figure 3-1, réside dans la présence de deux bandes situées à 335 cm^{-1} et 353 cm^{-1} à température ambiante, dénommées respectivement P11 et P12. Nous allons maintenant présenter les résultats de ces deux raies :

• La raie P12 à 353 cm^{-1}

La raie P12 à 353 cm^{-1} est particulièrement intéressante. Elle varie de 353 cm^{-1} à 300 K jusqu'à 369 cm^{-1} à 10 K. Dans la phase ORT, à température ambiante, elle est très fortement élargie et nettement moins intense; néanmoins, elle apparaît relativement faible sur les spectres $A_1(\text{XX et ZZ})$ et $A_2(\text{ZX})$ mais très faible sur les spectres $B_1(\text{YZ})$ et $B_2(\text{YX})$ (cf.figure 3-1).

Nous constatons trois faits remarquables quant à l'évolution thermique de la raie, tant dans sa structure que dans sa forme générale:

- La figure 3-4 (paragraphe B.1) montre que la fréquence diminue lentement quand on augmente la température puis, à la transition BT-ORT, la diminution s'accroît dans la phase ORT avec un changement de pente important. Dans cette région spectrale, il ne peut s'agir que d'un mode mettant en jeu la vibration des liaisons type-hydrogène $\text{NH}\dots\text{Cl}$. La variation importante de la fréquence traduit naturellement un changement de potentiel d'interaction dû à la transition de phase .
- Dans la phase BT, la raie a une structure "fine" jusqu'à environ 100 K (cf. figure 3-1). Au delà de cette température, elle présente un élargissement progressif et continu très marqué au passage de T_c , en particulier dans les spectres XX , ZZ et ZX (voir fig.3-5(P12), paragraphe B.2). Cette augmentation considérable de l'amortissement est caractéristique du désordre dynamique des cations dans ce type de composés.
- La dépendance en température de l'intensité réduite I_p , des spectres (XX et ZX), dans les deux phases BT et ORT est reportée sur les figures 3-3 (P12). On

constate une chute importante de I_p lorsqu'on approche la température de transition. Au-delà du voisinage de T_c^+ ($\Delta T > 40$ K), I_p diminue très lentement d'une manière ne correspondant pas au simple processus de BOLTZMANN.

Ce comportement anormal en température de la fréquence ν_p , de la largeur à mi-hauteur Γ_p et de l'intensité réduite I_p de la raie, nous conduit à attribuer cette raie à une vibration mettant en jeu les groupements $-\text{NH}_3^+$. L'évolution thermique des paramètres spectraux est typique des modes de torsions $\tau(-\text{NH}_3^+)$ dans cette région spectrale^[10,11,17]. Nous attribuons donc cette raie au mode de torsion des $-\text{NH}_3^+$. Du point de vue du dénombrement des vibrations au centre de zone (0, 0, 0), ce mode est actif en diffusion Raman dans la phase ORT dans les quatre symétries A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

Ainsi, le fort élargissement de ce mode par élévation de température, déjà amorcé dans la phase BT, et la très forte diminution de I_p dans cette phase, indiquent que la mise en désordre des cations et plus particulièrement la mise en mouvement de réorientation des têtes polaires $-\text{NH}_3^+$ s'amorce déjà dans la phase BT.

• La raie P11 à 335 cm^{-1} .

On constate que le spectre YY de la figure 3-1, présente une seule raie (P11) très intense, large et bien résolue, située à 335 cm^{-1} à température ambiante. Elle apparaît beaucoup moins intense dans les spectres XX, ZZ et ZX ; elle est moyennement intense dans les spectres YZ et YX (cf. figure 3-1).

On peut remarquer aussi que le comportement en température de Γ_p et I_p de cette raie est analogue à celui du mode de torsion $\tau(-\text{NH}_3^+)$, alors que la fréquence de la raie est pratiquement insensible à l'effet de la température dans toute la gamme explorée (figure 3-2). Toutefois, on note que l'augmentation progressive et continue de l'amortissement au passage de T_c , devient lente à haute température (voir fig. 3-5(P11), paragraphe B.2).

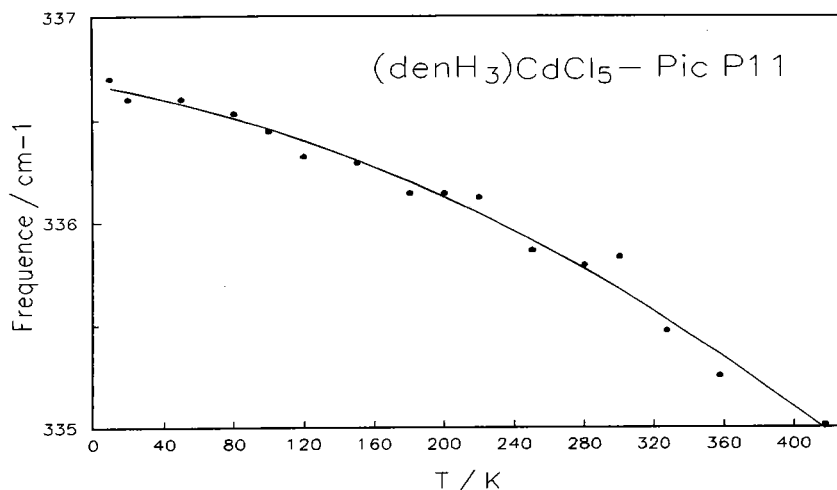


Figure 3-2 : Variation de la fréquence du mode à 335 cm^{-1} en fonction de la température (la ligne est un guide pour l'oeil).

La bande à 335 cm^{-1} , dont la fréquence varie très peu avec la température et dont l'intensité apparaît très forte dans le spectre YY, a un comportement du type de déformations du squelette ^[10,11,17]. De la similitude de sa structure et de son évolution spectrale avec les observations dans des composés semblables ^[10,11,17], on peut attribuer ce mode à la déformation du squelette $\delta(\text{N-C-C})$ ou $\delta(\text{N-C-C-N})$.

Enfin, nous voyons que l'évolution de ce mode semble la meilleure indication de l'existence des effets du couplage importants avec les mouvements de réorientations des groupements $-\text{NH}_3^+$. En effet, si la fréquence est insensible à l'effet de la température, l'intensité correspondante diminue fortement dans la phase BT et sa largeur à mi-hauteur augmente progressivement au passage de la transition de phase.

Il convient également de signaler que l'intensité réduite dans la phase ORT de ces deux modes (335 cm^{-1} et 353 cm^{-1}) croit continuellement à l'approche de T_c . Cette accroissement de I_p est le signe distinctif d'une région critique. Par ailleurs, nous n'observons aucune indication d'un effet d'hystérésis thermique sur l'évolution des paramètres spectraux de ces modes, comme le montre par exemple l'intensité réduite de la polarisation ZX de la raie P12 à 353 cm^{-1} (cf. figure 3-3).

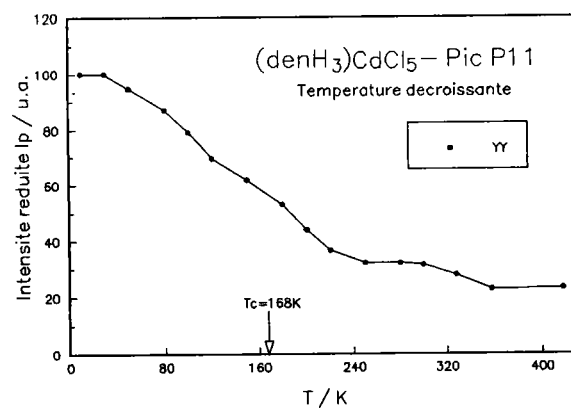
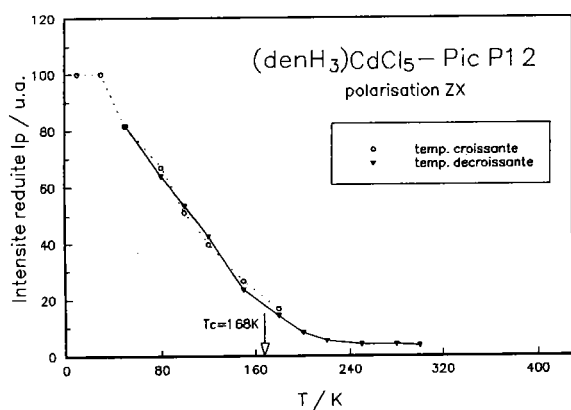
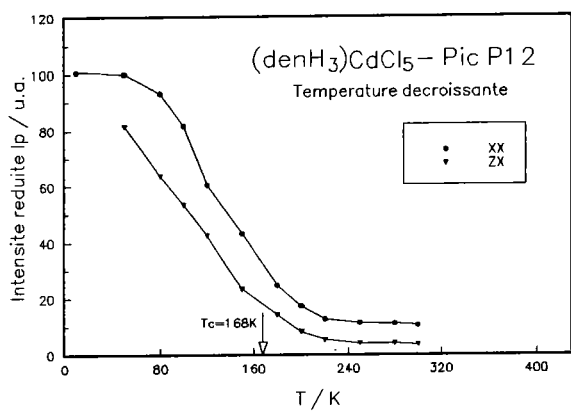


Figure 3-3 : Intensités réduites I_p des pics P11(335 cm⁻¹) et P12(353 cm⁻¹) en fonction de la température (les lignes sont des guides pour l'oeil).

Dans cette région de fréquences figurent également d'autres bandes larges et peu intenses. On constate en particulier que le spectre ZZ présente une raie nette observée à 444 cm^{-1} ; sa fréquence est pratiquement insensible à l'effet de la température mais le profil de la raie s'affine lorsque la température décroît, l'intensité de la bande est faible sur les spectres (XX, ZX) d'une part et très faible sur les spectres (YZ, YX).

Il est à remarquer que les spectres XX, ZZ et ZX sont caractérisés par la présence d'une bande très large située autour de 270 cm^{-1} ; à basse température, cette bande devient mieux définie et d'intensité relativement faible. De même, les spectres YZ et YX comportent également une bande très large et mal définie vers 280 cm^{-1} . A basse température, cette bande se sépare en deux bandes plus faibles situées à 282 cm^{-1} et 294 cm^{-1} .

Sur le spectre ZX, on note en outre une petite bande vers 323 cm^{-1} , elle est moins observable dans la phase ORT et relativement observable dans la phase BT sur les spectres XX et ZZ.

L'observation des bandes à $272, 282, 294$ et 323 cm^{-1} (fréquences mesurées à 10K) est attestée par les spectres de la figure 2-3 (cf. chapitre II, C.2). Là encore, la large bande centrée vers 270 cm^{-1} est typique du désordre de la structure; de ce fait cette bande peut être attribuée au mode de torsion $\tau(\text{N-C-C})$ ou $\tau(\text{N-C-C-N})$.

Quant à la bande à 444 cm^{-1} , elle correspond probablement à une vibration du type "rocking" des groupements $-\text{NH}_2^+$ – qui est retrouvée égale à 427 cm^{-1} dans la structure de l'éthylènediamine^[18]. Par ailleurs, une telle attribution est en accord avec les remarques suivantes:

- la présence, approximativement dans le plan cristallographique (XZ), du groupement central $-\text{NH}_2^+$ – n'exerce pratiquement aucune influence dans la dynamique de structure de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_2$, ce qui explique que la redistribution de l'intensité est pratiquement constante avec la température pour des fréquences supérieures à la fréquence du mode de torsion $\tau(-\text{NH}_3^+)$,

- l'étude des paramètres caractéristiques de cette bande montre qu'ils sont insensibles à la dynamique de réorientation des têtes polaires $-\text{NH}_3^+$.

Cependant, l'attribution de ces bandes n'est pas aisée, du fait que dans ce domaine spectrale les fréquences des modes de torsions ou de déformations dépendent du cation organique et de la matrice chlorée. Seules les études de la dynamique cristalline et isotopiques seraient susceptibles de trancher.

Dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_2$, on remarque une dispersion complète en fréquence des intensités diffusées. Cette dispersion s'étale davantage dans la région correspondant aux modes de torsions et cela est particulièrement vrai pour les spectres $A_1(\text{XX}$ et $\text{ZZ})$, $A_2(\text{ZZ})$ d'une part et $B_1(\text{YZ})$, $B_2(\text{YX})$ d'autre part, dans la phase ORT.

Ces effets pourraient être produits soit par:

- un effet dynamique lié aux processus de réorientation des cations,
- un effet statique dû à la levée des règles de sélection à $\bar{q} = \bar{0}$ comme conséquence du désordre^[19,20].

De plus, les modes caractéristiques de désordre, en particulier le mode de torsion $\tau(-\text{NH}_3^+)$, subissent des effets de température remarquables aussi bien dans la phase ORT et BT.

Ces phénomènes de désordre dans la structure seront pris en compte dans l'élaboration des modèles que nous allons présenter dans la section suivante.

Signalons enfin que les paramètres spectraux ont une variation continue à travers T_c . Cette continuité se produit pour tous les modes de vibration. Ceci indique que la transition de phase est du 2nd ordre. Par conséquent, d'après les conditions de LANDAU, il doit y avoir une relation de groupe à sous-groupe entre la phase parente ORT et la phase BT.

B- INTERPRETATION DE L'ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES SPECTRAUX DE (denH₃)CdCl₅ AVEC LA TEMPÉRATURE.

Dans cette section, les résultats de nos mesures seront discutés à l'aide des modèles à la fois semi-phénoménologiques et microscopiques. Ces modèles sont essentiellement basés sur le mécanisme ordre-désordre de réorientation des cations dans leurs cavités.

Deux modes sont à distinguer dans le cas de désordre orientationnel:

- modes dispersifs tels que les vibrations de la matrice chlorée des feuillets ou les mouvements translatoires de la chaîne (denH₃)³⁺ toute entière. Ces mouvements sont reliés au degré de désordre par l'intermédiaire du schéma de liaisons type-hydrogène N-H...Cl.
- modes non dispersifs liés au mécanisme de désordre comme la vibration de torsion des groupements -NH₃⁺ et les librations du cation (denH₃)³⁺.

C'est ce point de vue qui nous a conduit à présenter, en première partie, l'étude de la région spectrale allant de 250 à 500 cm⁻¹. Il nous semble donc nécessaire de distinguer l'étude du mode de torsion -NH₃⁺ des autres modes internes des cations (denH₃)³⁺ et, ultérieurement, des modes de vibrations du réseau.

Dans la suite, nous abordons le problème d'une manière progressive en développant trois modèles complémentaires appliqués respectivement aux caractéristiques ν_p (fréquence), Γ_p (largeur à mi-hauteur) et I_p (intensité réduite).

Nous comparons les résultats de ces différents modèles à ceux obtenus par d'autres auteurs sur des composés semblables caractéristiques du désordre.

B.1- Dépendance en température de la fréquence.

Le modèle que nous allons adopter ici, est celui de l'oscillateur harmonique. Ce modèle tient compte du désordre orientationnel dans le cristal subi par le phonon lié au processus de self-diffusion. On décrit le mécanisme de ce désordre par une fonction à double puits de potentiel^[21]. Ce type de potentiel est en conformité avec la structure de

(denH₃)CdCl₅. En effet, pour des raisons stériques de la chaîne (denH₃)³⁺, le nombre de puits de potentiel dans lesquels l'ammonium peut se réorienter, est réduit à deux (cf. chapitre I, C.3).

B.1.1- Modèle de l'oscillateur harmonique.

Le potentiel d'un oscillateur harmonique est donnée par ^[21]:

$$V = \left(\frac{\alpha}{2}\right)\omega^2\delta^2 \quad (3-2)$$

où δ désigne la "distance" à laquelle l'énergie d'activation U est égale à la barrière de potentiel V , $\omega (=2\pi\nu)$ est la fréquence de vibration et α la masse effective de l'oscillateur harmonique.

Si le potentiel V varie avec la température, il en est de même pour la fréquence du mode. A présent, considérons une faible variation de V :

$$\Delta V = \frac{\alpha}{2}\delta^2 2\omega\Delta\omega \quad (3-3)$$

où δ^2 est supposée constante avec la température, c'est à dire la partie radiale du potentiel est supposée se déformer peu avec la température. On obtient alors:

$$\frac{\Delta V}{V} = 2\left(\frac{\Delta\omega}{\omega}\right) = 2\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right) \quad (3-4)$$

SEO et al. ^[22] ont montré expérimentalement que la dépendance en température du potentiel V peut être exprimé par une loi de variation thermique linéaire:

$$V = V_0[1 + \gamma(T - T_c)] \quad (3-5)$$

V_0 étant la hauteur de la barrière à T_c et γ est le coefficient de variation thermique.

En combinant les relation (3-4) et (3-5), nous obtenons l'expression suivante de la dépendance en température de la fréquence:

$$\nu^2 = \nu_0^2[1 + \gamma(T - T_c)] \quad (3-6)$$

ν_0 est appelée la " fréquence dure" à T_c .

Généralement, les valeurs de γ sont très faibles et l'équation (3-6) peut être approximée par:

$$v = v_0[1 + \gamma'(T - T_c)] \quad (3-7)$$

avec $\gamma' = \frac{\gamma}{2}$.

B.1.2- Comparaison avec les données expérimentales et Discussion.

Nous avons appliqué l'équation (3-7) au mode de torsion $\tau(-NH_3^+)$. L'ajustement de l'équation (3-7) dans un large domaine de températures, au dessus et en dessous de la température de transition (figure 3-4), permet de déterminer:

- Le coefficient de variation thermique, γ égal à $-4 \times 10^{-4} K^{-1}$ pour $T > T_c$ et à $-2.2 \times 10^{-4} K^{-1}$ pour $T < T_c$.
- Les paramètres critiques: $v_0 \cong 363 \text{ cm}^{-1}$ et $T_c = 168K$.

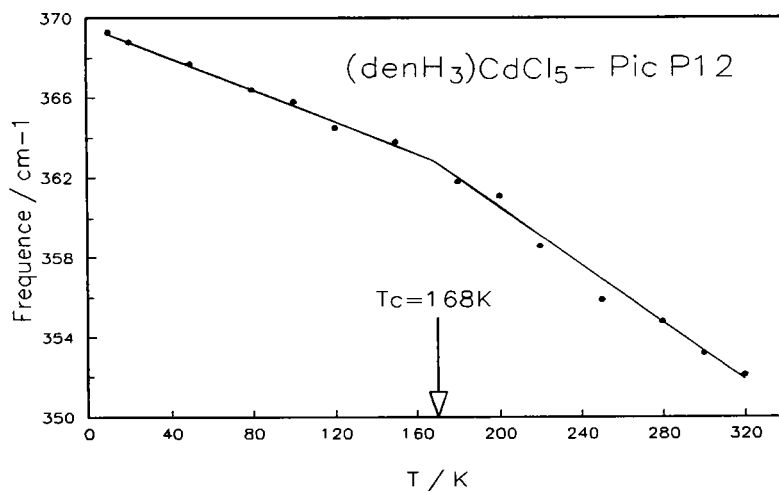


Figure 3-4 : Variation de la fréquence du mode de torsion de $-NH_3^+$ en fonction de la température; la ligne continue résulte de l'ajustement théorique.

On voit que les valeurs de γ sont en effet très faibles et comparables à des valeurs trouvées dans des systèmes similaires, qui sont de l'ordre de $-10^{-4} K^{-1}$ [11,21].

Nous en déduisons que la fréquence de ce mode, dans la phase ORT, diminue d'environ 1.5 cm^{-1} pour une incrémentation de $\Delta T = 20K$. Cette baisse notable des fréquences de vibration de torsion de l'ammonium lors de la transition BT→ORT, traduit

un affaiblissement important de la force des liaisons type-hydrogène et de la barrière de potentiel correspondante.

En résumé: on voit que, contrairement au modèle de COCHRAN relatif au mode mou pour les transitions de phase displacives, la fréquence du mode $\tau(-\text{NH}_3^+)$ à la température de transition ne s'annule pas mais tend vers une valeur finie $\nu_0 = 363 \text{ cm}^{-1}$. Il s'ensuit que la présence d'un mode lié au déclenchement de la transition de phase, est une indication d'un mécanisme ordre-désordre. De plus, ce modèle semble en accord avec l'évolution en température de la fréquence du phonon impliqué dans le mécanisme de la transition.

B.2- Dépendance en température de l'amortissement.

Nous allons établir brièvement le modèle microscopique de self-diffusion permettant d'interpréter le comportement en température de la largeur à mi-hauteur, ou l'amortissement des modes, associés au mécanisme de désordre. Rappelons que ce modèle repose sur le modèle précédemment décrit pour rendre compte de l'évolution de la fréquence (cf. B.1); il suppose l'existence d'un désordre dynamique résultant d'un dédoublement des puits de potentiel à barrière (dynamique ou statique) associés à chaque orientation du cation organique.

En appliquant ce modèle à la raie de torsion $-\text{NH}_3^+$, nous pourrions préciser l'ordre de grandeur du temps de corrélation d'orientation et estimer la hauteur de la barrière de potentiel.

B.2.1- Modèle Brownien des fluctuations corrélées^[23].

Le mécanisme de self-diffusion est un processus de fluctuation dans lequel le déplacement (dynamique ou statique) de la molécule ou de l'ion associé au désordre orientationnel ou à l'agitation thermique de nature diffuse, est caractérisé par le passage d'une orientation à une autre, donc un mouvement de saut d'un puits de potentiel à un autre^[23]. Le temps de corrélation d'orientation^[23] est le temps moyen de réorientation que met l'ion pour passer d'un puits de potentiel à un autre; il est donné par la loi^[23]:

$$\tau_R = \tau_0 \exp(U/ k_B T) \quad (3-8)$$

où τ_0 est un facteur pré-exponentiel et U est l'énergie d'activation; elle est approximativement égale à la hauteur de la barrière de potentiel.

Dans ce formalisme, on considère que le mouvement des phonons associés au mécanisme de désordre est indépendant de la présence du champ de force dans le cristal. Par conséquent le mouvement dynamique de ces phonons est décrit par l'équation de LANGEVIN généralisée^[23]:

$$\dot{u}(t) = -\int_{t_0}^t \Gamma(t-t') u(t') dt' + \frac{1}{m} R(t) + \frac{1}{m} K(t), \quad t > t_0 \quad (3-9)$$

où: m est la masse; $u(t)$ la vitesse à l'instant t ; $K(t)$ la force externe appliquée, décrivant éventuellement l'effet du champ électrique sur l'ion; $R(t)$ la force aléatoire de fluctuation, $\Gamma(t)$ le coefficient de friction ou d'amortissement de la fluctuation en fonction du temps.

Le premier terme de l'équation (3-9) représente une force de retard qui inclut les diverses corrélations entre phonons associés au mécanisme de désordre. Cette force dépend non seulement de la vitesse $u(t)$ du système au temps t , mais aussi des effets mémoires représentés par $\Gamma(t-t')$.

Dans la suite, nous exposerons seulement les principaux aspects de la théorie. Généralement, on suppose que:

- a) L'ion effectue un mouvement Brownien, c'est à dire que la valeur moyenne de $R(t)$ est nulle: $\langle R(t) \rangle = 0$,
- b) La corrélation entre $R(t)$ et $u(t_0)$ est négligeable : $\langle R(t)u(t_0) \rangle = 0$ pour $t > t_0$.

En l'absence de force externe (c'est à dire pour $K(t)=0$), à l'aide de la condition b) ci-dessus, la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation des vitesses s'écrit:

$$\int_0^{\infty} \langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{i\omega + \Gamma(\omega)} \quad (3-10)$$

où $\Gamma(\omega)$ est la transformée de FOURIER de $\Gamma(t)$.

Les conditions stationnaires du système sont définies par^[23]:

Les conditions stationnaires du système sont définies par^[23]:

$$\begin{cases} \langle u(t_0) \dot{u}(t_0) \rangle = 0 \\ \langle \dot{u}(t_0) u(t_0 + t) \rangle = -\langle u(t_0) \dot{u}(t_0 + t) \rangle \end{cases} \quad (3-11)$$

Avec ces conditions et en utilisant l'équation (3-10), on obtient la relation suivante:

$$\int_0^{\infty} \langle \dot{u}(t_0) \dot{u}(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} dt = \langle u(t_0)^2 \rangle \frac{i\omega \Gamma(\omega)}{i\omega + \Gamma(\omega)} \quad (3-12)$$

Dans le cas présent (avec $K(t) = 0$), l'équation (3-9) peut s'écrire sous la forme:

$$\int_0^{\infty} \langle R(t_0) R(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} dt = m^2 \int_0^{\infty} \langle \dot{u}(t_0) \left\{ \dot{u}(t_0 + t) + \int_0^t \Gamma(t-t') u(t_0 + t') dt' \right\} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3-13)$$

En insérant l'équation (3-12) dans (3-13), on obtient l'expression du facteur d'amortissement:

$$\Gamma(\omega) = \frac{1}{m^2 \langle u^2 \rangle} \int_0^{\infty} \langle R(t_0) R(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3-14)$$

En réalité, l'hypothèse a) d'un mouvement Brownien n'est pas parfaite du fait qu'il existe une fonction de corrélation décrivant le mécanisme de fluctuation. Ainsi, dans une approximation classique de fluctuations Gaussienne-Brownienne (valable pour des temps longs), la valeur moyenne de l'ensemble $\langle R(t)R(t') \rangle$ peut être représenté par:

$$\langle R(t)R(t') \rangle = C \cdot G(\tau) \quad (3-15)$$

où: $\tau = |t-t'|$, $G(\tau) = \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_c})$ est la fonction d'auto-corrélation dans le temps des processus de fluctuations (c'est à dire d'orientations) d'un ion avec lui-même, C est une constante caractérisant l'intensité des forces locales de fluctuations, la constante τ_c est le temps de corrélation d'orientation τ_R cité plus haut.

Dans cette hypothèse de fluctuations Gaussiennes-Browniennes, le temps τ_c ou τ_R décrit donc le comportement statistique du désordre dynamique dans lequel l'ion est réparti statistiquement entre deux configurations équivalentes.

En utilisant les équations (3-14) et (3-15), on trouve que l'expression du facteur d'amortissement est fonction de la fréquence ω et du temps de corrélation τ_R :

$$\Gamma(\omega) = \frac{C}{m^2 \langle u^2 \rangle} \cdot \frac{\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (3-16)$$

Comme nous l'avons vu, la formule (3-16) ne prend en compte que le processus de relaxation orientationnelle. Pour rendre compte de la relaxation vibrationnelle dans le facteur d'amortissement, nous avons suivi la méthode de P. DA R. ANDRADE et al.^[24] qui consiste à séparer ces deux contributions. On suppose que l'effet d'anharmonicité sur Γ évolue suivant la loi linéaire et on obtient alors une expression du facteur d'amortissement plus complète:

$$\Gamma = (a + bT) + C \cdot \frac{\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (3-17)$$

Le premier terme de cette expression représente l'influence de l'anharmonicité et le second terme caractérise le processus thermique orientationnel de nature diffuse. Généralement, $\omega^2 \tau_R^2 \gg 1$; ceci permet d'écrire l'amortissement sous la forme:

$$\Gamma = (a + bT) + C' v_0 \exp(-U / k_B T) \quad (3-18)$$

avec v_0 la fréquence du mode lié au désordre à T_C . U est l'énergie d'activation qui, pour le mode lié au désordre, représente approximativement la hauteur de la barrière de potentiel. Compte tenu de l'équation(3-5), on a:

$$U = U_0 [1 + \gamma(T - T_C)] \quad (3-18a)$$

Pour la suite, l'ajustement sera réalisé à l'aide des paramètres phénoménologiques ajustables a , b , C' et U_0 .

B.2.2- Caractéristiques du modèle et discussion.

Dans ce modèle, nous allons essayer d'exploiter quantitativement les résultats expérimentaux. On procède à un ajustement des valeurs expérimentales à l'aide de l'équation (3-18), en utilisant, pour le mode de torsion $-\text{NH}_3^+$, les valeurs v_0 , T_C et γ trouvées en B.1.2.

a)-Application au mode de torsion $\tau(-NH_3^+)$.

Nous avons déterminé les paramètres d'ajustement à partir du spectre $A_2(ZX)$. Les groupements ammonium $-NH_3^+$ présentent un désordre orientationnel dans le plan (ZX) dû au fait que les protons se réorientent principalement dans ce plan.

La figure 3-5(P12) montre l'accord satisfaisant du résultat de l'ajustement. Les valeurs estimées des paramètres phénoménologiques sont:

$a = 2.41 \text{ cm}^{-1}$; $b = 4.72 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C' = 0.18$ et $U_0 = 0.98 \pm 0.02 \text{ Kcal.mole}^{-1} = 4.1 \pm 0.2 \text{ KJ.mole}^{-1}$ (correspondant à $T_{\text{moy}} = 495\text{K}$).

Afin de nous assurer que nous avons limité les erreurs dans la détermination de la hauteur de la barrière de potentiel, dans le spectre $A_2(ZX)$, nous avons examiné le spectre $A_1(XX \text{ et } ZZ)$ dans lequel l'amortissement présente un point d'inflexion remarquable (cf. figure 3-5(P12)). Les paramètres a , b et C' sont, par exemple pour la polarisation XX , $a = 2.34 \text{ cm}^{-1}$; $b = 7.99 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C' = 0.17$. Tandis que $U_0 = 0.96 \text{ Kcal.mole}^{-1} \cong 4\text{KJ.mole}^{-1}$ (correspondant à $T_{\text{moy}} = 486\text{K}$) pour les deux polarisations XX et ZZ .

L'écart relatif de 2%, quant à l'estimation de U_0 , est largement couvert par l'incertitude expérimentale.

Nous concluons que la valeur de la hauteur de la barrière est donc nettement supérieur à l'énergie thermique moyenne à la température ordinaire.

Evaluation du temps de réorientation τ_R :

Le facteur pré-exponentiel τ_0 est la valeur de τ_R à haute température. En première approximation, τ_0 peut être évalué à partir de l'énergie thermique moyenne. En effet, la relation d'incertitude temps-énergie, associée à un système à deux positions de quasi-équilibre, donne la relation d'EYRING:

$$k_B T \approx h / \tau_0 \quad \text{d'où} \quad \tau_0 \cong \frac{h}{k_B T_{\text{moy}}} \quad (3-18b)$$

En prenant $T_{\text{moy}} = 490\text{K}$ on trouve que $\tau_0 = (0.98 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ s}$. Donc, d'après l'équation (3-8), le temps τ_R de réorientation décroît de la valeur $(1.5 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ s}$ à 100K , à la valeur $(0.47 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ s}$ à 300K .

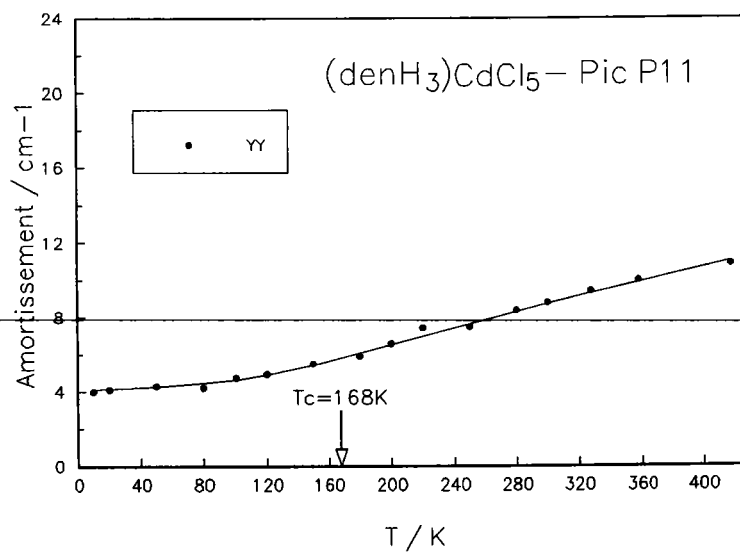
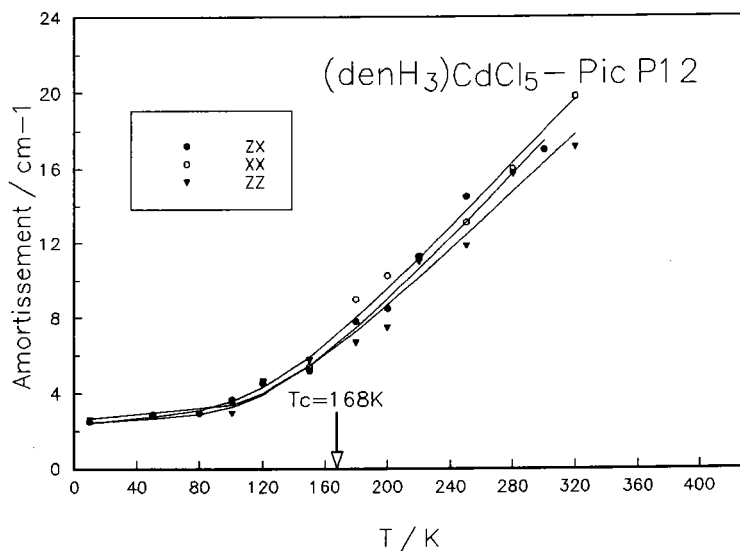


Figure 3-5 : Amortissement du mode de torsion de $-\text{NH}_3^+$ (pic 12) et du mode de déformation du squelette (pic11) en fonction de la température; les lignes résultent de l'ajustement théorique.

b)- Effets dynamiques sur le mode de déformation P11 à 335 cm^{-1} .

Les vibrations de ce mode de déformation peuvent être considérées comme des excitations localisées du fait d'une très faible variation de sa fréquence ν_{11} avec la température (cf. figure 3-2).

Ultérieurement, nous verrons que l'évolution en température de l'élargissement de ce mode ne peut être interprété par le seul phénomène d'anharmonicité.

Ce sont ces raisons qui nous ont incité à envisager qu'une part de l'élargissement est due à une relaxation associée au désordre de réorientation des groupements $-\text{NH}_3^+$. D'après le modèle exposé en B.2.1, la dépendance en température de l'amortissement de ce mode est:

$$\Gamma = (a + bT) + C' \nu_0 \exp(-E_0 / k_B T) \quad (3-19)$$

où C' est une constante de couplage mesurant l'interaction entre la vibration ν_{11} et les mouvements de réorientations des groupements $-\text{NH}_3^+$, E_0 est une énergie d'activation, ν_0 est la fréquence du mode à la température de transition; soit $\nu_0 = 336 \text{ cm}^{-1}$.

Sur la figure 3-5(P11), on montre le bon accord obtenu entre les valeurs expérimentales et calculées (équation 3-19). On obtient: $a=3.95 \text{ cm}^{-1}$; $b= 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C'=0.045$ et $E_0 = 0.88 \text{ Kcal.mole}^{-1} = 3.69 \text{ KJ.mole}^{-1}$.

c)- Discussion des résultats.

Les valeurs expérimentales sont reproduites d'une manière satisfaisante par ce modèle, sauf au voisinage immédiat de T_C pour le mode de torsion $-\text{NH}_3^+$. Cette déviation indique qu'au voisinage de T_C le temps de réorientation τ_R subit un accroissement conséquent quand la température diminue. Ce temps de réorientation est de $(0.47 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ s}$ à 300K. Sans doute à cause du groupement central $-\text{NH}_2^+$ - et pour des raisons stériques de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$, ce temps est probablement égal à celui de la chaîne toute entière.

L'évolution de l'amortissement en fonction de la température montre que la dynamique de ces deux modes est régit, à basse température lorsque la structure cristalline est ordonnée, par une faible anharmonicité caractérisé par une pente b qui varie de $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Le caractère ordre-désordre apparaît en dessous de T_C ; quand le mécanisme de désordre devient prédominant, Γ augmente pratiquement exponentiellement de la même façon que l'inverse du temps de corrélation d'orientation. Par ailleurs, la valeur de la pente b présente une certaine anisotropie selon la direction de polarisation pour le mode de torsion $-\text{NH}_3^+$. Ceci indique que les forces anharmoniques de ce mode sont anisotropes, en accord avec la structure biaxe du cristal.

La valeur de la hauteur de la barrière de potentiel $U(300\text{K}) = 0.91 \pm 0.02 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (déduite du mode de torsion $-\text{NH}_3^+$) comparée à la barrière du potentiel d'ordre 6, $V_6 = 1.2 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ du composé tetrachloro-manganate de 1,3propylène-diammonium^[11], met en évidence l'importance des forces intermoléculaires dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

La valeur de $E_0 = 0.88 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, de même ordre de grandeur que $U(300\text{K}) = 0.91 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, confirme l'idée que nous avons avancée en B.2.2b d'un couplage du mode de déformation ($\nu_{11} = 335 \text{ cm}^{-1}$ à 300K) avec le mouvement de réorientation des groupements $-\text{NH}_3^+$.

B.3-Evolution en température de l'intensité de diffusion Raman.

~~L'évolution thermique de l'intensité réduite I_p (intensité de diffusion Raman corrigée des effets quantiques et du propagateur du phonon) des deux raies caractéristiques du cation $(\text{denH}_3)^{3+}$, a été montré sur les figures 3-3 (paragraphe A).~~

Pour interpréter le comportement thermiques constaté sur I_p , nous allons faire appel au modèle d'ISING des fluctuations corrélées, capable de fournir une interprétation dans toute la gamme de température. Nous reviendrons sur la justification de ce modèle et sur ses hypothèses dans le cas de notre cristal $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$.

Dans un premier temps, nous utiliserons l'activité Raman du mode de torsion $-\text{NH}_3^+$ dans les deux phases, comme une sonde du processus d'ordre pour la transition. Nous pourrons en déduire les exposants critiques δ et β caractérisant respectivement la taille des corrélations spatiales et l'ordre à longue portée. Ensuite, nous appliquerons le modèle au mode de déformation du squelette ($\nu_{11} = 335 \text{ cm}^{-1}$); nous pourrons préciser encore la notion du couplage de ce mode avec les mouvements de réorientation des groupements $-\text{NH}_3^+$.

B.3.1- Généralités:

Le modèle est utilisé pour traiter la diffusion Raman des cristaux orientationnellement désordonnés. Dans le cas d'un désordre, la symétrie de translation du cristal est rompue dans la phase ORT; cependant, cette perte de symétrie de translation n'affecte pas la symétrie locale des éléments du tenseur Raman. Par conséquent, la symétrie de translation peut être maintenue pour les centres de gravité des cations $(\text{denH}_3)^{3+}$ ainsi que pour les octaèdres CdCl_6 et les ions de chlore isolés. On remarque qu' en toute rigueur, il n'est pas possible d'envisager une application directe de la théorie des groupes à un tel système dans la phase ORT ainsi que nous l'avons traité dans le chapitre II. Cependant, dans la phase BT le cristal retrouve progressivement sa symétrie de translation. Les divers auteurs qui se sont penchés sur ce problème^[19,20], ont développé des méthodes de résolution, en remarquant que le désordre produit des effets Raman, essentiellement sur la relaxation des règles de sélection au centre de zone de BRILLOUIN et que dans de nombreux cristaux orientationnellement désordonnés, il semble que les effets de désordre perturbent peu l'aspect mécanique du problème c'est à dire les courbes de dispersion des phonons^[25]. Toutefois, l'aspect mécanique nécessite une bonne connaissance des forces interatomiques. Notons enfin que le désordre peut activer les phonons de tous les points de la zone de BRILLOUIN.

B.3.2- Définition du modèle d'ISING des fluctuations corrélées.

Ce modèle rend compte de trois sortes de mouvements:

- modes non-dispersifs, liés à la dynamique de désordre orientationnel, en particulier le mode de torsion $-\text{NH}_3^-$;
- modes couplés aux mouvements de réorientation des groupements $-\text{NH}_3^+$. Ce type des modes est impliqué indirectement dans la transition de phase. Nous essaierons de mettre en évidence, les conséquences du couplage, en analysant l'intensité Raman diffusée du mode de déformation ($\sim 335 \text{ cm}^{-1}$).
- modes Raman actifs seulement dans la phase ordonnée; à cause du désordre, les modes peuvent s'activer dans la phase désordonnée. Dans ce cas, la section efficace de diffusion Raman au dessus de la température de transition, reflète la densité d'états à un phonon^[26].

Cette théorie a été largement utilisée dans des formes similaires^[26,27]. Nous discutons ses résultats, ensuite nous les comparons à l'expérience.

B.3.3- Résultats du modèle d'ISING.

Nous calculons l'intensité diffusée Raman dans la théorie semi-classique de BORN et HUANG^[28], pour les deux phases BT et ORT.

On désigne les deux orientations possibles et distincts des groupements $-\text{NH}_3^+$, par une variable pseudo-spin σ ; σ ne peut prendre alors que deux valeurs qui sont ± 1 .

L'intensité de diffusion Raman du 1er ordre est donnée par:

$$I(\omega) = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^3} \sum_{\alpha, \beta} n_\alpha n_\beta I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) E_\gamma E_\lambda \quad (3-20)$$

où

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle \mathbf{P}_{\beta\lambda}(t) \mathbf{P}_{\alpha\gamma}^* \rangle dt \quad (3-21)$$

et ω_0 et ω représentent respectivement la fréquence de l'onde incidente et diffusée, n_i la i -ème composante du vecteur unitaire de la direction de polarisation de l'onde diffusée, E_i la i -ème composante du champ électrique de l'onde incidente, $P_{\alpha\beta}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité du cristal.

La variation de la polarisabilité dans le cas d'un cristal, présentant un désordre orientationnel, peut être décrite en développant les composantes $P_{\alpha\beta}$ en série de TAYLOR suivant les puissances des déplacements nucléaires:

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\ell k \mu} P_{\alpha\beta, \mu}(\ell \Lambda) u_{\mu}(\ell)_k + \dots \quad (3-22)$$

Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh. Le second terme est relatif à la diffusion Raman de 1er ordre. Λ représente l'influence du désordre d'orientation de pseudo-spin sur la polarisabilité. $u_{\mu}(\ell)_k$ est le déplacement suivant la direction μ du k -ième ion appartenant à la maille ℓ .

En utilisant l'équation (3-22) on peut écrire:

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \sum_{\substack{\ell k \mu \\ \ell' k' \mu'}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell \Lambda) P_{\beta\lambda, \mu'}^*(\ell' \Lambda) \times \frac{1}{2\pi} \int e^{i\omega t} \langle u_{\mu}(\ell t) u_{\mu'}^*(\ell' 0) \rangle dt \quad (3-23)$$

Nous séparons de la polarisabilité $P_{\alpha\beta}$ la valeur moyenne $\bar{P}_{\alpha\beta}$, qui donne lieu à la diffusion Raman usuelle des modes de centre de zone quand ils sont actifs. Cela permet d'écrire:

$$P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell \Lambda) = \bar{P}_{\alpha\gamma, \mu}(\ell) + \Delta P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell \Lambda) \quad (3-24)$$

Les coefficients $\bar{P}_{\alpha\gamma, \mu}(\ell)$ sont indépendants de l'indice de maille ℓ et Λ , ils représentent alors la partie symétrique comme si le cristal était ordonné:

$$\bar{P}_{\alpha\gamma, \mu}(\ell) \equiv \bar{P}_{\alpha\gamma, \mu}(k)$$

Par contre, les coefficients $\Delta P_{\alpha\beta, \mu}(\ell \Lambda)$ dépendent de ℓ et de l'orientation des pseudo-spin, ce 2ème terme est donc dû plus particulièrement au désordre.

En première approximation, l'effet du désordre sur les vibrations mécaniques du cristal peut être considéré comme négligeable. Par suite, les déplacements $u(\ell t)$ dans chaque phase peuvent être approximativement exprimés par les coordonnées normales de l'état ordonné:

$$u_{\mu}(\ell_k) = (NM_k)^{-1/2} \sum_{\bar{q}, j} e_{\mu}(k|\bar{q}_j) \exp[i\bar{q} \cdot \bar{r}(\ell_k)] Q_j(\bar{q}) \quad (3-25)$$

où

$$Q_j(\bar{q}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\bar{q}_j}}\right)^{1/2} \left[a_{\bar{q}_j}^+ + a_{-\bar{q}_j} \right]$$

$e_{\mu}(k|\bar{q}_j)$ est la μ -ième composante du vecteur de polarisation du phonon appartenant à la branche j du vecteur d'onde \bar{q} ; $\bar{r}(\ell_k)$ correspond à la position d'équilibre de l'ion k ayant la masse M_k , dans la maille ℓ ; les opérateurs a et a^+ sont respectivement l'opération de destruction et l'opération de création d'un phonon.

En portant dans l'équation (3-23) les expressions (3-25) et en tenant compte du fait que à une température donnée les nombres d'occupation de phonons sont distribués suivant une probabilité de BOLTZMANN, on obtient:

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \sum_{\bar{q}_j} \left[\frac{\bar{n}(\omega_{\bar{q}_j}) + 1}{\omega_{\bar{q}_j}} \right] \sum_{\substack{\mu \\ k\mu}} F(\bar{q}_{\beta\lambda\mu k'})^{\alpha\gamma\mu k} \frac{\hbar}{2N(M_k M_{k'})^{1/2}} \times e_{\mu}(k|\bar{q}_j) e_{\mu'}^*(k'|\bar{q}_j) \delta(\omega - \omega_{\bar{q}_j}) \quad (3-26)$$

où

$$F(\bar{q}_{\beta\lambda\mu k'})^{\alpha\gamma\mu k}(\Lambda) = \sum_{\ell\ell'} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell_k \Lambda) P_{\beta\lambda, \mu'}^*(\ell'_{k'} \Lambda') \exp\{i\bar{q} \cdot [\bar{r}(\ell_k) - \bar{r}(\ell'_{k'})]\} \quad (3-27)$$

$\delta(\omega - \omega_{\bar{q}_j})$ représente la fonction de densité d'états pour la diffusion à un phonon.

Dans le but de comparer l'équation (3-26) avec les résultats expérimentaux, nous allons développer la quantité $\Delta F(\bar{q}_{\beta\lambda\mu k'})^{\alpha\gamma\mu k}(\Lambda)$, associée à la partie de polarisabilité dû à l'effet des fluctuations. Dans ce qui suit, on verra que cette quantité représente la "fonction de corrélation" entre les pseudo-spins. Nous évaluons l'effet de ce désordre dans le cadre de la théorie du champ moléculaire "local" d'ORNSTEIN-ZERNIKE^[29].

A cet effet, on introduit la variable pseudo-spin $\alpha_i^{(\ell)}$ dans la valeur moyenne de la "fonction de corrélation", soit, d'après (3-24) et (3-27):

$$\langle \Delta F(\bar{q}_{\beta\lambda\mu k'})^{\alpha\gamma\mu k}(\Lambda) \rangle = \sum_{\substack{\ell_1 \\ \ell_1'}} \Delta P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell_1 k_1) \Delta P_{\beta\lambda, \mu'}^*(\ell_1' k_1') \langle \alpha_{\ell_1}^{(\ell_1)} \alpha_{\ell_1'}^{(\ell_1')} \rangle \exp\{i\bar{q} \cdot [\bar{r}(\ell_1 k_1) - \bar{r}(\ell_1' k_1')]\} \quad (3-28)$$

A présent, on suppose que la corrélation spatiale $\langle \alpha_{i_1}^{(\ell_1)} \alpha_{i_1}^{(\ell_1)} \rangle$ dépend seulement de $|\bar{r}_{i_1}^{(\ell_1)} - \bar{r}_{i_1}^{(\ell_1)}|$. De même, on néglige la fluctuation temporelle et on choisit un temps suffisamment long pour effectuer la moyenne ΔF . Décomposons $\alpha_{i_1}^{(\ell_1)}$ en série de Fourier sous la forme d'une onde de spin d'ISING:

$$\alpha_{i_1}^{(\ell_1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{q}} \sigma_{\bar{q}} \exp[i\bar{q} \cdot \bar{r}_{i_1}^{(\ell_1)}]$$

Si on pose:

$$\Delta P_{\alpha\beta,\mu}(\bar{q}) = \sum_{\ell_1} \Delta P_{\alpha\beta,\mu}(\ell_1) \exp\{i\bar{q} \cdot [\bar{r}_{i_1}^{(\ell_1)} - \bar{r}_{i_1}^{(\ell_1)}]\}$$

Nous aboutissons alors à l'expression suivante:

$$\langle \Delta F(\bar{q}_{\beta\lambda\mu\kappa}^{\alpha\eta\gamma}, \Lambda) \rangle = B_{\beta\lambda\mu\kappa}^{\alpha\eta\gamma} \langle |\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle \quad (3-29)$$

On voit que cette quantité est proportionnelle à la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation.

Dans l'approximation d'ORNSTEIN-ZERNIKE, le terme $\langle |\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle$ de la fonction de corrélation spatiale peut se mettre sous la forme:

$$\langle |\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle = N\eta^2 \delta_{0\bar{q}} + \langle |\Delta\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle \quad (3-30)$$

avec: $\eta = \frac{\langle \sigma(\bar{q} \approx 0) \rangle}{\sqrt{N}}$; η est le paramètre d'ordre d'orientation, traduit donc l'ordre à longue portée pour $\bar{q} \approx \bar{0}$. Sa dépendance en température se limite à $T \leq T_c$ et évolue comme: $\eta \propto (T_c - T)^\beta$ où β est l'exposant critique du paramètre d'ordre.

$$\Delta\sigma_{\bar{q}} = \sigma_{\bar{q}} - \langle \sigma_{\bar{q}} \rangle \text{ et } \langle |\Delta\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle = \frac{1 - \eta^2}{1 - \beta v(\bar{q}) [1 - \eta^2]}, \quad \bar{q} \neq \bar{0} \quad (3-31)$$

$v(\bar{q})$ fait intervenir deux termes:

- l' un dû à l'ordre à courte portée ou interactions entre proches voisins, définit par $v(0)$.
- l'autre dû , dans notre cas, à la fluctuation des mouvements des $-NH_3^+$, qui s'exprime par $\bar{q} \neq \bar{0}$.

En général, \bar{q} est faible et on peut écrire:

$$v(\bar{q}) = v(0)[1 - \alpha q^2] \quad (3-32)$$

α étant un coefficient numérique.

En utilisant (3-32), l'équation (3-31) s'écrit approximativement, pour $T > T_c$, sous la forme:

$$\langle |\Delta\sigma_{\bar{q}}|^2 \rangle \propto \frac{1}{|\bar{q} - \bar{Q}|^2 + \xi^{-2}} \quad (3-33)$$

ξ définit la longueur de portée des corrélations:

$$\xi = \xi_0 \left[\frac{T - T_c}{T_c} \right]^{-\delta} \quad (3-34)$$

où

ξ_0 est la valeur de ξ pour des températures éloignées de la région critiques, δ est l'exposant critique. \bar{Q} est le vecteur d'onde pour lequel la transition a lieu.

Par transformée de FOURIER inverse de l'équation (3-33), on obtient l'expression de la fonction de corrélation:

$$\langle \sigma(\bar{q}_1) \sigma(\bar{q}'_1) \rangle \cong \frac{\exp(-|\bar{r}(\bar{q}_1) - \bar{r}(\bar{q}'_1)|/\xi)}{|\bar{r}(\bar{q}_1) - \bar{r}(\bar{q}'_1)|} \quad (3-35)$$

Grâce aux relations (3-34 et 35), on s'aperçoit que les corrélations deviennent critiques à l'approche de T_c . De même, l'équation (3-31) montre que ces fluctuations s'amortissent vers les basses températures en présence d'un ordre à longue portée, puisque le facteur $(1 - \eta^2)$ devient petit exponentiellement.

Dans l'hypothèse des fluctuations isotropes, on peut, en première approximation, remplacer la somme sur \bar{q} dans (3-26) par une intégration sur une région sphérique $S(\bar{Q})$ de rayon q_0 autour de la fréquence $\omega = \omega_{\bar{Q}}$. D'autre part, en tenant compte, dans (3-26), du 1er terme de l'équation (3-24) qui décrit la diffusion Raman des phonons à $\bar{q} \approx \bar{0}$, on trouve:

• **Pour $T \geq T_c$ dans la phase ORT:**

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \sum_j \left[\frac{\bar{n}(\omega_{\bar{Q}j}) + 1}{\omega_{\bar{Q}j}} \right] \sum_{\substack{k\mu \\ k'\mu'}} \left[\frac{\hbar}{2N(M_k M_{k'})^{1/2}} \right] e_{\mu}(k|\bar{Q}j) e_{\mu'}^*(k'|\bar{Q}j) \times \left\{ A_{(\beta\lambda\mu'k')}^{(\alpha\gamma\mu k)} + B_{(\beta\lambda\mu'k')}^{(\alpha\gamma\mu k)} \frac{V}{8\pi^3} \int_{s(\bar{Q})} \frac{d^3\bar{q}}{(\bar{q} - \bar{Q})^2 + \xi^{-2}} \right\} \delta(\omega - \omega_{\bar{Q}j}) \quad (3-36)$$

si l'on introduit la densité d'états $\rho_j(\omega)$ pour la diffusion à un phonon de branche j, on obtient:

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \left[\frac{\bar{n}(\omega) + 1}{\omega} \right] \sum_j \rho_j(\omega) \left\{ a_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j) + b_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}) \cdot \left[1 - \frac{\text{Arctg}(q_0 \xi)}{(q_0 \xi)} \right] \right\} \quad (3-37)$$

• **Pour $T \leq T_c$ dans la phase BT:**

$$I_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \left[\frac{\bar{n}(\omega) + 1}{\omega} \right] \sum_j \rho_j(\omega) \left\{ c_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j) \eta^2 + f_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j) + a_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j) \right\} \quad (3-38)$$

- Le terme $f_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j)$ correspond à la diminution des fluctuations dans la phase BT.
- Le terme $a_{(\beta\lambda)}^{(\alpha\gamma)}(\bar{Q}j)$ est indépendant de la température et correspond à la diffusion Raman à $\bar{q} \approx \bar{0}$; par conséquent la fonction de corrélation des orientations des groupements $-\text{NH}_3^+$ (second terme de l'équation (3-37)), est responsable de la dépendance en température de l'intensité diffusée dans la phase ORT, et dépend de l'ordre des fluctuations des agrégats ("clusters"), mesuré par la longueur de corrélation ξ , proche de la transition de phase ordre-désordre.

Dans la suite, donc, nous nous intéressons à la hauteur des raies au lieu de l'intensité intégrée. Aussi, pour mieux faire apparaître l'importance du désordre sur les raies, nous avons utilisé l'intensité réduite I_p définie par:

$$I_p = \left[\frac{\omega_p}{\bar{n}(\omega) + 1} \right] I_{\alpha\gamma, \beta\lambda} \quad (3-39)$$

Pour une configuration géométrique donnée et un mode de vibration j, on utilise le fait que $\rho_j(\omega)a_j$, $\rho_j(\omega)b_j$ et $\rho_j(\omega)c_j$ sont des paramètres phénoménologiques et

indépendants de la température; nous les notons par la suite A_j , B_j et C_j , respectivement. Les équations (3-37) et (3-38) peuvent alors être réécrites sous la forme suivante:

• **Pour $T \geq T_c$ dans la phase ORT:**

$$I_p = A_j + B_j \left[1 - \frac{\text{Arctg}(q_0 \xi)}{q_0 \xi} \right] \quad (3-40)$$

• **Pour $T \leq T_c$ dans la phase BT:**

$$I_p = A_j + F_j + C_j \eta^2 \equiv A_j + F_j + D_p \quad (3-41)$$

B.3.4- Résultats en phase ORT.

Dans la phase ORT, l'utilisation des équations (3-40) et (3-41), permet d'estimer la longueur de corrélation ξ , l'exposant critique δ et le pourcentage de l'intensité diffusée correspondant au centre de la zone de BRILLOUIN.

L'ajustement a été réalisé ci-dessous dans les deux phases, en insérant dans les relations (3-40 et 41) uniquement la valeur de T_c et la valeur de l'intensité réduite à T_c .

• ***Cas du mode de torsion $-NH_3^+$.***

Sur la figure 3-6(P12), on montre l'accord satisfaisant obtenu dans les spectres polarisés (ZX, XX), avec le jeu de paramètres ajustables suivants:

$$\delta = 0.71 \pm 0.07$$

$$q_0 \xi_0 = 0.415 \pm 0.06$$

On constate que pour obtenir la valeur de ξ_0 , il est nécessaire de faire une estimation raisonnable sur le rayon q_0 . Du fait que les effets de désordre sont relativement faibles (cf. B.2), on prend $q_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)$, avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente ($\lambda = 5145 \text{Å}$); on trouve alors:

$$\xi_0 \approx 13b$$

où b est le paramètre cristallin dans la direction normale aux feuillets de nos cristaux. Cette valeur ne peut être qu'une indication qualitative.

En utilisant la valeur de ξ_0 ci-dessus et celle de l'exposant critique δ on déduit, à partir de la relation (3-34), que la longueur de corrélation ξ à température ambiante, a une portée de l'ordre de 15 mailles élémentaires.

• *Cas du mode de déformation à 335 cm^{-1} .*

La figure 3-6(P11) montre l'accord obtenu avec le modèle ci-dessus en utilisant toujours les équations (3-40) et (3-41). Les écarts restent de même ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale sur I_p .

La valeur de l'exposant critique δ est en concordance avec celle du mode de torsion $-\text{NH}_3^+$; on trouve: $\delta=0.73\pm 0.07$. Cependant, le produit $q_0\xi_0$ a pour valeur $q_0\xi_0 = 0.7 \pm 0.1$.

Sur les courbes calculées de ces deux modes on observe une persistance des fluctuations de l'onde de pseudo-spin jusqu'à la température limite explorée (428K). En outre, ces courbes présentent une allure continue à la température T_c . Nous confirmons donc à nouveau que la transition est donc du 2nd ordre.

B.3. 5 - Résultats en phase BT.

Pour accéder à la dépendance en température du terme D_p (cf. équation 3-41), proportionnel au carré du paramètre d'ordre $\eta \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\beta$, dans la phase BT, nous soustrayons de l'équation (3-41):

- le terme des fluctuations (F_j), que nous avons calculé en supposant que la décroissance des fluctuations peut être décrite par le second terme de l'équation (3-40). Ainsi, le paramètre B_j , qui a été déterminé dans la phase ORT, devient alors négatif.

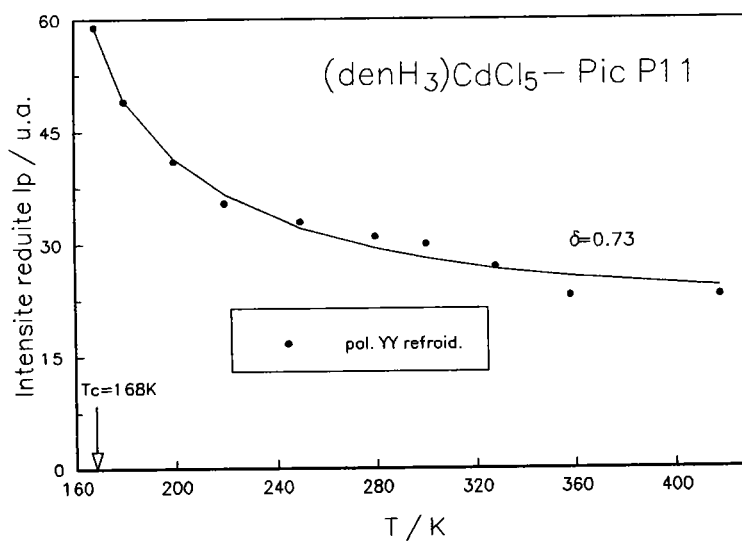
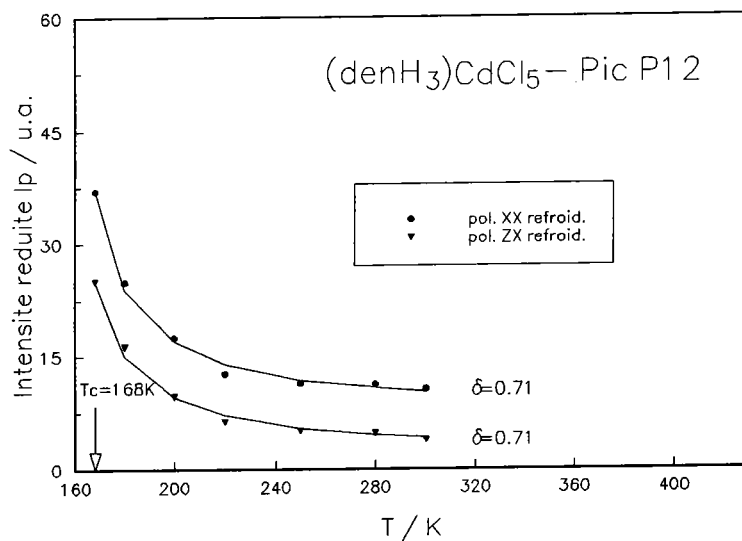


Figure 3-6 : Ajustement théorique des intensités réduites I_p des pics P11 et P12 dans la phase ORT.

- le terme correspondant à la diffusion Raman à $\bar{q} \approx \bar{0}$ (A_j), que nous avons calculé à partir de l'ajustement sur la phase ORT.

Dans la figure 3-7, nous avons reporté, en échelle log-log, les variations de ce terme D_p en fonction de (T_C-T) , pour le mode de torsion $-\text{NH}_3^+$ et du déformation du squelette à 335 cm^{-1} . L'ajustement est réalisé dans la région $T_C-T \leq 118\text{K}$. La valeur de l'exposant critique β étant alors estimée à: $\beta=0.35\pm 0.02$.

B.3.6- Justification du modèle utilisé.

Notre modèle est basé sur l'hypothèse que la contribution des effets anharmoniques dans l'intensité diffusée est faible. L'étude précédente de l'amortissement avait permis de montrer que la durée de vie du phonon, due à la relaxation vibrationnelle, est environ 3 fois plus longue que celle due au désordre orientationnel (cf. rapport des deux contributions dans l'équation 3-18). Il est donc raisonnable de supposer que les temps caractéristiques de ses réorientations sont bien inférieurs aux temps de résidence dans un puits. On pourrait ainsi négliger les mouvements oscillatoires des têtes polaires $-\text{NH}_3^+$ à l'intérieur d'un même puits. Cette considération justifie le modèle proposé.

De plus, le comportement thermique des intensités réduites I_p de ces deux modes s'interprètent de façon satisfaisante par cette théorie usuelle de pseudo-spins. Là encore, l'accord obtenu confirme, à posteriori, le modèle proposé d'ordre-désordre pour la diffusion Raman.

B.3.7- Exploitation des résultats et Discussion.

- Les valeurs des exposants critiques ($\delta = 0.71$ et $\beta = 0.35$) sont voisines de celles obtenues par d'autres auteurs sur d'autres composées^[27,30,31]. Elles sont significativement différentes de celles prédites par l'approximation du champ moyen qui sont: $\beta = 0.5$; $\delta = 0.5$. L'écart constaté est dû au fait qu'on ne tient pas compte de larges fluctuations des paramètres d'ordre à longue portée η et ξ dans la théorie classique du champ moyen.

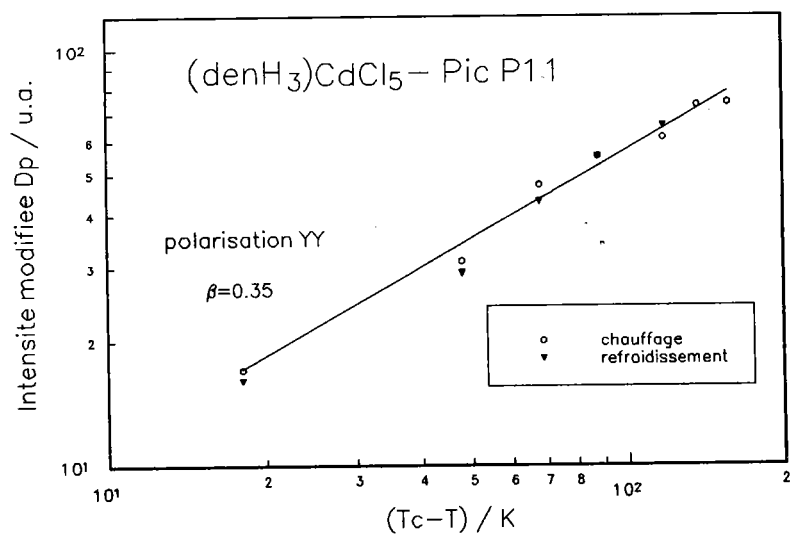
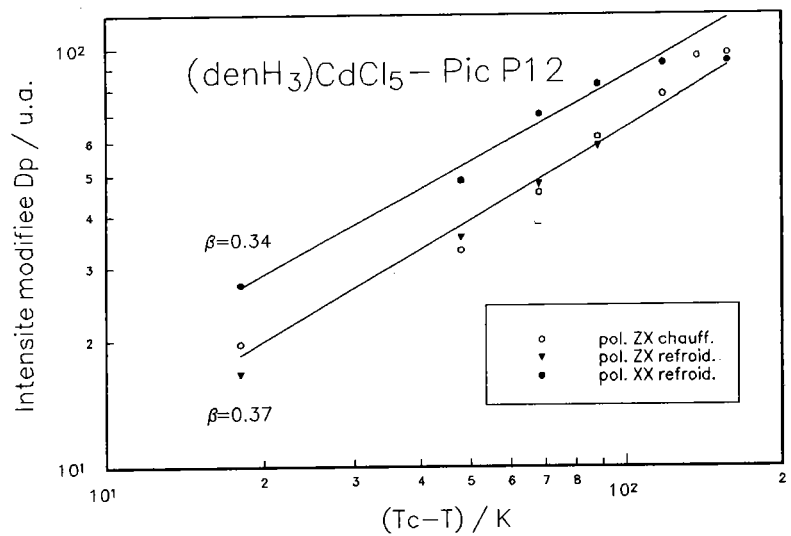


Figure 3-7 : Diagramme log-log de la variation de l'intensité modifiée D_p des pics P11 et P12 en fonction de $(T_c - T)$; les lignes sont des droites de régressions linéaires.

- Nos calculs et l'expérience montrent que les intensités Raman des groupements $-\text{NH}_3^+$ diminuent de 78% et 65%, à la transition de phase, dans les spectres polarisés ZX et (XX, ZZ). Ces résultats prennent deux formes:
 - La dépolarisation des spectres (YZ, YX), montre que l'essentiel du mouvement a lieu dans le plan des feuillets dans les deux phases. La diminution considérable de I_p dans l'état d'ordre BT est principalement due à la décroissance, lorsque la température augmente, des forces de corrélations d'orientations entre les positions des groupes ammoniums de part et d'autres des feuillets. Cette observation est compatible avec la dynamique réorientationnelle du cation rigide dans le plan (ZX) (cf. chapitre I, C.3).
 - La valeur relativement importante de la longueur de corrélation (ξ) suggère l'existence de corrélations relativement fortes dans le cristal. De même, l'accroissement de ξ , en accord avec l'augmentation de l'intensité diffusée de plus en plus nette en allant vers la transition ORT-BT, montre la dominance de l'ordre à longue portée lorsqu'on s'approche de T_c^+ .
- Dans le cadre de ce modèle, l'étude de la raie 335 cm^{-1} , due au mode de déformation, permet de montrer que l'intensité réduite I_p de la raie diminue de 45% lorsque l'on passe de la phase BT à ORT. Cet affaiblissement, mis en évidence par nos mesures, ainsi que le calcul montrent que la bande possède une contribution importante des vibrations de l'ammonium. Cependant, l'intensité diffusée due aux mouvements propres du mode (terme A_j) représente une contribution de 26% dans les deux phases. Ainsi, conformément au modèle, le mode de déformation est très couplé aux fluctuations de la fonction d'orientation des groupements $-\text{NH}_3^+$ lorsque la température diminue. Ce résultat était assez attendu du fait que la fréquence de cette raie est proche du mode de torsion $-\text{NH}_3^+$. Dans ce cas on s'attend à ce que l'intensité soit sensible au désordre d'orientation; autrement dit, on s'attend à l'existence d'un couplage entre les réorientations et les mouvements normaux du mode (335 cm^{-1}), lors de la transition ORT-BT.

En résumé: nos mesures et l'emploi de ce modèle d'ordre-désordre, permettent de renseigner de façon intéressante sur la nature de la transition de phase ayant lieu à 168K. Elle est du type ordre-désordre relativement au cation rigide; elle s'accompagne d'un mouvement de réorientation de la tête polaire $-\text{NH}_3^+$ dans les deux puits de potentiel. Enfin, l'accroissement de l'intensité quand $T \rightarrow T_C^+$ est principalement due au fait que l'interaction entre chaînes voisines devient plus importante, alors que sa diminution pour $T < T_C$ est liée aux "clusters" où les forces de corrélations diminuent lorsque la température augmente.

B.4-Evolution en température de l'amortissement avec le modèle anharmonique.

Dans la formulation quantique des couplages anharmoniques entre les modes normaux de vibration, l'amortissement Γ correspondant au mode de vibration de fréquence ν_j est calculée en prenant en compte les processus additifs d'anharmonicité cubique et quartique^[32]:

$$\Gamma = \Gamma_j(0) \left[\bar{n}(\nu_j(T)/2) + \frac{1}{2} \right] + \Gamma'_j(0) \left\{ \left[\bar{n}(\nu_j(T)/3) + \frac{1}{2} \right]^2 + \frac{1}{12} \right\} \quad (3-42)$$

où $\bar{n}(\bar{\nu}) = [\exp(\hbar\bar{\nu}/k_B T) - 1]^{-1}$ est le nombre d'occupation de phonons de fréquence moyenne $\bar{\nu}$ à la température T , interagissant avec le mode de vibration ν_j : $\bar{\nu} = \frac{1}{2}\nu_j(T)$ pour un processus à trois phonons (anharmonicité cubique) et $\bar{\nu} = \frac{1}{3}\nu_j(T)$ pour un processus à quatre phonons (anharmonicité quartique). $\Gamma_j(0)$ et $\Gamma'_j(0)$ sont, respectivement, les paramètres de la contribution d'anharmonicité cubique et quartique.

Nous avons ajusté les constantes $\Gamma_j(0)$ et $\Gamma'_j(0)$ sur les données expérimentales des coefficients d'amortissement Γ , pour le mode de torsion $-\text{NH}_3^+$ et le mode de déformation du squelette à 335 cm^{-1} .

Bien que l'accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée par le modèle ci-dessus soit bon (cf. figure 3-8), le modèle de l'anharmonicité **seul** ne peut rendre compte de l'évolution en température de l'amortissement de ces deux modes

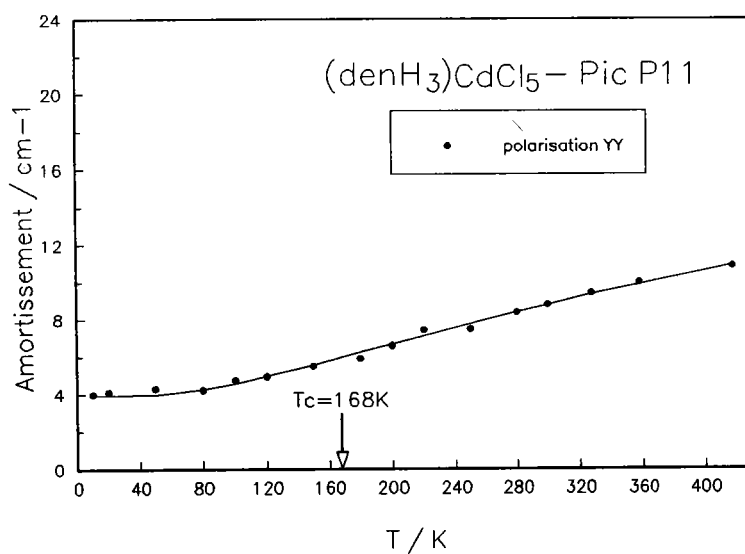
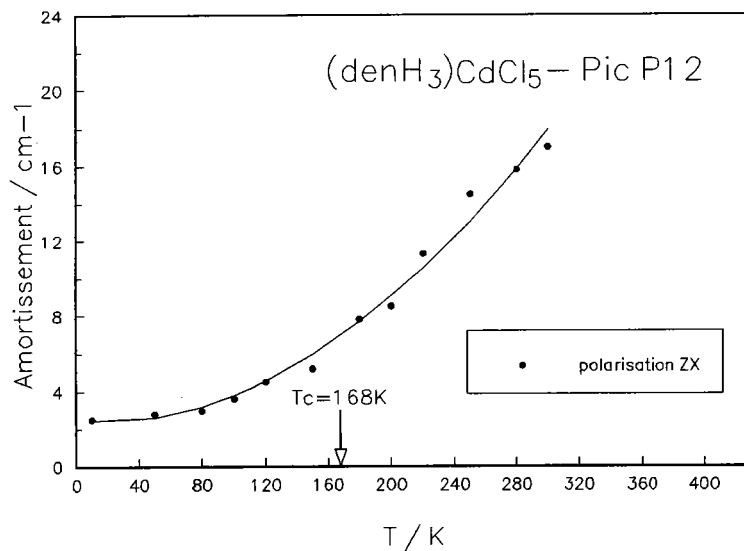


Figure 3-8 : Ajustement théorique (lignes continues) des contributions cubique et quartique à l'amortissement des pics P11 et P12 en fonction de la température.

sensibles au changement de phase. En effet, afin de reproduire les résultats expérimentaux, ce modèle exige des valeurs déraisonnables des paramètres $\Gamma_j(0)$ et $\Gamma'_j(0)$:

| Pic P11 à 335 cm ⁻¹ | Pic P12 à 353 cm ⁻¹ |
|---|---|
| $\Gamma_j(0) = 8.22 \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma'_j(0) = -0.53 \text{ cm}^{-1}$ | $\Gamma_j(0) = 1.8 \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma'_j(0) = 4.62 \text{ cm}^{-1}$ |

Pour le pic P11 on ne peut accepter une valeur négative pour l'effet quartique, de même que pour le pic P12 nous ne pouvons accepter une valeur du paramètre de l'effet quartique supérieure à celle du paramètre de l'effet cubique.

On voit ainsi que, l'origine de l'augmentation considérable de la largeur à mi-hauteur du mode de torsion, et de celle du mode de déformation (à 335 cm⁻¹), est dû essentiellement au désordre des groupements ammoniums. Le désaccord du modèle anharmonique seul constitue une preuve supplémentaire de ce que les différents paramètres spectraux ont des évolutions conformes au mécanisme ordre-désordre.

RÉSUMÉ DU PARAGRAPHE B

- **L'allure continue des variations des paramètres spectraux avec la température autour de $T_c = 168\text{K}$ indique que la transition de phase est du 2nd ordre.**
- **L'analyse de l'amortissement du mode de torsion (à 353 cm⁻¹) et de déformation du squelette (à 335 cm⁻¹) révèle que leurs dynamiques sont régies, à basse température lorsque la structure cristalline est ordonnée, par une très faible anharmonicité et le caractère ordre-désordre apparaît progressivement dans le cristal, au voisinage de T_c^- .**
- **La transition est caractérisée par un déplacement des groupements $-\text{NH}_3^+$, de la chaîne organique(denH_3)³⁺, dans un double puits de potentiel; ce déplacement provoque l'établissement d'un désordre dynamique de la**

chaîne organique toute entière. La hauteur de la barrière de potentiel est de l'ordre de $U(300\text{K}) = 0.91\text{Kcal.mole}^{-1}$.

- L'augmentation rapide des intensités réduites de ces modes quand $T \rightarrow T_c^+$, montre la dominance de l'ordre des fluctuations des "clusters" des groupements $-\text{NH}_3^+$ (par rapport à l'ordre à courte portée) lorsqu'on s'approche de T_c^+ . Cet ordre s'étend, à la température ambiante, sur 15 mailles élémentaires le long de l'axe cristallographique b , avec un temps de corrélation d'orientation de l'ordre de $\tau_R = 0.5 \times 10^{-12}$ s.
- La forte diminution des intensités réduites, en passant de l'état d'ordre vers l'état de désordre, est liée à la diminution de l'ordre à longue portée où les forces de corrélations de "clusters" diminuent lorsque la température augmente.
- L'absence d'hystérésis thermique et les valeurs des exposants critiques $\beta = 0.35$ et $\delta = 0.71$, confirment la nature du second ordre de la transition dans $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_2$ à $T_c = 168\text{K}$.
- Nous concluons que le mode de déformation du squelette (à 335 cm^{-1}) est une excitation localisée très couplée aux mouvements de sauts des groupes $-\text{NH}_3^+$.

C-DISCUSSION DES RESULTATS DE MODES BASSES FREQUENCES ($\nu < 250\text{cm}^{-1}$).

L'évolution thermique des différents paramètres de principaux modes phononiques du réseau et du relaxateur, présentée au chapitre II (cf. paragraphe D), nous permettent de tirer un certain nombre de conclusion sur la transition de phase. Toujours dans l'optique de nos modèles présentés dans la section B précédente, nous discutons les mécanismes reliant les mouvements des chaînes organiques aux largeurs de raies et à la dynamique relaxationnelle.

Les caractéristiques Raman (ν_p et Γ_p) des principaux modes phononiques, lorsque la température augmente, montrent également une évolution sensible à l'effet de la température:

- Les fréquences des modes montrent une diminution lente, avec l'augmentation de la température, dans la phase BT. A la transition BT→ORT, le glissement des fréquences vers les basses fréquences à température croissante, est sensible au changement de phase et évolue pratiquement linéaire. Ceci semble indiquer que la plus importante contribution à la variation de la fréquence, est due à l'effet de volume (c'est à dire à la dilatation thermique du réseau cristallin), qui tend à diminuer les constantes de forces. Malheureusement, nous ne disposons pas de données sur les coefficients de dilatation thermique du cristal, il ne nous est pas donc possible de mieux interpréter l'évolution en température de la fréquence de modes .
- L'amortissement des modes montre une variation faible et linéaire, en fonction de la température, dans la phase ordonnée; cette faible dépendance en température traduit une faible anharmonicité. A la transition BT→ORT, l'amortissement des modes montre une déviation de comportement en s'accéléralant près de la transition. Son augmentation devient plus rapide dans la phase ORT mais à haute température elle tend à évoluer lentement. Ce comportement "critique" de l'amortissement est remarquable pour les modes dispersifs tels que les librations des octaèdres CdCl_6 et les vibrations internes de la matrice chlorée (vibrations de valence $\nu(\text{Cd-Cl})$ et de déformations des groupements Cl-Cd-Cl), ainsi que le mode situé à 190 cm^{-1} appartenant aux mouvements non libratoires de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$.

Les périodes des modes des vibrations du réseau ($\sim 10^{-12}$ s), sont du même ordre de grandeur que le temps de corrélation d'orientation τ_R ($\tau_R \approx 0.5 \cdot 10^{-12}$ s à 300K). Le temps τ_R est suffisamment court pour moduler la largeur des raies Raman et révéler par conséquent l'aspect dynamique de désordre. Dans ce cas, la largeur d'une raie modulée par le processus de désordre varie comme τ_R^{-1} (cf. B.2). Le comportement de la largeur de raies décrit ci-dessus, reflète donc un certain degré de désordre induit par les différentes configurations des liaisons type-hydrogène $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, lors des mouvements de groupes ammoniums- NH_3^+ .

Ce degré de désordre conduit à une inhomogénéité des puits de potentiel dans le réseau, ce qui entraîne une perte de symétrie de translation et par suite une dispersion des fréquences des modes couplés aux fluctuations des groupements -NH_3^+ . Ceci est mis en évidence par l'importante déviation du comportement de l'amortissement de modes dispersifs et de la bande 190 cm^{-1} , lors de la transition BT→ORT.

En résumé: la variation avec la température de l'amortissement des modes du réseau suggère que les élargissements de raies sont dus aux effets combinés de l'anharmonicité et du processus de désordre orientationnel des groupements -NH_3^+ . Le désordre semble jouer un rôle dynamique dans ces élargissements de raies. Enfin, l'effet de désordre apparaît comme la principale cause de la déviation du comportement des amortissements à la transition BT→ORT.

- La transition BT→ORT est également marquée par les effets critiques du mode relaxationnel. La variation en température de l'intensité intégrée du relaxateur, dans les spectres (ZX, YX et ZY), montre un accroissement continu dans les deux phases BT et ORT, lorsque la température de transition s'approche. Cette accroissement reflète l'influence des fluctuations à l'approche de la transition. Dans les spectres (XX, YY) l'intensité intégrée montre une stabilisation dans la phase BT et une remarquable décroissance dans la phase ORT.

Les effets de température, observés sur la diffusion centrale, doivent donc être associés aux phénomènes de désordre existant dans le cristal. D'après le modèle développé en B.3, ce sont les mouvements d'orientation des groupements -NH_3^+ entre les deux puits de potentiel qui sont à l'origine de la dynamique relaxationnelle. De plus, les mouvements collectifs de la dynamique orientationnelle des cations organiques sont contrôlés par la longueur de corrélation ξ et le temps de corrélation τ_R .

L'anisotropie de l'intensité intégrée en fonction de la polarisation, résulte du fait que les fluctuations de "clusters" des groupements -NH_3^+ ne sont pas orientés aléatoirement mais ont un plan de polarisation préférentiel pour toutes les températures (le plan ZX des feuillettes d'octaèdres CdCl_6).

L'évolution lente de l'intensité intégrée, à haute température, est conforme à la persistance d'un ordre à longue portée s'étendant sur 15 mailles élémentaires à 300 K.

L'accroissement continu et rapide de l'amortissement du relaxateur dans toutes les polarisations, reflète l'accroissement du temps de vie des "clusters" et confirme ainsi qu'il n'y a pas de changement brutal de régime dans les réorientations des groupements -NH_3^+ lors de la transition.

En résumé: le comportement critique de la diffusion centrale, montré par la dépendance en température de l'intensité intégrée et de l'amortissement, résulte d'une dynamique orientationnelle collective des cations organiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le présent travail nous avons présenté une étude expérimentale et théorique de $(\text{denH}_3)\text{CdCl}_5$ concernant les aspects physico-chimiques et sa structure. Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes qui constituent des résultats nouveaux :

- La structure du composé est non-centrosymétrique; elle peut être décrite comme orthorhombique pseudo-Pnma $\equiv D_{2h}^{16}$, très proche de la symétrie pseudo-quadratique Pn4₂m $\equiv C_{4v}^4$, mais dont la vraie symétrie est Pn2₁a $\equiv C_{2v}^9$.
- L'interprétation des spectres de diffusion Raman, notamment en fonction de la température, a été possible grâce à l'emploi d'un modèle d'ordre-désordre dynamique affectant l'orientation des groupements $-\text{NH}_3^+$.
- Nous avons pu identifier certaines raies de diffusion Raman dues aux vibrations de réseau, ainsi que certaines raies caractéristiques des vibrations de la chaîne $(\text{denH}_3)^{3+}$ ou des groupements $-\text{NH}_3^+$. Cette attribution, bien que partielle, permet de séparer les modes de vibration des octaèdres CdCl_6 des modes de vibration du cation organique.
- Le composé subit une transition de phase du second ordre et sans effet d'hystérésis. La température de la transition est $T_c = 168\text{K}$. Aux températures inférieures à T_c la structure reste orthorhombique pseudo-quadratique. Cette transition se manifeste par une diffusion centrale correspondant à une dynamique relaxationnelle.
- L'étude détaillée du mode de torsion du groupement $-\text{NH}_3^+$ a permis de déterminer la hauteur de la barrière du double puits de potentiel, le temps de corrélation d'orientation ainsi que les valeurs des exposants critiques caractéristiques de l'ordre à longue portée. Ainsi, la longueur de corrélation à température ambiante est de l'ordre de 15 mailles élémentaires.

- L'étude du mode de déformation du squelette (situé à 335 cm^{-1}) a montré à l'évidence qu'il est couplé aux mouvements de sauts des groupements $-\text{NH}_3^+$.
- L'analyse des largeurs des raies a montré leur double origine : a) une dispersion de leur fréquence due au désordre, b) l'anharmonicité (essentiellement cubique).

Les perspectives de recherches futures, liées à cette étude, pourraient concerner des matériaux analogues dans lesquels l'halogène, le radical organique ou le métal seraient remplacés afin de modifier les potentiels mis en jeu ou encore la structure, afin de tendre vers des symétries acentriques manifestant de plus fortes propriétés optiques non linéaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.B.LOSEE et W.E.HATFIELD, *Phys. Rev.* **B10(1)**, 212 (1974).
- [2] A.DAOU, Thèse de doctorat d'état, Dijon (1976).
- [3] T.MANFREDINI, G.C.PELLACANI, L.P.BATTAGLIA, A.BOUAMARTINI-CORRADI, A.MOTORI et F. SETROLINI, *Materials Chemistry et Physics* **20**, 215(1988).
- [4] G.L.FERGUSON et B.ZASLOW, *Acta Cryst.* **B27**, 849(1971).
- [5] R.KIND, *Ferroelectrics* **24**, 81(1980).
- [6] M.VACATTELLO et P.CORRADINI, *Gazzetta Chimica Italiana* **103**, 1027(1973) et **104**, 773(1974).
- [7] W.DEPMEIER, *Acta Cryst.* **B33**, 3713(1977).
- [8] K.TICHY et J.BENES, *Acta Cryst.* **B36**, 1355(1980).
- [9] G.ChAPUIS, *Acta Cryst.* **B34**, 1505(1978).
- [10] R.MOUKHLISSE: 1- Thèse de doctorat de 3e cycle, Bordeaux I (1981).
2-Thèse de doctorat d'états, Bordeaux I (1983).
- [11] C.SOURISSEAU et G.LUCAZEAU, *J. Raman Spectrosc.* **8(6)**, 311(1979).
- [12] H.AREND et H.Granicher, *Ferroelectrics* **13**, 537(1976).
- [13] H.POULET et J.P.MATHIEU, "Spectres de vibrations et symétrie des cristaux", Gordon & Breach, Paris(1970).
- [14] W.FATELEY, F.DOLLISH, N.Mc.DEVITT et F.BENTLEY, "Infrared et Raman selection rules for molecular et lattice vibrations. The correlation method ", Wiley Interscience, New York(1972).
- [15] J.F.SCOTT, *Rev. Mod. Physics* **46(1)**, 83(1974).
- [16] J.B.SOKOLOFF, *Phys. Rev.* **B5(12)**, 4962 (1972).
- [17] F.GUILLAUME, Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I (1988).
- [18] H.BRUSSET, NGUYEN QUY DAO ET M. JOUAN, "Advances in Chemical Physics", Vol.IX, Wiley, London (1965).
- [19] E.WHALLY et J.E.BERTIE, *J.Chem. Phys.* **C46(4)**, 1264(1967).
- [20] J.M.LOVELUCK et J.B.SOKOLOFF, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 869(1973).
- [21] P.DA.R. ANDRADE et S.P.S.PORTO, *Solid.State.Comm.*, **14**, 547(1974).
- [22] I.SEO, S.KITTAKA et Y.MAKITA, *Jpn J.Appl.Phys.* **7**, 780(1968).
- [23] P.da.R. ANDRADE et S.P.S.PORTO, *Solid.State.Comm.* **13**, 1249(1973).
- [24] P.da.R. ANDRADE, A.D.PRASAD-RAO, R.S.KATIYAR et S.P.S.PORTO, *Solid.State.Comm.* **12**, 847(1973).

- [25] M.COUZI, J.B.SOKOLOFF et C.H.PERRY, *J.Chem. Phys.* **58**, 2965(1973).
- [26] W.DULTZ et H.IHLEFELD, *J.Chem. Phys.* **58(8)**, 3365(1973).
- [27] W.DULTZ, *J.Chem. Phys.* **65(7)**, 2812(1976).
- [28] M.BORN et K.HUANG, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford, 1968.
- [29] R.BROUT, "Phase Transitions", Benjamin, New York(1965).
- [30] P.S.R. PRASAD, H.D.BIST, *Solid.State.Comm.* **74(9)**, 885(1990).
- [31] T.GEISEL et J.KELLER, *J.Chem. Phys.* **62(9)**, 3777(1975).
- [32] F.GERVAIS, "Infrared et Millimeter Waves" (chapitre 7), Editeur K.J.Button, Academic Press, New York (1983).