



**HAL**  
open science

# Brisures de symétrie dans des superespaces cristallographiques : aspects structuraux et dynamiques

Céline Mariette

► **To cite this version:**

Céline Mariette. Brisures de symétrie dans des superespaces cristallographiques : aspects structuraux et dynamiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1S117. tel-01337502

**HAL Id: tel-01337502**

**<https://theses.hal.science/tel-01337502>**

Submitted on 27 Jun 2016

**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.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Physique*

**Ecole doctorale SDLM**

présentée par

**Céline Mariette**

Préparée à l'unité de recherche UMR 6251  
Institut de Physique de Rennes  
Structure et Propriétés de la Matière

---

**Brisures de symétrie  
dans des  
superespaces  
cristallographiques:  
aspects structuraux  
et dynamiques.**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 26 Juin 2013**

devant le jury composé de :

**Pascale LAUNOIS**

Directrice de recherche CNRS, LPS-Université de  
Paris-sud / *rapporteur*

**Olivier PEREZ**

Chargé de recherche CNRS, CRISMAT Caen /  
*rapporteur*

**Denis GRATIAS**

Directeur de recherche, LEM-ONERA / *examineur*

**Ted JANSSEN**

Professeur émérite, Université de Nimègue, Pays-  
Bas / *examineur*

**Bertrand TOUDIC**

Directeur de recherche, IPR-Université de  
Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Philippe RABILLER**

Professeur, IPR-Université de Rennes 1 / *co-  
directeur de thèse*



*Je remercie Denis Gratias et Ted Janssen de m'avoir fait l'honneur respectivement de présider le jury de cette thèse et de juger cette thèse.*

*Je remercie Pascale Launois et Olivier Perez pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de rapporter cette thèse.*

*Le plus difficile est sans aucun doute de remercier de façon honorable ceux avec qui j'ai travaillé au plus près au cours de ce travail de thèse. En tout premier lieu Bertrand Toudic, qui a encadré cette thèse et a donné son temps sans compter durant ces trois années. Merci de m'avoir toujours encouragée et soutenue. Merci de m'avoir fait partager ta culture scientifique. Merci enfin pour ton aide essentielle à la rédaction de ce manuscrit. Je remercie Philippe Rabiller, qui a co-encadré cette thèse. Merci de m'avoir formée et conseillée depuis de nombreuses années. Merci surtout de m'avoir, le premier, ouvert les portes d'un laboratoire de recherche. Je remercie Laurent Guérin, qui a été d'une aide précieuse durant ce travail, notamment pour le traitement de données. Merci aussi de m'avoir conseillée et fait partager ton expérience du milieu de la recherche. Je remercie Claude Ecolivet, pour les éclairages sur la dynamique de réseau ainsi que pour la relecture attentive de ce manuscrit.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Mark Hollingsworth, qui a réalisé la synthèse de la majeure partie des cristaux étudiés au cours de cette thèse. Mark m'a fait partager sa grande culture de la chimie supramoléculaire qui a été un point d'appui essentiel pour l'avancée de ce travail. Merci à Shane Nichols, qui a également passé beaucoup de temps dans la chambre froide en particulier pour la croissance du n-heptane/urée.*

*Une grande partie des expériences de cette thèse a été effectuée auprès de grands instruments. Je remercie toutes les personnes qui nous ont accueillis sur leur expérience et ont tout mis en œuvre pour la réussite de nos mesures. En tout premier lieu je souhaite remercier Alexei Bosak pour les mesures inélastiques sur ID28 et les mesures de diffusion diffuse à l'ESRF. Alexei m'a aussi beaucoup aidée pour le traitement de ces données. Je remercie Daniel de Sanctis et Alexander Popov de l'ESRF pour nous avoir ouvert l'accès à leur ligne de lumière. Pour la diffraction, je remercie Pierre Fertey de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL et Yu-Shen Cheng de l'APS à Chicago. Pour les mesures de diffusion de neutrons, merci à Marie-Hélène Lemée-Cailleau de l'Institut Laue Langevin.*

*Cette thèse s'est beaucoup enrichie de discussions scientifiques fructueuses avec de nombreuses personnes. Je tiens à remercier Thomas Weber et Arkadiy Simonov, pour les discussions sur la diffusion diffuse et la méthode 3D-PDF. Merci à Lukas Palatinus, Marc de Boissieu, Ted Janssen, Olivier Perez et Denis Gratias. Pour l'institut de physique de Rennes, merci à Sergio di Matteo et Franck Artzner.*



*Je remercie les membres de l'Institut de Physique de Rennes pour m'avoir offert un cadre de travail agréable. D'abord tous ceux qui m'ont aidé à entretenir et réaliser les expériences de laboratoire: Loïc Toupet et Cristelle Mériadec, pour la diffraction; Jean-Claude Améline, pour la cryogénie. Je remercie également tous les membres du service administratif, en particulier Valérie Ferry et Nathalie Chouteau, qui m'ont aidée en chaque circonstance.*

*Parce-que la question « pourquoi faire » est sans aucun doute au moins aussi importante que la question « comment faire », je remercie mes camarades, famille et amis et tous ceux qui m'ont encouragée dans cette voie et accordé leur soutien pendant ces trois années et ont contribué par là-même à la menée à bien de ce travail. Merci à tous ceux qui ont alimenté ma réflexion sur le monde et la science en générale. Dans le désordre, et de façon non-exhaustive, je remercie Thomas, Annie, Josiane, Kazimir, Jean-Pierre, Sylvain, Maëlle, Yvelin, Simon, Sabine, Romain, Marie-Carmen, Yann, Léo, Marie-Laure.*

*Merci enfin à la Région Bretagne pour le financement de ce travail.*





# Table des matières

<b>Présentation .....</b>	<b>p. 5</b>
---------------------------	-------------

<b>Chapitre I : Introduction .....</b>	<b>p. 7</b>
--	-------------

A. Transitions de phase structurales dans les cristaux périodiques .....	p. 9
B. Les cristaux aperiodiques.....	p. 12
B.1. Les quasicristaux .....	p. 12
B.2. Les phases incommensurables modulées .....	p. 15
B. 3. Les composites aperiodiques .....	p. 18
C. Dynamique dans les cristaux aperiodiques .....	p. 22
C.1. Les phases incommensurables modulées .....	p. 22
C.2. Dynamique dans les quasicristaux .....	p. 24
C. 3. Dynamique dans les composites aperiodiques .....	p. 26
D. Modélisation des transitions de phase dans les cristaux aperiodiques .....	p. 29

<b>Chapitre II : Les composites d'inclusion <i>n</i>-alcane/urée et les techniques expérimentales utilisées.....</b>	<b>p. 31</b>
--	--------------

A. Les cristaux composites de <i>n</i> -alcane/urée.....	p. 33
A.1. Présentation .....	p. 33
A.2. Transitions de phase dans les composés d'inclusion de <i>n</i> -alcane/urée.....	p. 37
B- Les techniques expérimentales utilisées .....	p. 40
B.1. Diffraction et diffusion: principe.....	p. 40
B.2. Montages expérimentaux.....	p. 45
B. 2. 1. Diffraction et diffusion de rayons X.....	p. 46
B. 2. 2. Diffusion inélastique de neutrons et de rayons X.....	p. 52
B. 3. Environnement échantillon et défauts sous rayonnement.....	p. 57

**Chapitre III : Transitions de phase avec augmentation de la dimensionnalité du superespace.....p. 59**

A. Augmentation de la dimensionnalité avec nouvelle modulation de très grande longueur d'onde: le *n*-tétracosane/urée. ....p. 62

B. Un approximant commensurable: le *n*-eicosane/urée. .... p. 70

C. Multiples transitions de phase avec diffusion diffuse frustrée : le *n*-octadécane/urée .....p. 73

D. Conclusion et perspectives .....p. 80

**Chapitre IV : Phénomènes prétransitionnels dans le *n*-nonadécane/urée, aspects statiques et dynamiques.....p. 83**

A. Phénomènes prétransitionnels associés à l'augmentation de la dimensionnalité : aspects statiques en  $q_s$  .....p. 87

B. Transition de phase avec multiples diffusions diffuses .....p. 97

C. Phénomènes prétransitionnels associés à l'augmentation de la dimensionnalité : aspects dynamiques.....p. 102

D. Conclusion .....p. 109

**Chapitre V : Etude par diffusion X inélastique de la dynamique dans le *n*-nonadécane/urée .....p. 111**

A. Etudes sur le spectromètre de diffusion inélastique des rayons X sur la ligne de lumière ID28 à l'ERSF.....p.113

B- Dynamique collective dans un cristal sans zone de Brillouin .....p.116

B. 1. Branches de phonons acoustiques mesurées autour du pic de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 12 0) .....p.116

B. 2. Excitations collectives mesurées autour des raies de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 6 0) et de la position combinatoire (0 0 6 1) .....p.122

C. Analyse de la dynamique individuelle des alcanes.....p.127

D. Conclusion .....p.129

<b>Chapitre VI : Les molécules invitées les plus courtes, des phases confinées "quasi-liquides" au cristal composite.....</b>	<b>p. 131</b>
A. De la phase « liquide confiné » au composite a périodique monoclinique intermodulé .....	p. 133
A.1. Le <i>n</i> -heptane/urée: une succession de phases monocliniques.....	p. 133
A. 2. Le <i>n</i> -dodécane/urée : une solution structurale monoclinique différente .....	p. 139
B. De la phase « liquide confiné » au composite commensurable .....	p. 143
B. 1. Le <i>n</i> -undecane/urée : vers un ancrage commensurable $\gamma=2/3$ , avec apparition de fluctuations de type monoclinique .....	p. 143
B. 2. Le <i>n</i> -octane/urée : vers un ancrage commensurable $\gamma=7/8$ , sans transition ferroélastique jusqu'à 80K.....	p.146
C. Diagramme de phase des composés à "alcane court " .....	p. 148
D. Corrélations latérales entre chaines d'alcane dans les phases confinées "quasi-liquides" .	p. 149
E. Conclusion.....	p. 156
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>p. 157</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>p. 161</b>



## Présentation

Les cristaux aperiodiques constituent un nouvel état de la matière, l'ordre à grande distance étant présent sans que n'existe la symétrie de translation. Cette perte de la symétrie de translation rend évidemment compliquée la description des propriétés de ces matériaux. Pour ce qui concerne les aspects structuraux, la cristallographie dite de superspace introduite par Janner, Janssen et de Wolf a apporté une solution élégante retrouvant la symétrie perdue dans des espaces de dimension supérieure à l'espace physique. Ainsi les définitions cristallographiques (maille élémentaire, réseau réciproque, éléments de symétrie) ont été généralisées dans des espaces de dimension de 4 à 6. Tout comme beaucoup de matériaux périodiques, les cristaux aperiodiques peuvent présenter des changements structuraux en fonction de paramètres extérieurs. L'objet de ce mémoire est d'étudier ces brisures de symétrie dans des cristaux organiques composites, considérant des relations de groupe/sous-groupe entre les différentes phases cristallographiques.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous faisons un rappel de la description des transitions de phase dans les cristaux périodiques. La dynamique spécifique des matériaux jouant un rôle essentiel dans ces processus, nous rappelons par la suite les propriétés collectives dans les trois types de cristaux aperiodiques, les cristaux incommensurables modulés, les cristaux composites aperiodiques et les quasicristaux.

Le second chapitre concerne plus particulièrement la famille prototype des *n*-alcane/urée qui fait l'objet de l'étude dans cette thèse. Les différentes techniques expérimentales de diffraction de rayons X de laboratoire, de diffusion élastique et inélastique de rayons X synchrotron et de diffusion inélastique cohérente de neutrons sont présentées dans ce chapitre.

Le chapitre III se focalise sur l'étude de transitions de phase vers des groupes de superspace dont la dimension augmente en abaissant la température. La compétition entre les interactions conduit à des phénomènes prétransitionnels frustrés multipliant ainsi les solutions structurales. Une phase commensurable « approximante » est décrite.

Le chapitre IV présente les phénomènes prétransitionnels associés à une transition de phase qui, augmentant la dimension du superspace, ne double que la variable interne de cet espace. Les analyses à très haute résolution spatiale couplées aux mesures inélastiques à très haute résolution en énergie sont discutées dans ce chapitre.

Les matériaux composites aperiodiques présentent différentes sources de désordre se traduisant par une diffusion diffuse importante en de nombreux endroits de l'espace réciproque. La diffusion X inélastique sur source synchrotron permet une analyse quantitative de l'ensemble de ces fluctuations. Ces résultats sont présentés dans le chapitre V.

Un intérêt particulier est apporté aux composés d'inclusion de l'urée avec des molécules invitées les plus courtes possibles. La dynamique translationnelle importante pour ces molécules invitées permet de définir un état de liquide quasi-unidimensionnel pour ces molécules. A froid, nous montrons dans le chapitre VI l'originalité structurale des phases induites par des mises en ordre moléculaires selon la direction du canal. Des analyses d'une très grande sensibilité conduisent à des images de diffusion de ces liquides confinés apportant un éclairage nouveau sur l'organisation dans ces cristaux composites à confinement subnanométrique.





# **Chapitre I**

## **Introduction**



Un cristal périodique se définit par la répétition à l'identique dans les trois dimensions de l'espace d'une maille élémentaire de taille finie, caractérisée par trois vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ . L'existence d'une telle symétrie de translation définie par  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$  est à la base des simplifications extraordinaires rencontrées dans la physique du solide, ramenant un problème de l'ordre de  $10^{22}$  atomes pour un cristal d' $1\text{cm}^3$  au problème des quelques  $N$  atomes dans la maille élémentaire,  $N$  variant de 1 à quelques  $10^4$  dans un cristal de protéines. La symétrie de translation permet d'introduire les concepts suivants :

-L'espace réciproque  $\mathbf{G}$ , tel  $\mathbf{G}\cdot\mathbf{T} = 2\pi$ , où  $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

-Le facteur de structure associé aux nœuds de cet espace réciproque, simplement donnée par la somme limitée à la maille élémentaire  $F(\mathbf{G}_{hkl}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j}$ .

-La zone de Brillouin dans laquelle se décrit toute la dynamique collective des  $10^{22}$  atomes en terme de  $3N$  branches de phonons où 3 réfère à la dimension de l'espace physique (3 branches acoustiques correspondant, au centre de zone de Brillouin aux  $D$  modes de Goldstone attendues dans un espace de dimension  $D$ , ici 3 et  $3N-3$  branches optiques). Dans cette zone de Brillouin se décrivent la structure de bandes électronique, les propriétés magnétiques, optiques,...

Dans les cristaux dits aperiodiques, la perte de la symétrie de translation malgré la conservation d'un ordre à grande distance fait s'écrouler tout cet édifice. Avant d'aborder cette problématique qui est l'objet de cette thèse, nous allons rappeler les notions fondamentales décrivant les brisures de symétrie dans les cristaux périodiques.

## A. Transitions de phase structurales dans les cristaux périodiques

Décrire les transitions de phase dans la matière, c'est décrire un changement coopératif d'un système macroscopique constitué d'un nombre extraordinairement important de particules. Ce problème est d'une très grande complexité, y compris dans les cristaux périodiques, car les fluctuations dépassent largement le cadre de la maille élémentaire pour, *in fine* diverger, spatialement et temporellement, générant ainsi un nouvel ordre macroscopique. La description des phénomènes prétransitionnels conduisant à un changement de phase est modélisée en prenant en compte:

-la dimensionnalité de l'espace physique

-la dimensionnalité du paramètre d'ordre ( $n=1$  modèle d'Ising,  $n=2$  modèle X-Y planaire,  $n=3$  modèle d'Heisenberg)

-la portée des interactions

Ces différenciations génèrent le concept de classe d'universalité. En réalité très peu de ces modèles sont solubles et, dans les années 1970, une autre approche, dite par groupe de renormalisation a permis la description de l'ensemble des observables associées à une brisure de symétrie, déterminant les valeurs des exposants critiques associés aux différentes classes d'universalité (Wilson, Fisher, Kadanoff, prix Nobel 1972). Ce mémoire ne se focalisera aucunement sur une telle approche critique des transitions de phases. Compte-tenu de la difficulté déjà intrinsèque du problème, nous nous placerons uniquement dans une description phénoménologique, telle qu'elle a été posée par Landau en 1937, puis corrigée par la prise en compte des fluctuations par Ginzburg et Levanyuk dans les années 1960. Nous ne rappelons ici que brièvement les aspects essentiels de cette description. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux ouvrages et articles de référence (*Landau 1964, Cowley 1980, Bruce 1980a, Bruce 1980b, Levanyuk 1964*).

La théorie de Landau ne cherche pas à décrire l'interaction réelle voisins-voisins, mais introduit un champ effectif moyen s'appliquant sur une particule donnée. Toutes les particules se comportant de façon identique, il n'y a pas, dans ce premier formalisme de Landau, de

fluctuations possibles dans cette théorie de champ moyen. L'idée est simplement de décrire une énergie libre du système  $F(\eta, T)$  comme un développement en puissance d'un paramètre d'ordre  $\eta$  et en utilisant des conditions de symétrie. Rappelons que l'énergie libre  $F(T) = U - TS$  combine les deux effets antagonistes énergie  $U$  et entropie  $S$ . A une température donnée, le système adopte l'état qui minimise la fonction d'énergie libre, c'est à dire optimise la balance entre énergie la plus faible et entropie la plus grande. Pour pouvoir effectuer un développement en puissance du paramètre d'ordre, cela suppose que l'on puisse définir un tel paramètre, nul dans la phase de haute symétrie et non-nul dans la phase de basse symétrie ( $T < T_c$ ). Cela est évident pour une transition de phase structurale entre deux phases, l'une étant sous-groupe cristallographique de l'autre. Dans ce cas, le paramètre d'ordre est une mesure de la perte, à la température critique  $T_c$  des éléments de symétrie. Un développement limité de l'énergie libre suppose que le paramètre d'ordre soit petit, c'est à dire que la transition de phase soit continue ou faiblement discontinue (mais même dans ce cas avec une relation groupe/sous-groupe entre les phases haute et basse symétrie). Le développement de l'énergie libre s'écrit:

$$F(\eta, T) = F_0 + \Delta F(\eta, T) = F_0 + \frac{1}{2}A(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \dots \quad (\text{I. 1})$$

On montre aisément que dans ce cas, pour une transition continue, le paramètre d'ordre suit un exposant critique  $\beta=0.5$ :  $\eta^2(T < T_c) = \frac{A}{B}(T_c - T)$

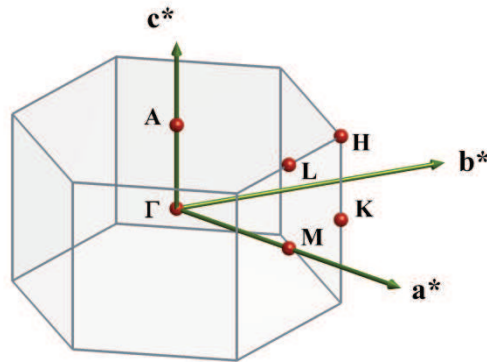


FIG. I-1: Zone de Brillouin de la maille hexagonale avec notation conventionnelle des points de haute symétrie, associés aux vecteurs d'onde critiques dans le cas de transitions groupe/sous-groupe.

Cette théorie de Landau décrit le comportement des phénomènes critiques aux points de l'espace réciproque (vecteur d'onde critique  $\mathbf{q}_c$  de la zone de Brillouin), caractérisant l'abaissement de symétrie lors du changement structural. La théorie de Landau ne prenant pas en compte les fluctuations, elle ne décrit que le comportement en  $\mathbf{q}_c$  et aucunement en son voisinage. En ce sens, la théorie de Landau est dite théorie "en un mode" ( $\mathbf{q}_c$ ), décrivant les fluctuations du paramètre d'ordre homogène sur le cristal  $\bar{\eta}$  (celui qui se condense effectivement à la température de transition). La prise en compte effective des fluctuations peut être réalisée en considérant un paramètre d'ordre variant spatialement:  $\eta(\vec{r})$ . Désormais,  $\Delta F(\eta)$  devient  $\Delta F(\eta(\vec{r}))$ , et l'on montre qu'il est nécessaire non seulement d'introduire des termes en  $\eta(\vec{r})$  mais aussi en fonction de ses dérivées spatiales, d'où:

$$\Delta F(\eta(\vec{r})) = \frac{1}{2}A(T - T_c)\eta(r)^2 + \frac{1}{4}B\eta(r)^4 + \frac{1}{2}D|\nabla\eta(r)|^2 + \dots \quad (\text{I. 2})$$

Le sens physique de ce terme d'énergie supplémentaire, associé au gradient du paramètre d'ordre est illustré ci-dessous dans le cadre d'une transition de phase displacive en centre de zone (le paramètre d'ordre est le déplacement  $\bar{\eta} = \Delta x$ ). Les forces d'interactions entre les ions centraux dans des mailles voisines de paramètre « a » sont décrites par des ressorts de constante K reliant ces ions (voir figure I-2). Pour la fluctuation homogène du paramètre d'ordre (au point critique  $q_c$  c'est à dire de longueur d'onde  $\lambda=a$ ) tous les ions centraux sont déplacés de la même distance et il n'y a pas de déformation des ressorts. Si le déplacement des ions centraux est inhomogène (hors  $q_c$  mais voisins de  $q_c$ , c'est à dire avec  $\lambda$  faiblement différent de a), l'énergie potentielle élastique des ressorts change. On obtient pour le changement de l'énergie du ressort reliant l'ion l à l'ion l-1:  $\frac{K}{2}(\eta_l - \eta_{l-1})^2 = \frac{Ka^2}{2} \left( \frac{\eta_l - \eta_{l-1}}{a} \right)^2$ . Le dernier terme entre parenthèse est l'équivalent discret unidimensionnel du terme de  $|\nabla\eta(r)|^2$  dans la formule (I. 2).

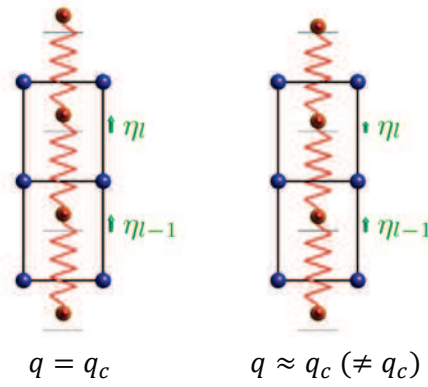


FIG. I-2: Représentation schématique d'une transition displacive, définissant paramètre d'ordre moyen, fluctuations homogènes (à gauche) et fluctuations inhomogènes (à droite).

Les fluctuations spatiales du paramètre d'ordre correspondant à l'apparition d'un ordre local sur des longueurs de corrélation généralement anisotropes  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$ . A cet ordre local est associée une fluctuation temporelle, temps de vie  $\tau$  de ces fluctuations locales:  $\eta(\vec{r}, t)$ . Dans la phase de haute symétrie,  $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle_{cristal} = \langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle_{t=\infty} = \bar{\eta} = 0$ , mais les fluctuations  $\overline{\eta^2}$  sont non nulles:  $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle_{\xi} \neq 0$  et  $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle_{\tau} \neq 0$ .

La diffusion diffuse critique se mesure dans l'espace réciproque autour du vecteur d'onde critique et se décrit par l'expression d'Orstein-Zernicke, transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire:

$$S(q, T) \propto \frac{k_B T}{1 + \xi_a^2 q_x^2 + \xi_b^2 q_y^2 + \xi_c^2 q_z^2}$$

L'analyse des profils expérimentaux de diffusion diffuse  $S(\mathbf{q}, T)$  permet d'extraire expérimentalement ces longueurs de corrélation. Le temps de vie des corrélations sont mesurées en ces mêmes points par des mesures de diffusion inélastique, généralement de neutrons.

## B. Les cristaux apériodiques

Si l'on se limite aux aspects structuraux, il existe 3 familles de composés apériodiques: les phases incommensurables modulées, les composites apériodiques et les quasicristaux. La perte de la périodicité dans un système cristallin a pour conséquence essentielle que les modèles théoriques relatifs aux propriétés physiques ne peuvent plus être basés sur le théorème de Bloch. Pour retrouver la périodicité perdue à 3 dimensions, le concept de superspace a été introduit par de Wolff, Janner et Janssen (*de Wolff 1981, de Wolff 1977, de Wolff 1974, Janssen 2012*). De manière générale, le superspace est de dimension ou rang  $n=D+d$ , où  $D$  est la dimension de l'espace physique (inférieur ou égal à 3) et  $d$  la dimension de l'espace dit perpendiculaire, ou espace interne. Notons que le prix à payer est que l'atome, défini par trois coordonnées  $(x, y, z)$  dans l'espace physique à 3 dimensions est une fonction dans un espace de dimension supérieure à l'espace physique. Dans un espace de dimension 4, cette fonction est une courbe alors qu'elle est respectivement un plan et un volume dans des superspaces de dimension 5 et 6 (*Janssen 2007, van Smaalen 2004*). Tous ces concepts sont explicités brièvement dans la suite de ce chapitre où nous présentons les caractéristiques spécifiques, structurales et dynamiques des trois familles de matériaux. Signalons que de nombreux ouvrages ont été consacrés à ces sujets, en particulier écrits par Janssen et al. (*Janssen 2007*), par van Smaalen (*van Smaalen 2009*), et par Gratias (*Gratias 1988*).

### B. 1. Les quasicristaux

La cristallographie considérait longtemps les cristaux comme un pavage dense de l'espace résultant de l'empilement d'un seul type de polyèdre, recopié par translation jusqu'à l'infini. Cette règle contraint les mailles aux symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6. Cependant, des pavages plus complexes ont été imaginés il y a bien longtemps. Une belle illustration en est donnée par la chaîne de Fibonacci où l'on considère un segment long  $L$  et un segment court  $C$ . Un pavage périodique trivial est obtenu par simple concaténation de l'objet  $LC$ :  $LCLCLC$ . Une procédure plus complexe, dite règle d'inflation, où chaque arrangement  $S_n$  de l'étape  $n$  est la somme des arrangements  $S_{n-1}$  et  $S_{n-2}$ , conduit à un ordre à grande distance mais sans symétrie de translation.

$L, LC, LCL, LCLLC, LCLLCLCL, LCLLCLCLLCLLC, \text{etc...}$

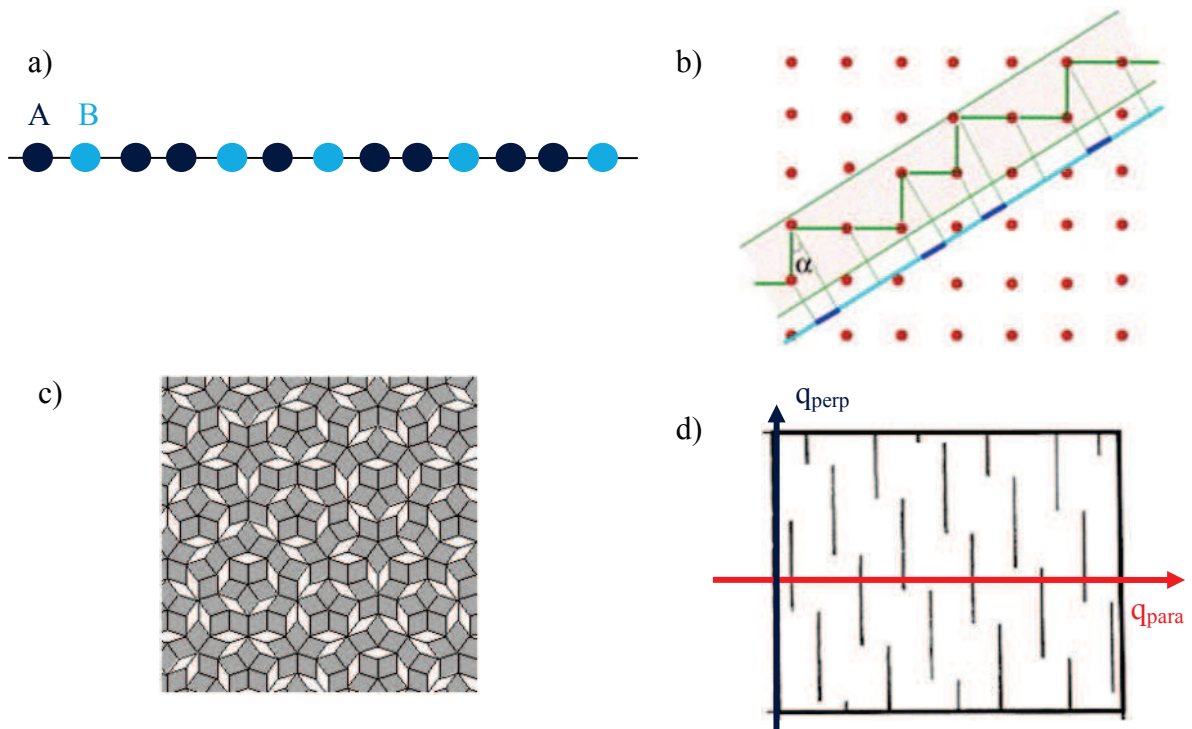


FIG I-3: (a) Chaines d'atomes de type "A" et "B" suivant la règle de Fibonacci. (b) Chaîne 1D aperiodique de Fibonacci obtenue par coupe d'un réseau périodique bidimensionnel carré. (c) Pavage bidimensionnel de Penrose. (d) La fonction atomique illustrant un quasicristal est un segment fini périodique dans la représentation de superspace.

La chaîne de Fibonacci apparaît par coupe d'un réseau carré puis projection (cf figure I-7b). On montre que le rapport entre le nombre de segments L et le nombre de segment C est égal pour une chaîne infinie au nombre d'or  $\tau=2\cos(2\pi/10)$ . L'équivalence bidimensionnelle est donnée par un pavage avec deux losanges d'angle de base  $2\pi/10$  et  $2\pi/5$ , losanges de Penrose. Ce pavage n'est pas non plus périodique. Il possède néanmoins un ordre à grande distance, comme illustré par son image diffraction constitué de pics de Bragg. Cette représentation bidimensionnelle est proche de celle rencontrée dans les quasicristaux réels de structure pseudo-planaire périodiques dans la troisième direction. Notons que ces quasicristaux peuvent présenter des symétries d'ordre 5 (pentagonale), d'ordre 8 (octogonale), 10 (décagonale) ou 12 (dodécagonale). Dans le cas d'une incommensurabilité dans les trois dimensions, les organisations dans les quasicristaux sont évidemment encore plus complexes (Gratias 1988). Les blocs élémentaires sont alors des rhomboèdres dits de Amman. A nouveaux, le pavage de l'espace à 3 dimensions respecte des règles strictes. La découverte expérimentale des quasicristaux date de 1984, avec la publication dans *Physical Review Letter* de l'article intitulé *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry* par D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn. On connaît aujourd'hui une centaine de structures quasicristallines, principalement des alliages métalliques ternaires, souvent à base d'aluminium. De ce sujet nous ne retiendrons ici que les aspects en lien avec la symétrie, l'utilisation de la cristallographie de superspace, le concept d'espace physique (ou espace parallèle) et d'espace interne (ou espace perpendiculaire), le concept de phonons (modes de



translation dans l'espace physique) et de phasons (modes de translation dans l'espace perpendiculaire). Ainsi donc les quasicristaux se décrivent dans des superespaces de rang maximal égal à 6. Résoudre la structure d'un quasicristal revient à déterminer la forme des hypervolumes atomiques discontinus dans ces superespaces (*Janot 1989, Gratias 2008*). Le nombre de paramètres étant alors très grand, répondre à cette question est évidemment un problème d'une complexité extrême. L'étude de phases commensurables approximantes permet parfois d'aborder ce problème de manière un peu plus simple (*Puyraimond 2002, Yamamoto 2003*). Une autre approche fructueuse consiste à modéliser la structure du quasicristal par un nombre limité de blocs élémentaires ou "clusters" (*Gratias 2000, Quinquandon 2006*).

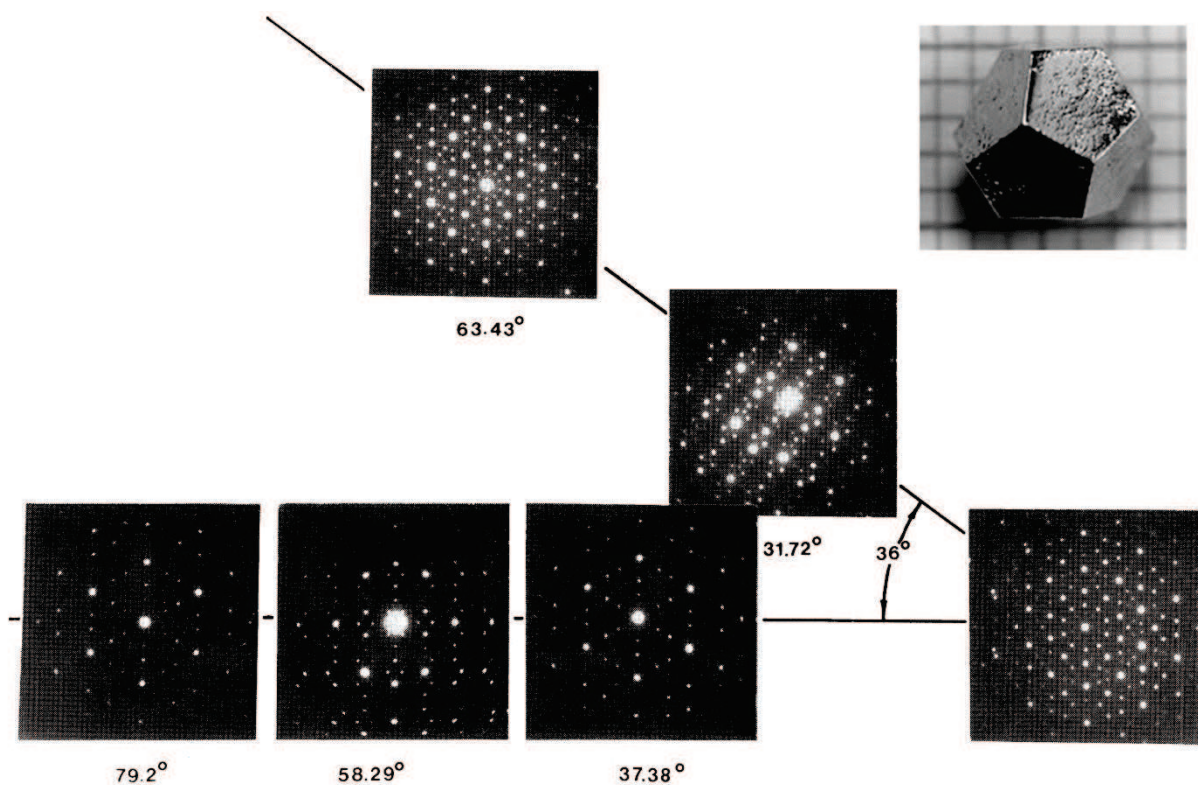


FIG. I-4: Image de diffraction électronique d'un quasicristal icosaédrique (*Schechtman 1984*). En insert, quasicristal icosaédrique de Zn-Mg-Ho<sup>1</sup>

L'existence de diffusion diffuse dans l'image de diffraction d'un quasicristal est un fait très habituel. Bien sûr comme dans les cristaux périodiques, on retrouve les mêmes types de désordre statiques (désordre de substitution, d'occupation, de déplacement) et dynamiques (phonons, diffusions atomiques). D'autres désordres sont spécifiques aux quasicristaux et sont en lien avec la difficulté de définir une structure moyenne simple comme dans les cristaux incommensurables modulés ou les composites aperiodiques. Signalons d'ailleurs qu'à l'heure actuelle, il y a toujours discussion sur la stabilisation des quasicristaux par l'énergie ou par

<sup>1</sup> <http://cmp.physics.iastate.edu/canfield/index.html>

l'entropie. Dans ce dernier cas, les quasicristaux se transformeraient en un approximant périodique en approchant du zéro Kelvin, tandis que dans le premier cas l'état quasicristallin serait l'état fondamental. La cinétique très lente des structures métalliques à basse température ne permet pas de répondre à cette question. Cette complexité apparaît dans toute étude de transitions de phases dans ces matériaux, et en conséquence peu d'exemples illustrent le propos abordé dans cette thèse concernant les brisures de symétrie.

## B.2. Les phases incommensurables modulées

Les composés incommensurables modulés peuvent être vus comme la perturbation d'un réseau tridimensionnel périodique moyen par une modulation dont la période est en rapport irrationnel avec la périodicité de ce sous-réseau moyen. De manière générale, ce type de phase incommensurable apparaît lorsqu'il y a frustration entre des forces antagonistes. Les premiers cas observés expérimentalement sont les cas de modulation magnétique (*Herpin 1960*). Il s'agit de cristaux dans lesquels il existe une onde de spin dont la périodicité est incommensurable avec la période du réseau. Depuis, de nombreux cas de modulations displacives ont été observées (*Blinic 1986*), et il s'avère en fait que ces phases sont extrêmement courantes dans la matière. Un axe très important de recherche dans les systèmes incommensurables modulés concerne les composés de basse dimensionnalité de type Peierls. Dans, ce cas, les ondes de densités de charges résultent d'une compétition entre l'énergie élastique et l'énergie électronique liée au remplissage partiel de la bande de Fermi (*Monceau 2012*).

Pour illustrer un matériau modulé incommensurable, considérons une chaîne d'atomes de période  $a$  modulée par une fonction sinusoïdale  $A\sin(qx + \phi)$ , où  $q=2\pi/\lambda$  et  $\lambda/a$  est irrationnel. En introduisant une direction perpendiculaire à l'espace physique on peut faire apparaître dans cette nouvelle direction une fonction qui n'est autre que la fonction de modulation incommensurable. L'atome n'est plus ponctuel mais défini par une fonction. La position des atomes est obtenues par une coupe tridimensionnelle du superespace de dimension  $n$  (sur la figure I-5a, coupe unidimensionnelle d'un superespace de rang 2). L'espace perpendiculaire contient l'information sur la phase et sur toute fluctuation de translation dans cette direction est appelée un mode de phase ou "phason". Dans les matériaux a périodiques, le terme de phonon est réservé aux modes de déformation contenus dans l'espace physique. Dans le cas extrêmement simple illustré ci-dessus, la fonction atomique est une simple sinusoïde. Dans les cristaux réels la fonction est généralement plus complexe (décrite alors par la présence d'harmoniques d'ordre  $n$ ) et peut même devenir discontinue lorsque des positions atomiques deviennent par exemple interdites pour des raisons stériques relatives à l'atome considéré. Souvent on a considéré le caractère discontinu des fonctions atomiques comme spécifique aux quasicristaux, qui eux effectivement ont pour image dans le superespace des segments finis. La possible existence d'une brisure d'analyticité dans les cristaux modulés et les composites a périodiques, prouve que ce n'est pas le cas (*Radulescu*

1999, Janssen 2002a, Janssen 2002b). L'espace réciproque, espace dual du superspace de dimension  $n$ , est lui aussi de rang  $n$  et se décrit donc par la généralisation de l'expression  $T = 2\pi \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$  avec  $i, j=1, n$ .

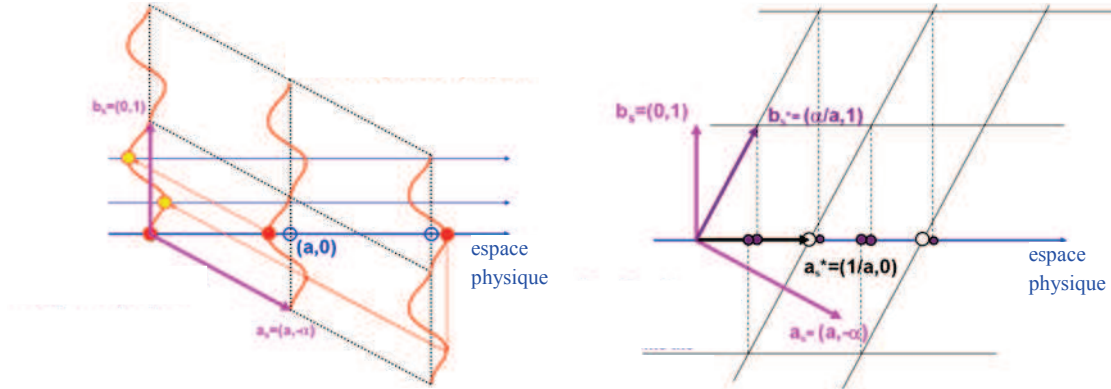


FIG. I-5: Représentation schématique d'un superspace de dimension 1+1 (a) dans l'espace réelle, la courbe orange représentant la fonction atomique, la position réelle des atomes dans l'espace physique étant donnée par une coupe, (b) dans l'espace réciproque, les vecteurs de Bragg sont obtenus par projection sur l'espace réciproque physique des nœuds du superspace.

Dans le cas des cristaux incommensurable modulés, il existe une structure moyenne périodique à trois dimensions, ce qui autorise la définition d'une zone de Brillouin moyenne. Dans le cas d'une modulation incommensurable caractérisée par un seul vecteur de modulation, la dimension du groupe de superspace est 4, caractérisé par les 4 vecteurs réciproques:  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  et  $\mathbf{q}_s$ . Les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent alors :

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_s \quad (\text{I. 3})$$

Dans l'espace réciproque, on définit alors deux types de pics de Bragg :

-les pics de Bragg  $(h \ k \ l \ 0)$ , appelés aussi réflexions principales, associés à la structure moyenne 3D

-les pics satellites  $(h \ k \ l \ m)$ ,  $m \neq 0$  associés à la modulation

Les phases incommensurables modulées résultant généralement de transitions de phase continue, l'amplitude de la modulation est donc faible du moins près de la température de transition. Le calcul des intensités des pics satellites d'indice  $(h \ k \ l \ m)$ , avec  $m$  non nul, peut être effectué dans des cas simples. Considérant une modulation sinusoïdale telle que décrite ci-dessus, la position du  $j^{\text{ième}}$  atome de la maille  $n$  s'écrit :

$$\mathbf{U}_j^l = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_j + A \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l + \phi_j)$$

Pour un tel cristal, le facteur de structure s'exprime :

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{j,l} f_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{U}_j^l} = \sum_{j,l} f_j e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_l + \mathbf{r}_j)} e^{i\mathbf{Q} \cdot A \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l + \phi_j)}$$

Suivant la formule d'Auger-Jacobi:

$$e^{ix\sin(\varphi)} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(x) e^{in\varphi}$$

Il vient :

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left( \sum_{j=1}^N f_j J_m(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{A}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{im\phi_j} \sum_G \delta(\mathbf{Q} + m\mathbf{q} - \mathbf{G}) \right)$$

L'intensité diffusée s'exprime alors :

$$I(\mathbf{G} \pm m\mathbf{q}) = \left| \sum_j f_j J_m[(\mathbf{G} \pm m\mathbf{q}) \cdot \mathbf{A}] e^{i(\mathbf{G} \pm m\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_j} e^{im\phi_j} \right|^2 \quad (\text{I. 4})$$

Pour de faibles amplitudes de modulation,  $J_m(x) \propto m$  et donc  $I(\mathbf{G} \pm m\mathbf{q}) \propto [(\mathbf{G} \pm m\mathbf{q}) \cdot \mathbf{A}]^{2n}$ . Il y a donc en théorie une infinité de pics de Bragg répartis uniformément dans l'espace réciproque. Cependant, comme l'intensité des pics dits satellites décroît très vite avec leur ordre  $m$ , seuls les satellites de petits ordres sont en général observables. Ce critère est encore plus drastique dans le cas d'une modulation d'occupation, où l'on peut aisément montrer que l'intensité est non-nulle seulement pour des ordres de satellites +/-1 (*vanSmaalen 2009*). Ce dernier cas ne sera pas traité dans cette thèse. Dans le cas général, cependant, la modulation n'est pas purement sinusoidale mais, étant périodique, peut toujours bien évidemment se décomposer en série de Fourier. Il n'y a alors pas de règle stricte concernant l'intensité relative des différents pics satellites.

L'image de diffraction étant constituée d'un ensemble discret de réflexions, il existe un nombre fini d'éléments de symétrie la laissant invariante. Toute opération de symétrie de symétrie laissant invariante la transformée de Fourier (de dimension 3) du réseau peut être écrite comme une matrice d'éléments entiers dans la base des vecteurs réciproques de dimensions  $n$ . Ceci est vrai bien entendu pour la translation, et pour toutes les opérations de symétrie autorisées à 3 dimensions (rotation, inversion, miroir...). Dans le cas particulier des incommensurables modulés traités dans ce paragraphe, les opérations de symétrie ont la propriété de laisser invariant l'ensemble des réflexions principales. L'ensemble des opérations de symétrie forment alors un groupe d'espace de dimension  $n$ , appelé groupe de superespace. Ce groupe de superespace est déterminé par l'observation des conditions de réflexion qui vont porter ici non pas sur 3 mais sur  $n$  indices. Ainsi un centrage dans un superespace de dimension 4 caractérisé par la base définie par l'expression (I-3) se traduira par la condition de réflexion  $h+k+l+m$  pair. (*deWolff 1977, Janner 1983, Janssen 2007 p.76*). Pour bien définir la symétrie d'un cristal aperiodique, il est essentiel de bien identifier ce que sont les vecteurs de base d'un système de dimension  $d$  qui vont définir la nomenclature du groupe de superespace. Ils seront constitués des trois vecteurs de base  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  caractérisant l'espace réciproque physique et de  $d$  vecteurs (avec  $d$  la dimension de l'espace interne) exprimés en fonction de ces trois vecteurs de base. La notation des groupes de superespace est dérivée de

celle des groupes d'espace de rang 3 auquel s'ajoute entre parenthèses les trois composantes des  $n$  vecteurs de modulation.

Symbole du groupe d'espace de la structure moyenne	Symbole du vecteur de modulation, exprimé entre parenthèses
Exemple d'un système hexagonal modulé suivant $\mathbf{c}$ : $P6_122(00\gamma)$	

Pour un composé dont la structure moyenne de la phase de haute symétrie est hexagonale de type  $P6_122$  avec un vecteur de modulation incommensurable suivant  $\mathbf{c}^*$ , le groupe de superspace serait:  $P6_122(00\gamma)$ . Les groupes de super-espace à une, deux et trois dimensions ont été répertoriés et une liste complète est répertorié sur le site internet à l'adresse suivante : <http://stokes.byu.edu/iso/ssg.php>. Il existe 756 groupes de super-espace pour les structures modulées à une dimension (rang 3+1), 3355 pour une modulation à 2 dimensions (rang 3+2), et 11764 pour une modulation à trois dimensions (rang 3+3).

### B. 3. Les composites aperiodiques

Les matériaux composites sont formés par l'intercroissance de deux sous-réseaux ou plus. Dans ces cristaux, l'aperiodicité apparait assez naturellement du fait de l'impossible ajustement des périodicités des sous-réseaux a priori différentes suivant au moins une direction. Des exemples bien connus sont les « misfit layers » inorganiques (*Castillomartinez 2008, Cario 2005, Leligny 2000, Perez 1997, van Smaalen 1991*), composés bidimensionnels dont les différentes « couches » ont des périodicités dans un rapport irrationnel. Les composites aperiodiques peuvent être vus comme l'imbrication de deux sous-systèmes modulés de façon incommensurable (*van Smaalen 2009*). Chaque sous-système joue le rôle de potentiel extérieur pour le ou les autres sous-systèmes. La différence essentielle avec les composés incommensurables modulés est que les composites aperiodiques sont généralement aperiodiques par construction : il n'existe ni phase de haute symétrie périodique, ni structure moyenne périodique, ni par conséquent de zone de Brillouin moyenne.

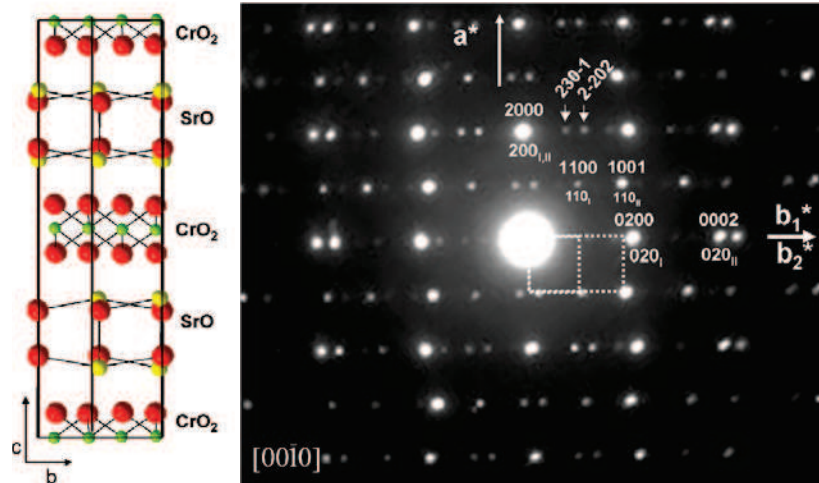


FIG I-6: structure composite bidimensionnel  $[\text{Sr}_2\text{O}_2][\text{CrO}_2]_{1.85}$  avec son image de diffraction électronique indexée par 4 indices (*Castillo-Marinez 2008*).

Dans le cas de composites aperiodiques avec une seule direction d'incommensurabilité, comme par exemple les structures colonnaires ou les composés d'inclusion unidimensionnels, le cristal doit être décrit dans un superspace de rang 3+1 (*Coppens 1995*). Le réseau présente 4 périodicités caractéristiques. Il faut donc 4 vecteurs de base pour décrire la structure :  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}_1$ ,  $\mathbf{c}_2$ , ou  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  sont les deux vecteurs du plan commensurable (perpendiculaire à la direction d'incommensurabilité),  $\mathbf{c}_1$  et  $\mathbf{c}_2$  les vecteurs de chaque sous-réseau 1 et 2 suivant la direction d'incommensurabilité. Quelques exemples prototypes existent pour cette famille de matériaux :

- les chaînes de mercure dans le réseau  $\text{AsF}_6$ , de formule générale  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$  avec  $\delta$  de l'ordre de 0.2. (Figure I-5a, *Pouget 1978*)

- les sels de tétrathiafulvalène, de formule générale  $\text{TTF-Br}_x$  et  $\text{TTF-I}_x$  avec  $x$  respectivement de l'ordre de 0.79 et 0.71 (figure I-5b, *Torrance 1979, Johnson 1975*)

- les cristaux dit de "self hosting" où les mêmes atomes jouent à la fois le rôle de matrice hôte et invitée (figure I-5c, *Nelmes 1999*).

- les cristaux supramoléculaire de type hôte/invité comme l'urée/alcane (figure I-5d).

Signalons que la non-stœchiométrie de ces matériaux définit le rapport d'incommensurabilité, qu'il soit ou non exprimé ainsi.

Dans le superspace, le motif est l'imbrication de deux surfaces atomiques associées aux atomes des deux sous réseaux. Pour décrire l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque, il faut 4 vecteurs réciproques de base  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}_1^*$ ,  $\mathbf{c}_2^*$ . Contrairement au cas des incommensurables modulés, ici la notion de réflexion principale n'existe plus.



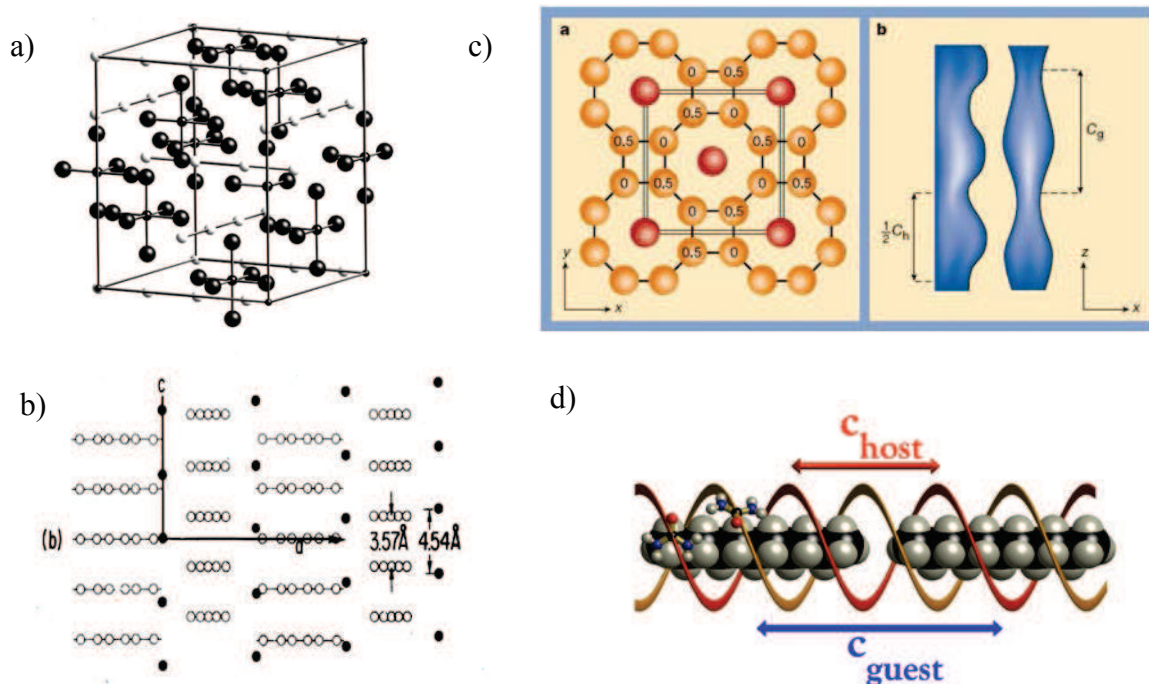


FIG I-7: Exemple de composites aperiodiques (a)  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ , où des chaînes de mercure sont confinées dans une matrice d'ions  $\text{AsF}_6$  (b) les sels de tétrathiafulvalène, qui présentent deux paramètres incommensurables selon la direction  $c$  (c) le Barium dans sa phase "IV", dans lequel le même type d'atome joue le rôle de matrice hôte (en jaune) et d'invité (en rouge); ces deux réseaux sont aperiodique selon la direction  $c$  comme illustré sur la figure de droite (d) les cristaux d'inclusion de  $n$ -alcane/urée, où des molécules linéaires d'alcane ( $n$ -alcane) sont strictement confinées dans des matrices d'urée.

Dans le cas d'un composite aperiodique ainsi constitué de deux sous-réseaux, on a ainsi 4 différents types de pics de Bragg:

$(h\ k\ 0\ 0)$  : pics de Bragg commun dans le plan réciproque commensurable  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$

$(h\ k\ 1\ 0)$  : pics de Bragg associés à la périodicité du sous-réseau 1

$(h\ k\ 0\ m)$  : pics de Bragg associés à la périodicité du sous-réseau 2

$(h\ k\ l\ m)$  :  $l$  et  $m \neq 0$  pics de Bragg d'intermodulation

En réalité, les deux sous-réseaux contribuent à l'intensité de l'ensemble des pics de Bragg. Ceci rend la résolution de structure beaucoup plus compliqué que pour les incommensurables modulés, et il existe à ce jour peu de structures complètement résolues de composites aperiodiques.

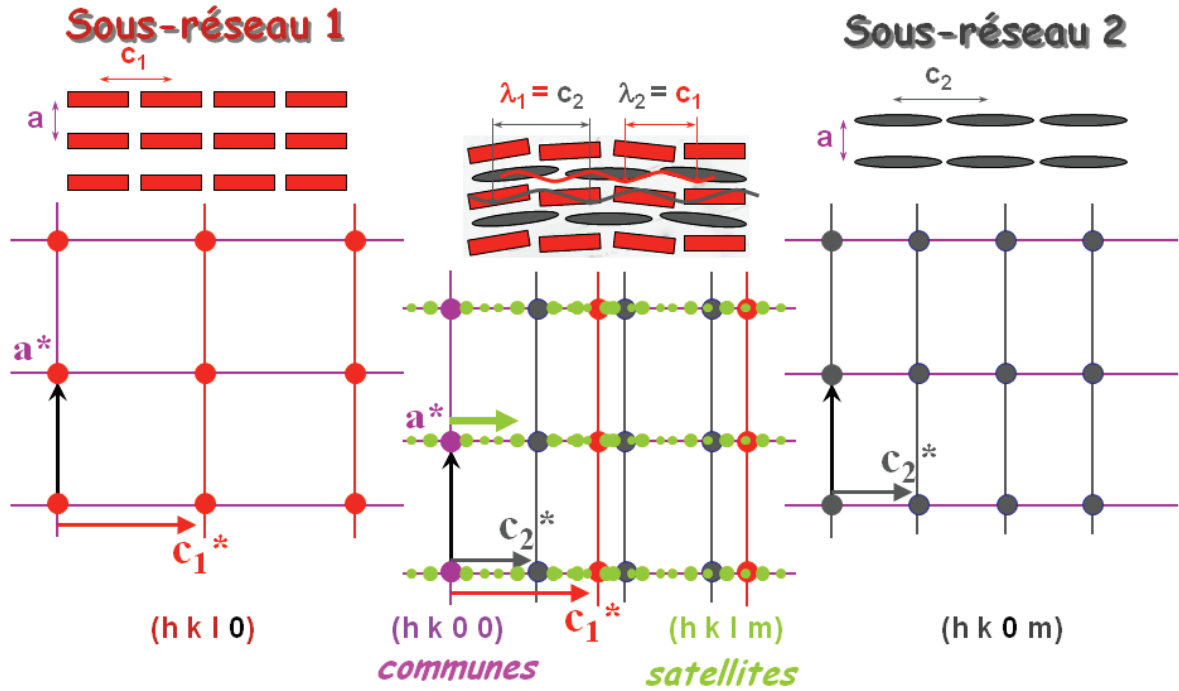


FIG I-8: Un cristal composite résulte de deux sous-réseaux imbriqués inter-modulés. A droite et à gauche, représentation de ces deux sous-réseaux isolés, au centre, représentation du composite intermodulé.

Pour la détermination du groupe de superspace d'un composite aperiodique, la première étape est de déterminer des pseudogroupes d'espace et de superspace associés aux différents sous-systèmes pris séparément (*van Smaalen 1991*). Le groupe de superspace associé au composite pris dans son ensemble sera le plus grand sous-groupe commun entre les groupes de superspace des différents sous-systèmes, ceci dans le cas où il n'existe pas d'opération de symétrie transformant un des sous-systèmes en un autre, comme par exemple pour le composé d' $\text{HgAsF}_6$  (*Pouget 1978*). Comme nous le verrons dans le chapitre II, pour les composés qui nous intéressent, la structure moyenne de la phase de haute symétrie sera généralement hexagonale de type  $P6_122$ . Le vecteur d'intermodulation sera alors unique, associé à une phase de dimension 3+1. Il sera généralement suivant la direction  $c^*$  et donc de type  $(00\gamma)$ , c'est à dire en  $\gamma c_h^*$  où  $\gamma$  caractérise l'aperiodicité  $\gamma = c_h/c_g$ . La liste complète des groupes de superspace concernant des composites aperiodiques uniaxiaux de dimension 3+1 a été donnée par van Smaalen et Harris (*van Smaalen 1996*).



## C. Dynamique dans les cristaux aperiodiques

### C.1. Les phases incommensurables modulées

Les systèmes incommensurables modulés sont de loin les plus simples et ont été beaucoup étudiés dès les années 1980 (*Blinic 1986*). La simplicité de ces matériaux provient du fait qu'ils possèdent très souvent une phase de haute symétrie périodique. La zone de Brillouin de cette phase de haute symétrie joue le rôle d'une zone de Brillouin "moyenne" dans la phase incommensurable. Dans cette phase, la très grande majorité des branches de phonon restent à l'identique de celles de la phase de haute symétrie. Seuls les modes proches du vecteur d'onde critique sont affectés par couplage de la modulation statique à  $2\mathbf{q}_s$ , comme montré sur la figure I-10, créant amplitudon et phason (*Axe 1976*). Le phason ayant une dispersion type phonon acoustique est ainsi un mode de goldstone supplémentaire (le quatrième si le système est de dimension 3+1). Dans une phase incommensurable plus complexe de dimension 5 (ou 6) une théorie similaire prédit l'existence de respectivement 2 (ou 3) phasons correspondant aux 5 (ou 6) modes de goldstone. A noter que ces modes de Goldstone, si ils présentent dans toute la phase incommensurable une dispersion linéaire de type "acoustique", ils ont néanmoins un amortissement fini à  $\mathbf{q}_s$ , ces modes correspondant à un déplacement relatif des atomes cause d'une dissipation. (*Launois 1989, Dolino 1992*).

La figure I-9 résume les caractéristiques structurales d'une phase incommensurable possédant une phase de haute symétrie et une phase d'ancrage commensurable basse température. La base de la phase incommensurable de dimension 4, caractérisé par un unique vecteur d'onde critique  $\mathbf{q}_s$ , se décrit les 4 vecteurs  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ,  $\mathbf{q}_s$ . La modulation statique apparaissant dans la phase incommensurable, couple les branches de phonons dégénérés en  $\pm\mathbf{q}_s$  donnant naissance a deux nouvelles excitations: l'amplitudon et le phason. Se référant au cas des transitions displacives dans un cristal périodique, l'amplitudon serait le mode mou habituel de ces phases. Tout comme lui, il présente les dépendances en température en  $\mathbf{q}_s$  et les dispersions autour de  $\mathbf{q}_s$  suivantes:  $\omega_A^2(\mathbf{q}_s) \sim 2(T_i - T)^\gamma$  et  $\omega_A^2(\mathbf{q}) = \omega_A^2(\mathbf{q}_s) + D q^2$ . Le phason, qui correspond au mode de fluctuation de translation le long de l'espace perpendiculaire, présente une dispersion de type phonon acoustique, partant d'une fréquence nulle en  $\mathbf{q}_s$ :  $\omega_{Ph}(\mathbf{q}_s) = 0$  et  $\omega_{Ph}(\mathbf{q}) = V_{Ph} \cdot \mathbf{q}$ . Ce comportement, sans présence de gap dans la branche de phason, suppose l'absence totale de défauts dans le cristal. Un certain nombre de modes de phason ont été reportés dans la littérature, en particulier dans le biphényle (*Launois 1989*), dans  $\text{ThBr}_4$  (*Bernard 1983*), dans  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  (*Axe 1980*), dans BCPS (*Ollivier 1998*).

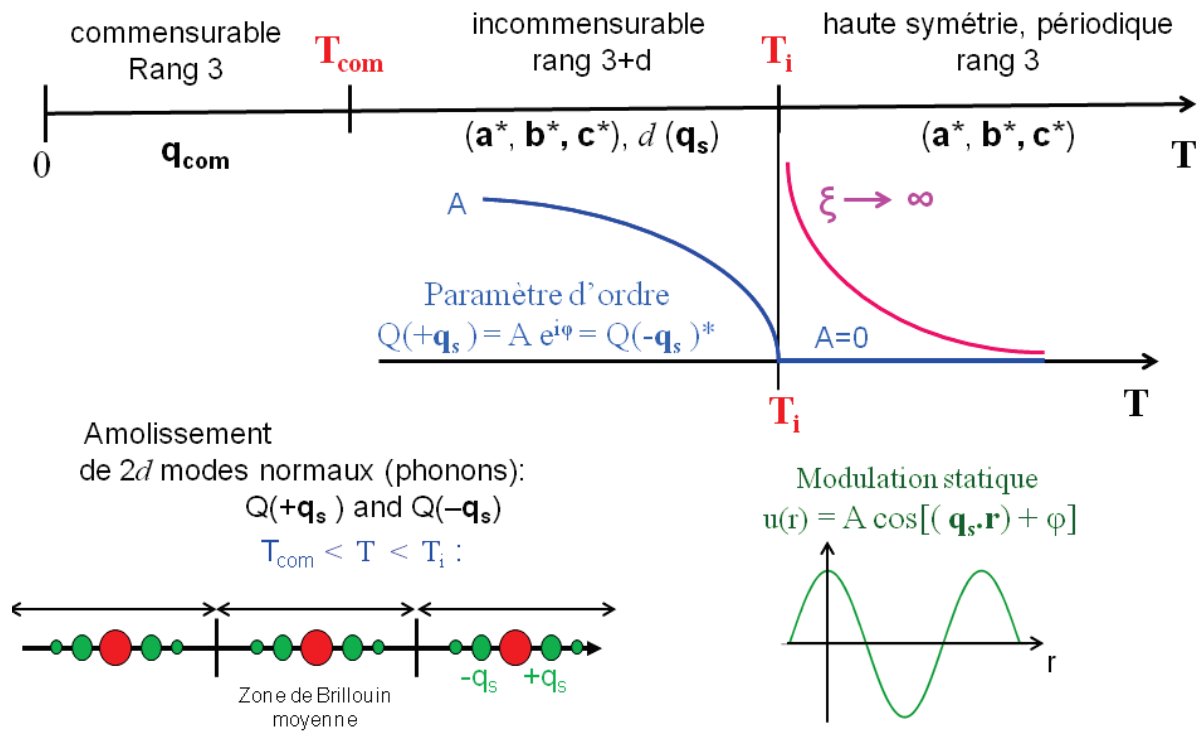


FIG I-9: (a) représentation schématique des séquences de phase dans un cristal incommensurable modulé possédant une phase de haute symétrie de rang 3. (b) à la température de transition  $T_i$  vers la phase incommensurable, les fluctuations prétransitionnelles divergent au vecteur d'onde critique  $q_s$ , dont l'une au moins des composantes est irrationnelle avec les vecteurs de base et le paramètre d'ordre est une quantité complexe dégénérée  $\eta(q_s) = Ae^{i\varphi}$  (c) la phase de base symétrie caractérisée par une modulation statique  $u(r) = A \cos[(q_s \cdot r) + \varphi]$  où  $A$  est l'amplitude et  $\varphi$  la phase de la modulation. (d) cela se traduit dans l'image de diffraction par l'apparition de raies satellites en position  $\pm q_s$  (en vert) autour des raies de structure de la phase de haute symétrie (en rouge).

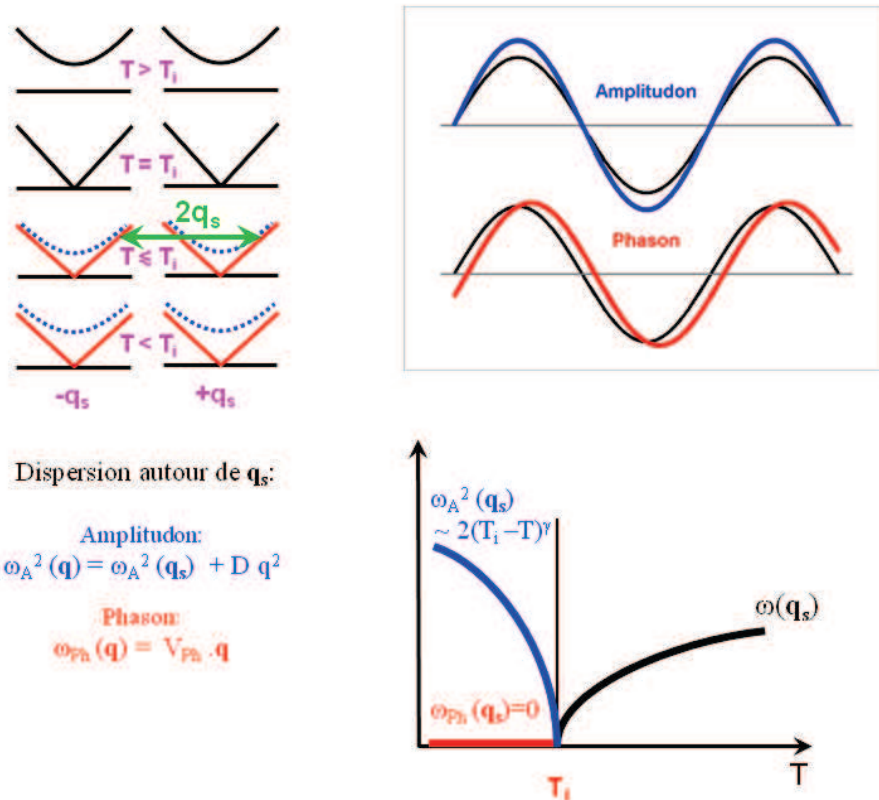


FIG. I-10: Dynamique collective autour d'une transition de phase vers une phase incommensurable modulée. En dessous de la température de transition  $T_i$ , le couplage par la modulation statique à  $2\mathbf{q}_s$  génère deux excitations: le phason et l'amplitudon.

## C.2. Dynamique dans les quasicristaux

La détermination de la dynamique collective dans les quasicristaux est certainement l'une des choses les plus complexes qui soient. Ainsi le calcul de branches de phonons est plus aisément réalisé en considérant des approximants commensurables. La chaîne de Fibonacci a été montrée comme étant la représentation à une dimension la plus simple d'un quasicristal. Son image de diffraction est constituée de pics de Bragg et les branches de phonons apparaissent comme émergentes des pics de Bragg les plus intenses qui jouent le rôle de centre de zone  $\Gamma$  (Poussiguet 1994). L'approximation périodique la plus simple est la répétition périodique de segments "LS". Les branches de dispersion correspondant à cet arrangement sont présentées sur la figure ci-dessous.

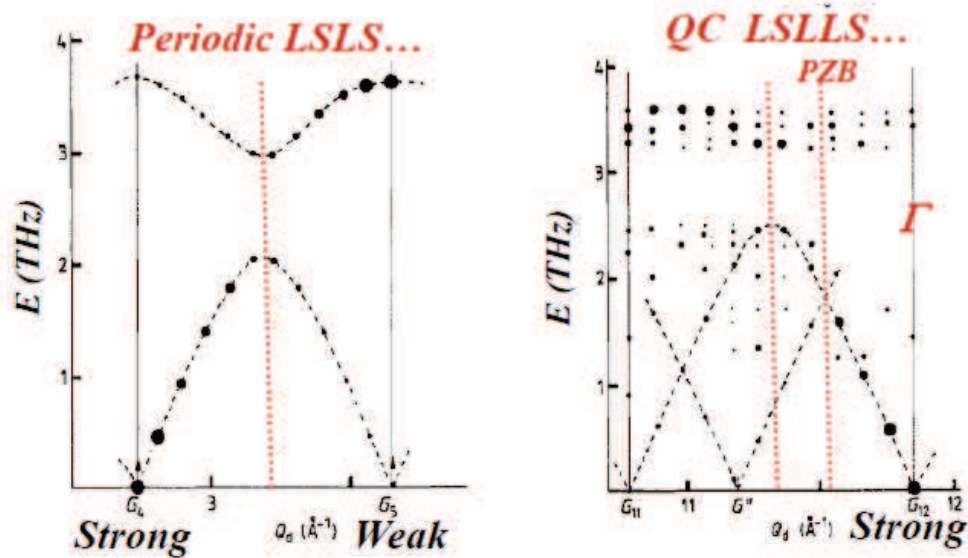


FIG I-11: Branches de dispersion pour un cristal périodique (à gauche) et pour un quasicristal (à droite) décrit par une chaîne unidimensionnelle de Fibonacci. Dans ce dernier cas, les raies de Bragg fortes jouent le rôle de centre de zone  $\Gamma$  d'une Pseudo Zone de Brillouin (PZB) (Poussigie 1994).

Une telle image se généralise aux quasicristaux où les pics de Bragg de symétrie 5 ou 10 vont jouer le rôle de centre de zone d'où émergent des branches de phonons acoustiques parfaitement bien définies et ayant un comportement hydrodynamique normal. Ce résultat peut paraître très surprenant compte-tenu de l'organisation très complexe de ces matériaux. Toutefois, paradoxalement, le quasicristal peut être vu comme la solution la plus homogène possible pour ces matériaux, autorisant en conséquence la propagation de phonons acoustiques de grande longueur d'onde comme dans le cas des meilleurs cristaux périodiques. En des points de l'espace réciproque physique du quasicristal se mesurent la diffusion diffuse dite « Thermal Diffuse Scattering » associé aux phonons, tandis qu'en des points de l'espace réciproque perpendiculaire se mesure la diffusion diffuse appelée « Phason Diffuse Scattering » associée aux phasons. La nature même des quasicristaux, matériaux apériodiques décrits dans le superspace par des surfaces atomiques discontinues, génèrent d'autres types de dynamiques et de désordre en addition des modes hydrodynamiques de type TDS ou PDS. Ainsi, des modes diffusifs associés à des "sauts atomiques" ("dynamic phason flip") ont été mis en évidence par des sondes locales comme la RMN et la diffusion incohérente de neutrons (Lyonnard 1997, Coddens 1999, Coddens 2000). Une étude extensive des phonons et des phasons dans les quasicristaux a été réalisée entre autre par M. de Boissieu, disposant de gros monocristaux. Ces résultats sont discutés dans différents articles et ouvrages (de Boissieu 2007, de Boissieu 2005a, de Boissieu 2005b, Janssen 2007, Quilichini 1997, Francoual 2003).

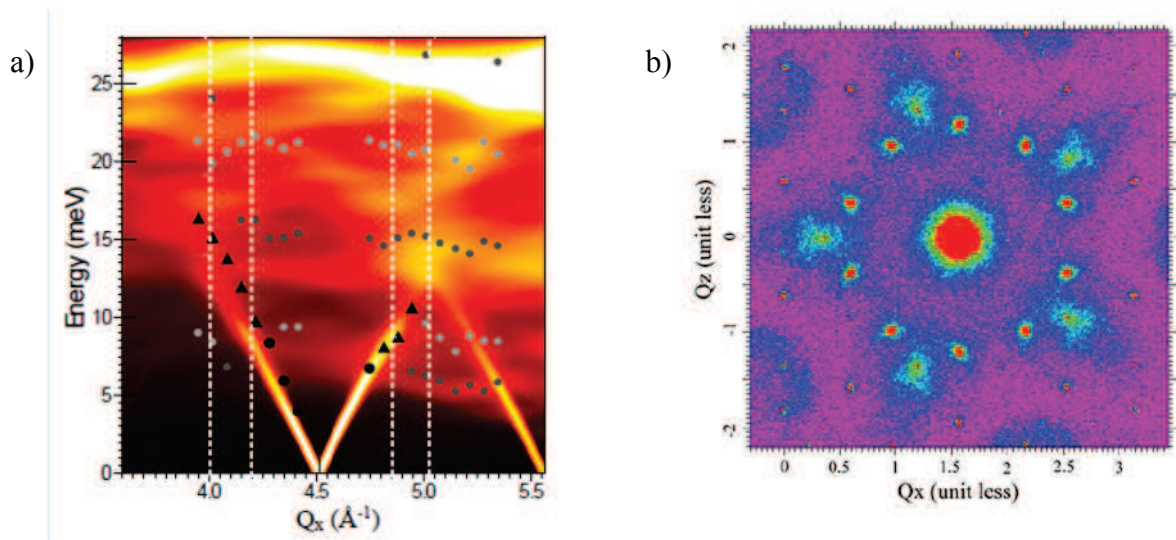


FIG. I-12: (a) Modes longitudinaux mesurés par diffusion de rayons X inélastique dans le quasicristal de ZnMgSc (*de Boissieu 2007*) (b) diffusion diffuse dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie 5 de la phase i-AlPdMn (*de Boissieu 2005b*).

### C. 3. Dynamique dans les composites apériodiques

La dynamique collective dans les cristaux apériodiques par construction est exceptionnellement complexe pour deux raisons. La première est que l'absence d'une phase de haute symétrie périodique rend impossible un calcul pour un nombre fini d'atomes. La seconde est que l'on ne peut pas définir de zone de Brillouin moyenne dans un tel cristal apériodique et donc la vraie zone de Brillouin est effectivement de volume nul. Ce résultat est particulièrement bien illustré par le calcul de chaînes périodiques déformables couplées réalisé par T. Janssen et al. (*Radulescu 2002*). La représentation d'une telle chaîne est faite sur la figure I-11a.



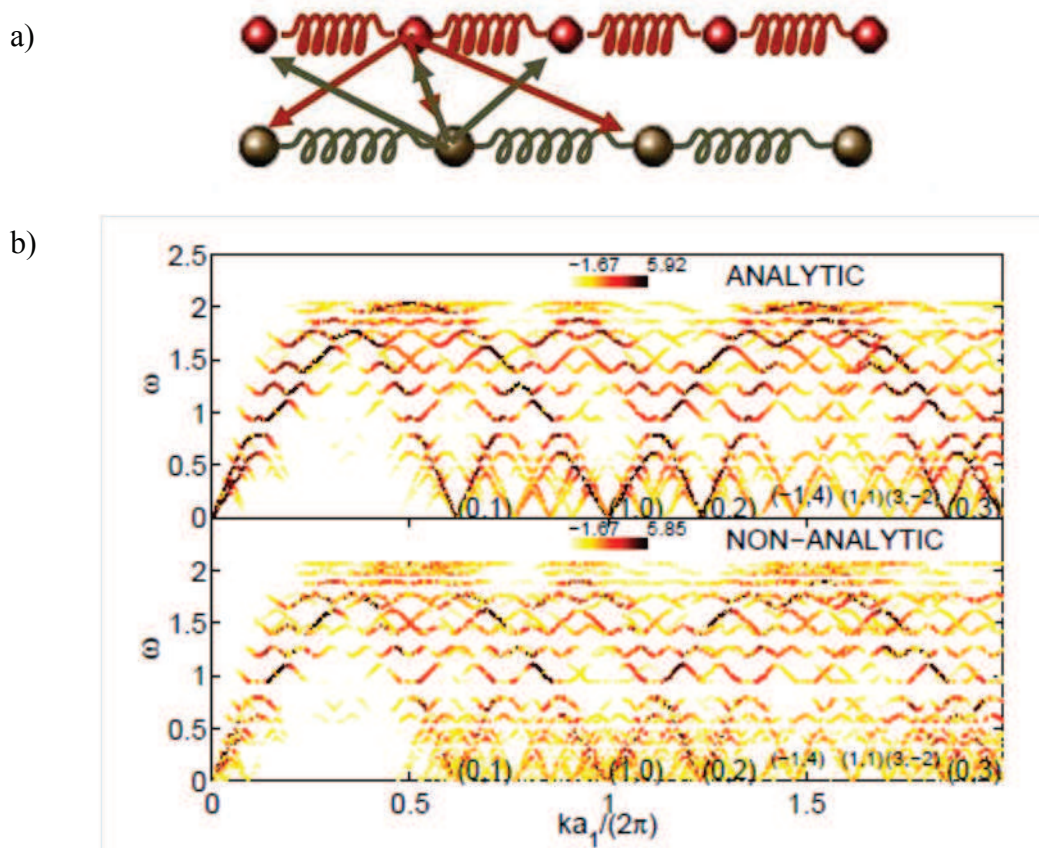


FIG. I-13 Dynamique d'un cristal composite décrit par un modèle de double chaîne illustrée sur la figure (a). (b) Branches de dispersion des phonons dans le cas d'une fonction atomique analytique ou non-analytique. Les couleurs montrent la fonction de diffusion dynamique sur une échelle logarithmique (*Radulescu 2002*).

La résolution analytique des équations de mouvement conduit à des branches de dispersion telles que présentées sur la figure I-13. Deux propriétés sont apparentes: l'émergence de branches de phonons à partir des 4 types de pics de Bragg définis pour un composite aperiodique uni-dimensionnel soit en  $(hk00)$ ,  $(hkl0)$ ,  $(hk0m)$  et  $(hkml)$ . L'aperiodicité peut être vue comme générant un repliement infini des branches de dispersion avec multiples ouvertures de gaps dans ces branches. Expérimentalement, ces courbes de dispersion ont été recherchées dans quelques cristaux. Les courbes observées apparaissent beaucoup plus simples que celles prédites par le modèle de T. Janssen et al. (voir figure I-14). La raison en est la valeur des facteurs de structure inélastiques qui ne permet d'observer que les branches de phonons émergeant des pics de Bragg des sous-réseaux, de type  $(hkl0)$  et  $(hk0m)$ , mais pas de raies combinatoires, d'intensité trop faible. En quelque sorte, l'image obtenue expérimentalement correspond aux signatures quasi-indépendantes des deux sous-réseaux ignorant l'influence de l'intermodulation. Ainsi, chaque pic de Bragg conduit à la constante de force de son sous-réseau, constante de force définissant la pente de la branche de phonon longitudinale acoustique dans la direction d'incommensurabilité. Deux pentes relativement différentes sont observées dans le  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (*Etrillard 2004*). Dans le composé dit de

"self hosting" où le même atome est impliqué dans la matrice hôte et dans la matrice invitée, c'est assez naturellement la même pente qui est mesurée aux points (hkl0) et (hk0m) (Loa 2007). Dans la phase de haute symétrie de  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ , le mercure présente le caractère d'un liquide unidimensionnel auquel sont associés des plans de diffusion perpendiculaires à la direction d'incommensurabilité (dans ce cas, deux directions orthogonales). Les mesures par diffusion de neutrons ont permis de mesurer les deux branches totalement différentes associées respectivement à la matrice hôte d' $\text{AsF}_6$  et au liquide unidimensionnel du mercure (Hasting 1977).

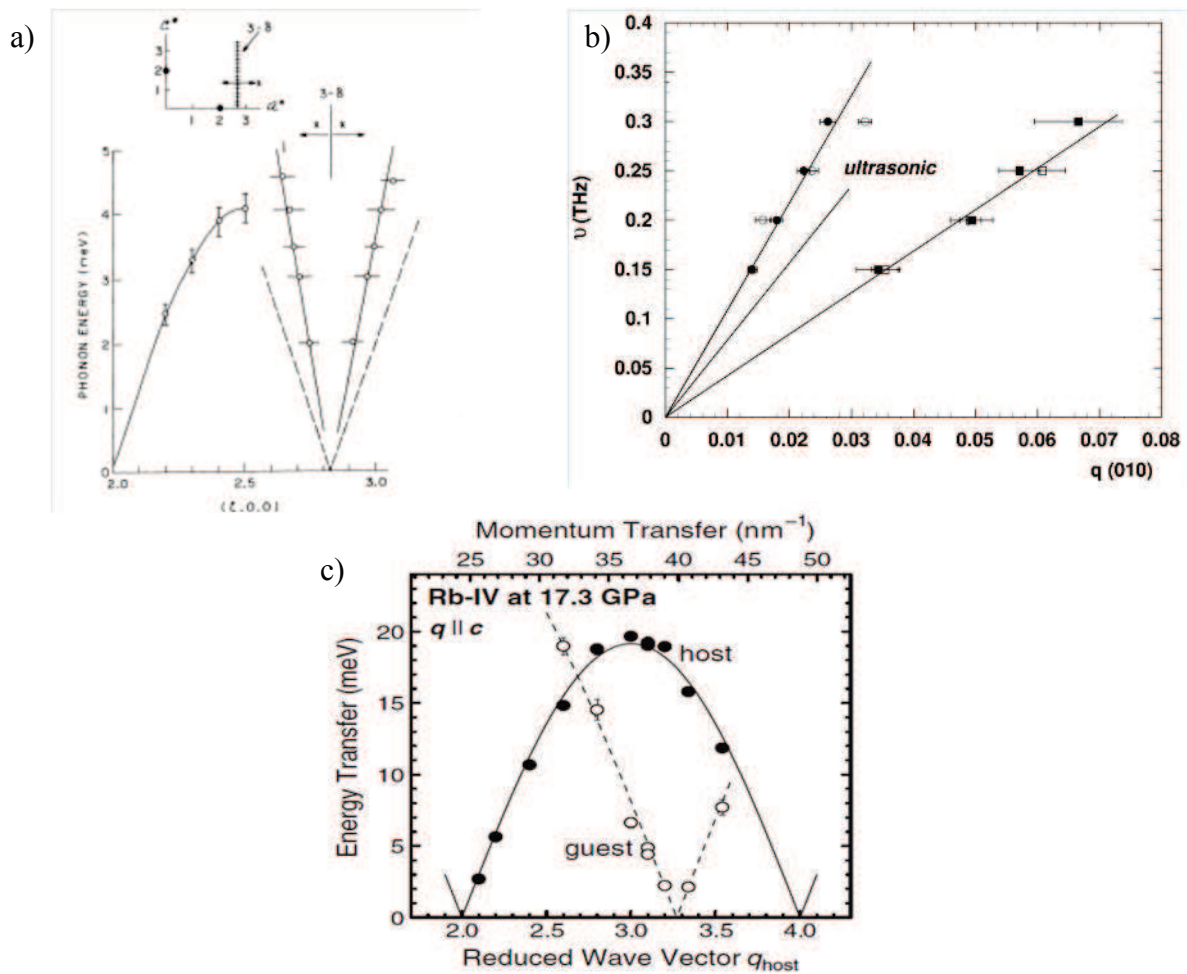


FIG. I-14: Branches de phonons longitudinaux mesurés dans les directions d'incommensurabilité (a) pour les chaînes de mercure  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ , (b) pour le  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  et (c) pour le composé de "self-hosting" de rubidium dans sa phase "IV".

A l'origine du réseau réciproque d'un cristal composite, Axe et Bak ont montré que les deux branches des sous-réseaux hôte et invités se couplent pour donner deux nouvelles excitations (Axe1982, Currat2002, Radulescu 1999). L'une est la branche acoustique habituelle correspondant à un déplacement en phase des atomes des deux sous-réseaux. La pente de cette branche définit l'unique vitesse du son dans ces cristaux aperiodiques. L'autre est une branche de fluctuation de phase, conservant le centre de masse des deux sous-réseaux eux-mêmes en

antiphase. Dans les composites aperiodiques, cette vibration d'anti-translation est appelée "sliding mode" ou mode de glissement. Aucune observation expérimentale directe de ce "sliding mode" n'a été pour l'instant formellement reportée.

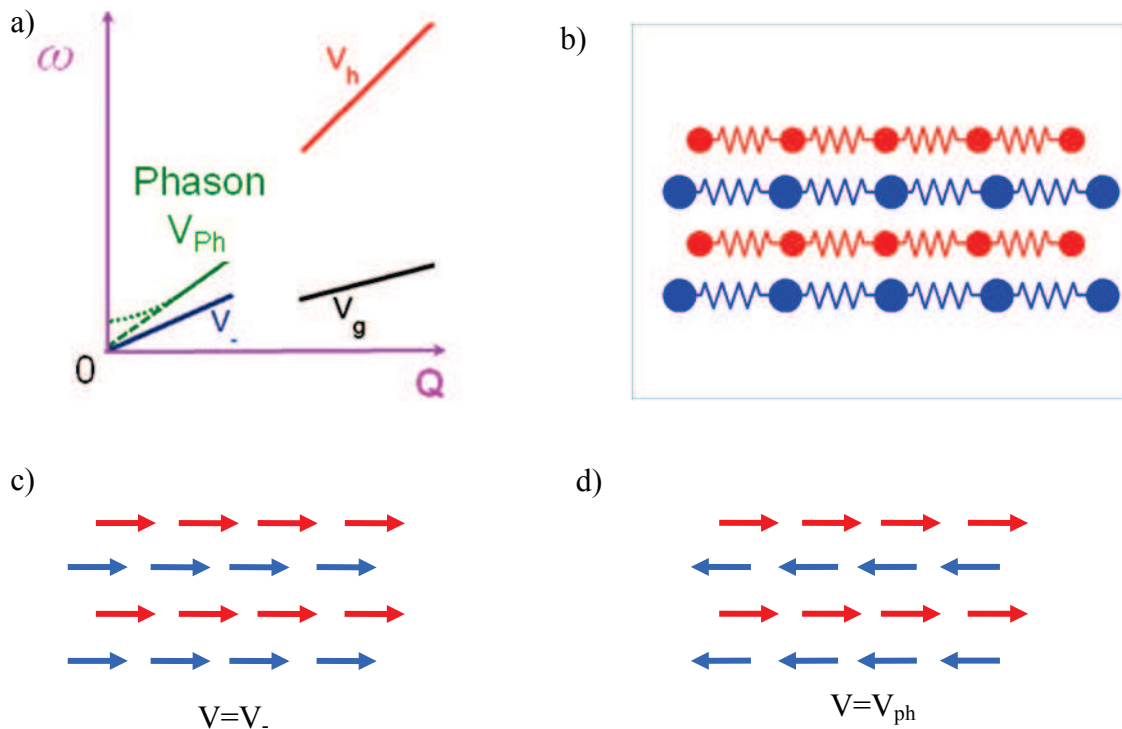


FIG. I-15: (a) Branches de dispersion des deux sous-réseaux ( $V_h$  et  $V_g$ ) se couplant près de  $Q=0$  pour donner une branche de phonon acoustique de pente  $V_-$  et une branche de phason de pente  $V_{ph}$ , sans gap en énergie si la fonction atomique est analytique (b), (c) et (d) Représentation schématique des composantes de mouvement en phase pour le phonon acoustique (une unique vitesse du son dans le cristal), en antiphase pour le phason ("sliding mode").

## D. Modélisation des transitions de phase dans les cristaux aperiodiques

Maintenant que la cristallographie de superspace est bien établie pour résoudre les structures des cristaux aperiodiques, une des questions qui se posent est "Quelles sont les règles régissant les transitions de phase d'une structure aperiodique vers une autre?". Compte-tenu des excitations spécifiques dans les superspaces cristallographiques, de nouveaux degrés de liberté peuvent être impliqués dans ces brisures de symétrie. Depuis les années 1980 et les très nombreuses activités de recherche sur les cristaux incommensurables modulés, différentes approches théoriques ont été développées pour décrire ces transitions de phase. Le concept de frustration, qui joue un rôle majeur dans ces matériaux, a été introduit dans



différents modèles. Les modèles les plus simples sont des extensions des modèles de spin de type Ising sur des réseaux (décrivant aussi bien des modulations magnétique que structurales). Un modèle plus élaboré est le modèle ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Interaction) introduit par Selke (*Selke 1988*), avec couplage au réseau (*Janssen 1991*). La frustration est exprimée dans l'hamiltonien du système par des termes d'interaction entre premiers et seconds voisins, avec des effets contraires. Une approche similaire est constituée par le modèle DIFFOUR (Discrete Frustrated  $\phi^4$ ), dans lequel l'interaction porte jusqu'aux troisièmes voisins, avec interactions anharmoniques avec les premiers voisins (*Janssen 1981*, *Janssen 1982*). Le diagramme de phase de ce modèle présente des phases incommensurables modulées dans des plages limitées en température. Un mécanisme similaire de frustration apparaît dans les cristaux composites où au moins deux sous-réseaux interagissent. Ceci a été modélisé dans le cas de deux sous-réseau dans le cadre du modèle de Frenkel-Kontorova décrivant des chaînes d'atomes flexibles sur un substrat fixe de période incommensurable avec la période de la chaîne (*Braun 1998*, *Braun 2004*). Ce modèle a été généralisé par T. Janssen considérant deux chaînes incommensurables flexibles (double chain model, *Janssen 2007*). Deux régimes différents sont prédits théoriquement, suivant la force du couplage entre les sous-réseaux: dans le cas d'une interaction faible, les positions atomiques sont décrites par des expressions analytiques, ces fonctions devenant discontinues au-delà d'une valeur critique des interactions. Bien que ces modèles expliquent qualitativement les composites a périodiques, il ne permet pas de conclusion quantitative.

# **Chapitre II**

## **Les composites d'inclusion *n*-alcane/urée et les techniques expérimentales utilisées**



## A. Les cristaux composites de *n*-alcane/urée

### A. 1. Présentation

Les composites d'alcane-urée sont des composés supramoléculaires formés de deux types de molécules : la molécule d'urée, de formule  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , et les molécules alcanes, de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (voir figure II-1a et b). Lorsqu'elle est isolée, l'urée cristallise dans une structure quadratique (Vaughan 1952). Les molécules d'alcanes présentent quant-à elles des phases rotatoires dans lesquels les molécules s'organisent sur des réseaux hexagonaux ou orthorhombiques avec différents types de désordres orientationnels (Sirota 1993, Sirota 1994). Dans les composés d'inclusion de l'urée, les molécules d'urée, connectées par des liaisons hydrogènes, forment deux hélices rigides qui s'arrangent en canaux hexagonaux. Les directions cristallographiques des deux sous-réseaux perpendiculaires aux canaux sont commensurables (Figure II-1d). Les deux hélices se différencient par le fait qu'elles portent différemment la molécule d'urée (« tête-bêche », voir figure II-1c) (Smith 1952). La structure du composite résulte de fortes interactions entre l'urée et l'alcane ; elle n'est stable que pour des molécules invitées suffisamment longues, la plus courte molécule d'alcane dont la cristallisation avec l'urée a pu être réalisée à ce jour étant l'heptane ( $n=7$ ).

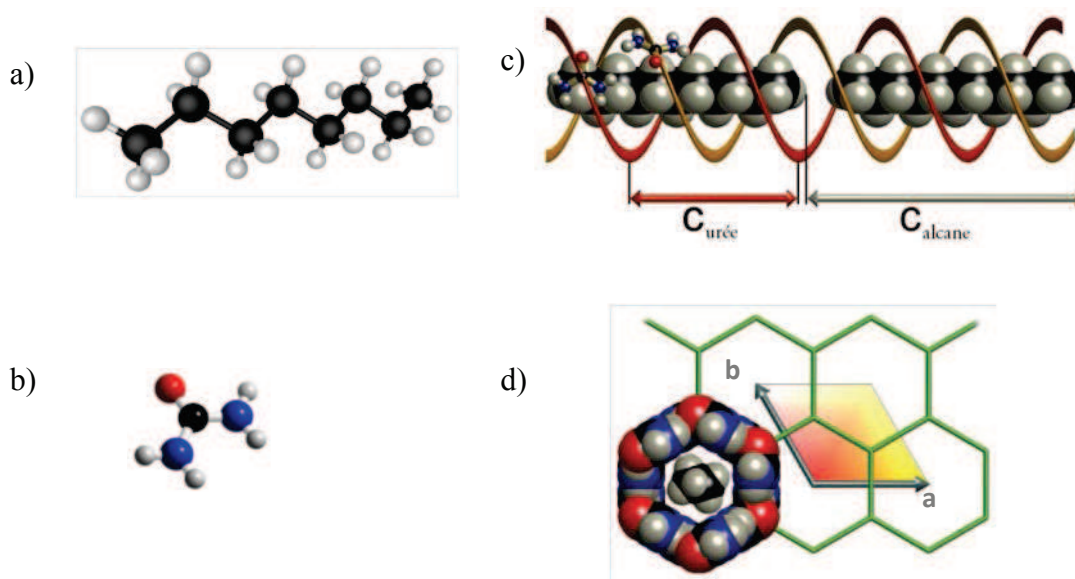


FIG. II-1 : a) Molécule d'octane  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  (en noir les atomes de carbone, en blanc les atomes d'hydrogène), b) Molécule d'urée (en bleu les atomes d'azote, en rouge l'atome d'oxygène), c) et d) Représentation schématique d'un composite de *n*-alcane/urée vu suivant l'axe du canal et vu du dessus.

Les molécules d'urée confinent strictement les molécules d'alcanes formant ainsi un vrai nouveau cristal mais constitué de deux sous-réseaux dont les paramètres de maille suivant la direction des canaux sont généralement en rapport irrationnel. On prend par convention l'axe *c* du réseau suivant cette direction d'incommensurabilité. On notera  $c_h$  le paramètre du réseau

hôte d'urée,  $c_g$  celui du réseau invité ("guest") d'alcane dans cette direction (voir figure II-1.c), et  $\gamma = \frac{c_h}{c_g}$  le rapport des deux longueurs. Le paramètre de l'urée est indépendant de la molécule invitée (11,02Å à température ambiante). Une formule empirique, donnée par Lenne (*Lenne 1970*) prédit une variation linéaire de  $c_g$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbone de la chaîne d'alcane:  $c_g(n) = (n-1) \cdot 1,277 + 3,48$  Å, en très bon accord avec les valeurs expérimentales observées. Dans le plan perpendiculaire à la direction des canaux, la structure est hexagonale avec un paramètre de maille  $a=b=8.2$ Å à température ambiante.

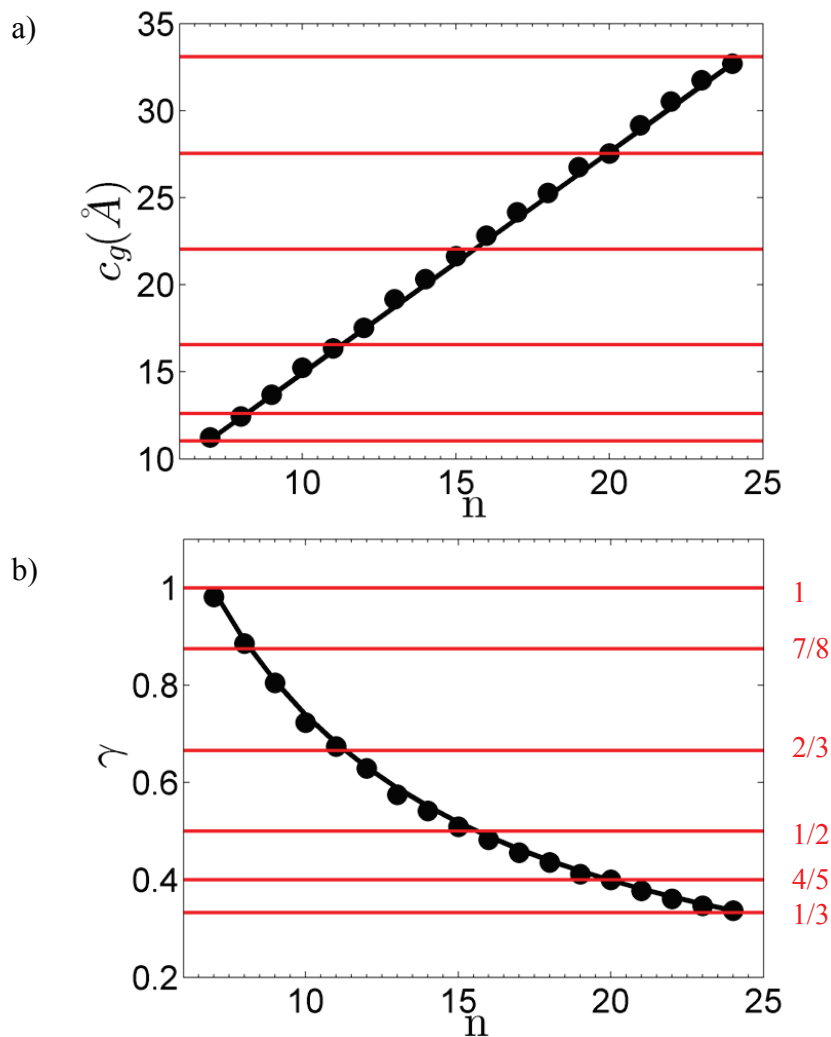


FIG. II-2 : (a) Variation du paramètre du sous-réseau dans la direction des canaux en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbone dans la molécule d'alcane. (b) Variation du rapport des paramètres hôte/invité,  $\gamma = \frac{c_h}{c_g}$ , pour les composés d'inclusion d'alcane/urée, les valeurs rationnelles  $1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 7/8$  et  $1$  étant indiqués par les lignes rouges. Les disques noirs sont les valeurs expérimentales et les courbes noires correspondent aux valeurs calculées d'après la formule empirique de Lenne (*Lenne 1970*)

Le composé prototype que nous avons étudié dans cette famille, le *n*-nonadécane/urée, présente un rapport  $\gamma$  trouvé égal à 0.418 (*Lefort 1996*). De façon un peu surprenante, compte tenu des interactions très différentes à l'intérieur du sous-réseau hôte d'urée et du sous-réseau invité d'alcane, il apparaît que ce rapport  $\gamma$  est indépendant de la température pour ce composé (*Toudic 2006*). Des mesures sous pression hydrostatique ont montré qu'il faut appliquer des pressions supérieures à 0,1 GPa pour faire varier ce rapport (compression sélective dans le *n*-nonadécane/urée (*Bourgeois 2003*), ancrage commensurable induit dans *n*-hexadécane/urée (*Toudic 2006*)). Le groupe d'espace, pour les composites dont le paramètre  $\gamma$  est irrationnel, est un groupe hexagonal de dimension 4,  $P6_122(00\gamma)$  (*Weber 1997, van Smaalen 1996*), suivant la nomenclature décrite dans l'introduction. Comme nous l'avons alors montré, les raies de Bragg du réseau réciproque doivent être indexées par de quatre indices. Par convention, pour cette famille, on prend comme référence le sous-réseau d'urée et on écrit les vecteurs du réseau réciproque de la phase de haute symétrie, de la façon suivante :

$$\mathbf{Q}_{hklm} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + m\mathbf{c}_g^*$$

Ainsi, les raies en position (hkl0) correspondent au réseau d'urée et les raies hk0m correspondent au réseau d'alcane. Les satellites en position combinatoire (hkml) avec l et m différents de 0 sont la preuve de l'intermodulation entre les deux sous-réseaux lorsqu'ils existent. L'observation de ces 4 types de raies est la condition nécessaire pour affirmer le caractère composite intermodulé d'un matériau.

Les canaux formés par les hélices d'urée ont un diamètre intérieur de 5,5Å. A l'intérieur de ces canaux de la matrice hôte, les molécules linéaires d'alcane, ou molécules *n*-alcane, possèdent différents degrés de rotation et de translation et présentent de ce fait des désordres à la fois statiques et dynamiques (*Guillaume 1990, Guillaume 1991, Guilson 1961, Harris 1989, Krieger 2001, Schimder 1998, Umemoto 1967*). Ce désordre se manifeste sur les figures de diffraction par différents types de diffusion diffuse. Ce désordre sera discuté plus longuement dans le chapitre VI. Signalons l'existence possible de défauts gauches dans ces molécules y compris malgré le confinement du réseau hôte (voir figure II-4). Ces défauts gauches apparaissent clairement dans les images de résonance magnétique nucléaire et peuvent ainsi être quantifiés (*LeLann 2001*). D'autres techniques comme la diffusion Raman mettent aussi en évidence ces défauts (*ElBaghdadi 1996*). De tels défauts induisent une distorsion latérale de la molécule en bout de chaîne, distorsion qui doit cependant pouvoir être absorbée par une déformation locale du réseau hôte.

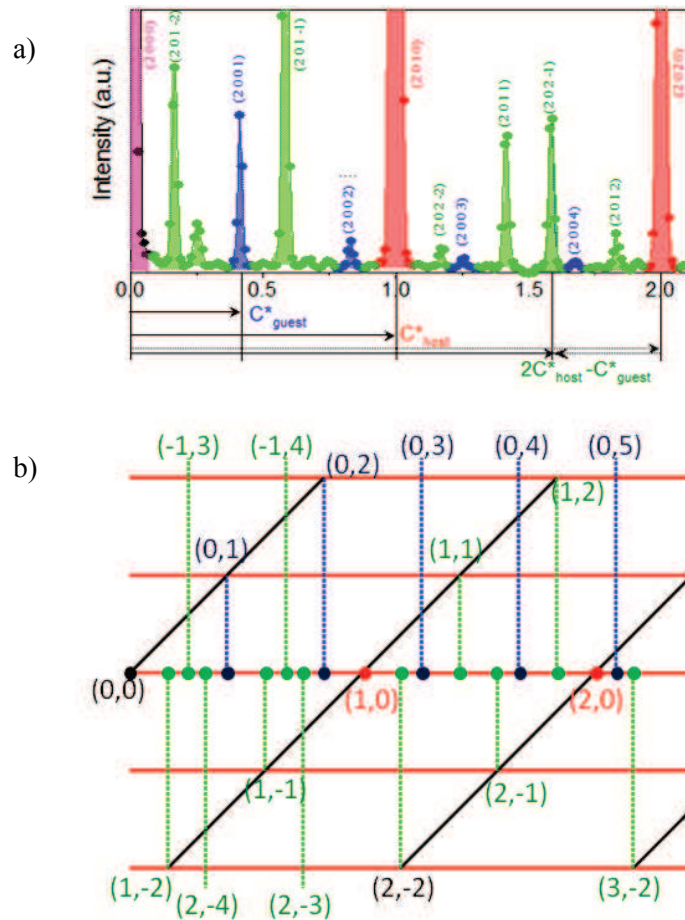


FIG. II-3: (a) Mesure par diffusion de neutrons de la ligne de structure ( $h=2, k=0$ ) du monocristal de  $n$ -nonadécane/urée. En rouge les raies de Bragg en position urée, en bleu les raies de Bragg en position alcane, en vert les raies dites satellites en position combinatoire, en violet la raie de Bragg du plan commun aux deux sous-réseaux, plan commensurable ( $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ ) (b) Représentation de superspace définissant la position des différentes raies de Bragg du  $n$ -nonadécane/urée dans l'espace réciproque physique (Lefort 1996). Les indices (l m) sont indiqués sur la figure.

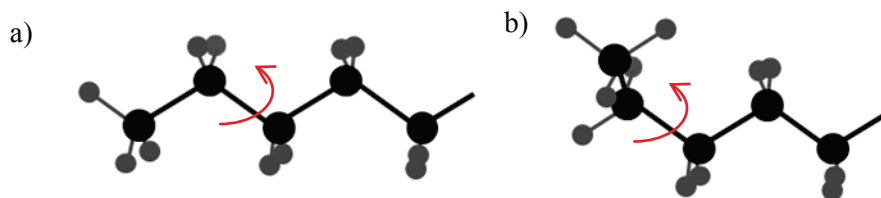


FIG. II-4: Représentation schématique de la molécule d'alcane dans sa configuration linéaire (a) et en présence d'un "défaut gauche" (b). Dans ce dernier cas, les deux groupements de l'extrémité de la molécule sont tournés de  $120^\circ$  autour de l'axe de la deuxième liaison carbone-carbone.

## A.2. Transitions de phase dans les composés d'inclusion de *n*-alcane/urée.

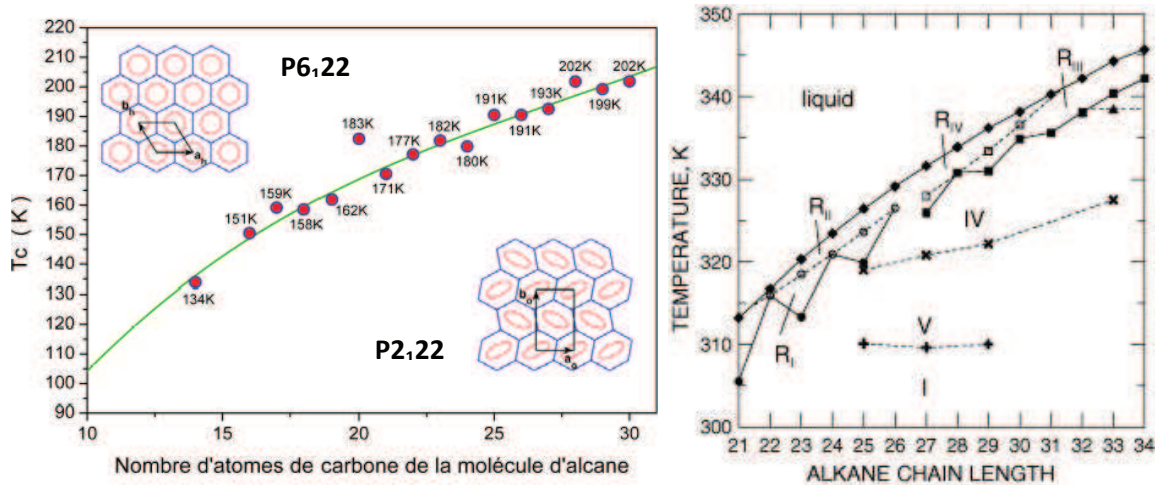


FIG. II-5: (a) Evolution de la température de transition en fonction du nombre de carbones dans la molécule d'alcane. En rouge températures obtenue par mesure de DSC, en vert la courbe obtenue par la modélisation (Fukao1990). (b) Diagramme de phase des molécules d'alcane pur en fonction du nombre  $n$  de carbones, révélant les phases rotatoires ainsi que l'effet de la parité de  $n$  sur la température de transition (Sirota 1994).

Depuis des décennies, les transitions de phase solide-solide dans les composés de *n*-alcane/urée ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales (Forst 1986, Lyndell-Bell 1993, Chatani 1978a, Chatani 1978b, Harris 1990a, Harris 1990b, Fukao 1990, Pemberton 1965, Breczewski 2007, Forst 1990, Forst 1986). Jusqu'à récemment les études négligeaient le caractère a périodique de ces composites et se limitaient à l'observation des transformations dans le plan commensurable ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) perpendiculaire à la direction d'incommensurabilité. Systématiquement, les auteurs annonçaient, quelque soit la longueur de l'alcane impliqué, l'existence d'une seule transition, interprétée comme une transition ferroélastique doublant la maille dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) (Forst 1990, Forst 1978, Chatani 1977, Chatani 1978, Breczewski 2007, Harris 1990a, Forst 1990, Forst 1986). Une étude de Fukao (Fukao1990), qui couple des mesures d'analyse thermique différentielle à une modélisation basée sur des considérations thermodynamiques simples, prévoit une augmentation de la température de transition en fonction de la longueur de la molécule d'alcane (voir figure II- 5). Cette augmentation présentait des analogies avec celle observée pour la température de transition vers les phases rotatoires de cristaux d'alcanes purs (Sirota 1993, Sirota 1994).



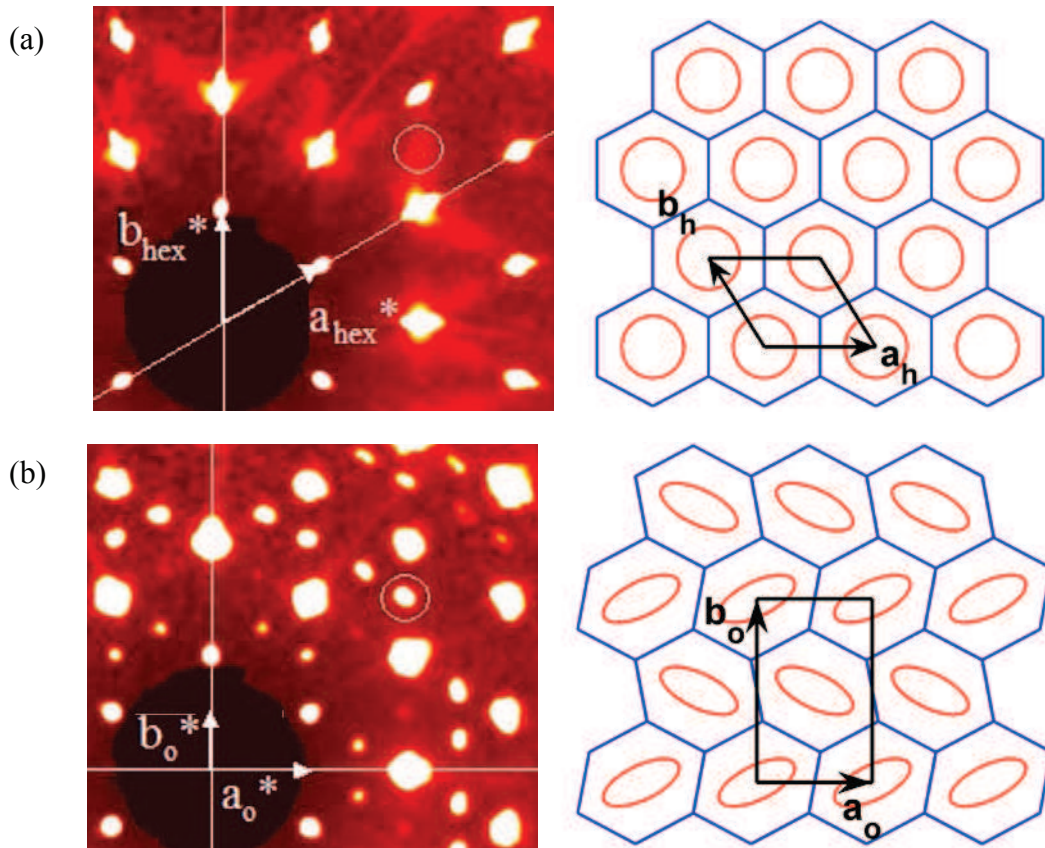


FIG II-6 : Image de diffraction de rayons X basse résolution ( $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ) du  $n$ -nonadécane/urée. (a) Dans la phase de haute symétrie avec définition de la maille hexagonale réelle et réciproque. Le cercle sur cette image de diffraction indique le vecteur d'onde critique annoncé pour la phase ordonnée (indexation  $(2\ 0.5\ 0)$  en notation haute symétrie de rang 3). (b) Dans la phase de basse symétrie avec définition de la maille orthorhombique réelle et réciproque. Le cercle sur l'image de diffraction indique le pic de Bragg de surstructure annoncé pour la phase ordonnée (indexation  $(2\ 3\ 0)$  en notation basse symétrie de rang 3).

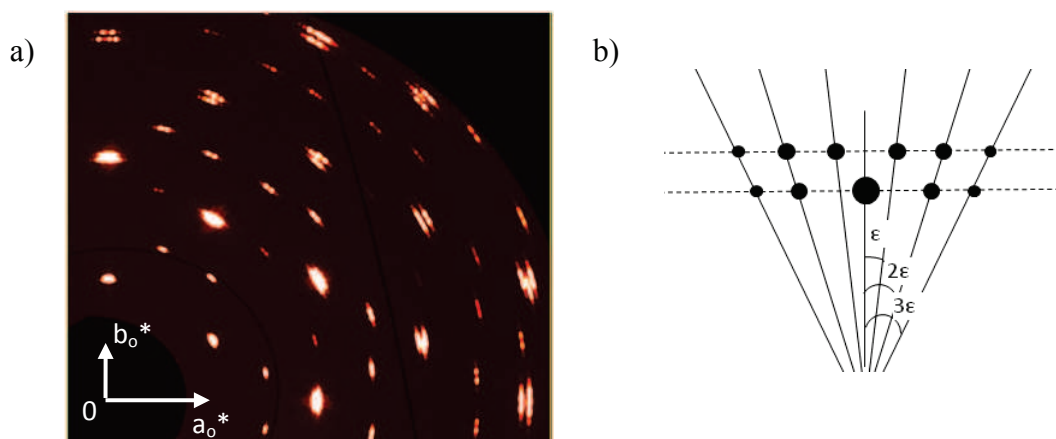


FIG II-7: (a) Plan reconstruit  $hk0$  dans la phase de basse symétrie du  $n$ -dodécane/urée, mesuré sur la ligne de lumière 14-BMC (APS). Mise en évidence des domaines macroscopiques induits en dessous de la température de transition ferroélastique (*Forst 1990*). Les raies de structure apparaissent éclatées

en 6 pics de Bragg tandis que les raies de surstructure sont éclatées en 2 pics de Bragg. (b) Cette multiplicité est en fait plus grande (12 pics).

Les études antérieures réalisées par diffraction de rayons X avec une résolution spatiale médiocre (source Molybdène, comme sur la figure II- 6) semblaient indiquer l'apparition de raies de surstructure dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) en dessous de la température de transition ferroélastique. Cette figure II- 6 définit les vecteurs réciproques utilisés dans les deux phases, hexagonale et orthorhombique. Négligeant l'apériodicité, c'est à dire considérant un espace de rang 3, le groupe d'espace de la phase de haute symétrie était annoncé hexagonal  $P6_122$ , avec un désordre rotationnel des alcanes comme illustrée par des cercles sur la figure II- 6. Le groupe d'espace de la phase de basse symétrie était annoncé  $P2_12_12_1$ , avec mise en ordre de type « antiferro » de la structure moyenne. Cet ordre « antiferro » concernait à la fois le cisaillement de la matrice hôte d'urée et la mise en ordre (en arêtes de poisson, "herringbone") des molécules invitées d'alcane. La perte de l'élément de symétrie  $6_1$  devenant  $2_1$  induit l'existence de 3 domaines macroscopiques de basse symétrie, domaines reliés par l'axe 3 perdu au niveau de la maille. Cette observation a été réalisée par Forst et al., révélant en fait une complexité supplémentaire puisque 6 domaines, a priori en égale proportion, apparaissent dans l'image de diffraction en dessous de la température de transition ferroélastique, comme illustré sur la figure II-7. Une observation plus fine de ces éclatements révèle que l'image de diffraction est encore plus complexe. En addition de ces 3 fois 2 domaines de même intensité, il apparait d'autres signatures cristallographiques moins intenses, correspondant à 3 fois p domaines avec p=4 voire 6. L'intensité de ces pics perd un ordre de grandeur à chaque augmentation de p. La figure II-7b illustre une multiplication par 12 de ces raies de Bragg partant d'une seule raie de structure de la phase de haute symétrie. Ce résultat, non publié avait été remarqué il y plusieurs années tant par T. Weber (*Weber 1997*) que par H. LeLann (*LeLann 2001*). Deux interprétations diamétralement opposées peuvent être avancées:

-La première est que ces intensités sont effectivement associées à de vrais domaines physiques de plus en plus petits suivant l'ordre de p.

-La seconde est d'imaginer que ces images des satellites d'ordre p résulte d'un arrangement spatiale à longue distance de trois domaines de taille équivalente. Une question similaire apparaîtra dans le chapitre 5 lorsque nous ferons une analyse très fine d'une image de diffraction étudiée avec une exceptionnelle résolution spatiale.

En 2008, une étude par diffraction de neutrons sur un cristal de *n*-nonadécane/urée a révélé l'existence d'une séquence de phase beaucoup plus complexe que celle présentée ci-dessus (*Toudic 2008*). Les pics de Bragg apparaissant sur les lignes de surstructure sont indexables seulement en introduisant un cinquième vecteur de base  $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}^* + \delta\mathbf{c}_h^*$  (*Toudic2011*). Il n'y a pas de surstructure dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ), résultat en contradiction avec tout ce qui existait jusqu'alors dans la littérature. Par la suite, au cours du travail de thèse de M. Huard (*Huard 2009*), un certain nombre de composites de *n*-alcane/urée ont été étudiés. Il a ainsi été mis en évidence la très grande richesse des phases accessibles dans le superspace. Tous les composés présentent une ou deux transitions en température. Pour l'ensemble des

composés étudiés ( $n > 13$ ), la première transition de phase rencontrée à partir de l'ambiante est toujours la transition ferroélastique. Dans cette thèse, nous généralisons ces études à d'autres composés présentant d'autres séquences de phase (chapitre III), ainsi qu'aux molécules invités plus courtes, qui révéleront un désordre spécifique et des phases tout à fait originales (chapitre VI). En parallèle, ayant caractérisé les transitions de phase en terme de brisures de symétrie avec paramètre d'ordre, nous nous focalisons sur les phénomènes prétransitionnels associés. Les caractères critiques, tant statiques que dynamiques, sont analysés dans le chapitre IV. Une étude des différents types d'excitations collectives ou individuelles est présenté dans le chapitre V.

## **B- Les techniques expérimentales utilisées**

Les techniques de diffusion sont des techniques de choix pour l'étude de la structure et de la dynamique de la matière condensée. Dans le cas de cristaux aperiodiques, la difficulté vient du fait que le cristal n'est périodique que dans un espace de dimension  $3+d$ . Les vecteurs  $\mathbf{G}_n$  du réseau réciproque sont donc des vecteurs à  $3+d$  dimensions. Nous avons vu dans l'introduction que, pour des cristaux composites aperiodiques, une très grande densité de pics de Bragg peut apparaître. Par conséquent, lors de nos mesures expérimentales, nous avons en permanence recherché une très haute résolution spatiale. Dans ces matériaux, on observe en plus des pics de Bragg un fond diffus qui est lié au désordre existant dans le cristal. L'acquisition de la diffusion diffuse est aujourd'hui rendue plus aisée grâce aux nouveaux développements des sources (notamment rayonnement synchrotron) et des détecteurs (détecteurs 2D, détecteurs très sensibles). Les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse sont succinctement présentées ci-après. Pour la description détaillée de ces techniques, le lecteur pourra se référer aux ouvrages de références (*Wellberry 2004, Guinier 1993, Squire 1978*).

### **B.1. Diffraction et diffusion: principe**

Dans un processus de diffusion, l'onde incidente de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  (de longueur d'onde  $\lambda_i$ ) d'énergie  $E_i$  et de fréquence  $\omega_i$  est diffusée sous forme d'une onde finale de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$  (de longueur d'onde  $\lambda_f$ ), d'énergie  $E_f$  et de fréquence  $\omega_f$ . Cette diffusion a lieu pour différents angles de diffusion  $2\theta$ , correspondant à différents vecteurs d'ondes de transfert  $\mathbf{Q}$  et à différentes énergie de transfert  $E = \hbar\omega$ .

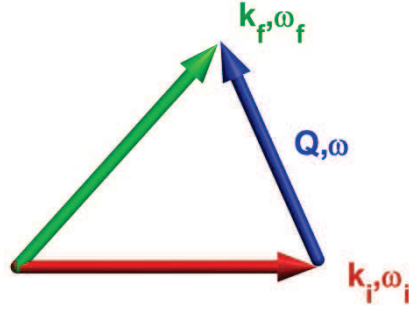


FIG. II-8: Schéma de principe d'une expérience de diffusion.

Les lois de conservation du moment cinétique et de l'énergie s'écrivent :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

$$Q = k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos \theta$$

$$\hbar\omega = E_i - E_f$$

Pour une expérience de diffusion dans la matière condensée, différents types de rayonnements peuvent être utilisés. Le rayonnement visible a des longueurs d'ondes très grandes devant les distances interatomiques ( $\lambda=4000-8000 \text{ \AA}$ ) et ne fait donc des mesures que pour  $\mathbf{Q}$  de l'ordre de  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  soit autour de zéro. En revanche l'énergie d'une onde électromagnétique étant donnée par l'expression :  $E = \frac{hc}{\lambda} = 12,4 \text{ keV}/\lambda$  (avec  $\lambda$  en  $\text{\AA}$ ), elle est de l'ordre de l'eV pour le rayonnement visible et donc assez supérieure à l'énergie thermique (300K correspond à 25meV). Les spectromètres utilisant ces rayonnements, spectromètres dits Raman et Brillouin, peuvent analyser des changements en énergie jusqu'à des valeurs de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{eV}$  (Ecolivet 2004). Ainsi sont mesurées les branches de phonons acoustiques et optiques au centre de la zone de Brillouin. Les neutrons thermiques possèdent une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques en même temps qu'ils possèdent une énergie de l'ordre de grandeur de l'énergie des mouvements atomiques. En effet, la longueur d'onde du neutron est  $\lambda = \frac{h}{m_N v} = \frac{0,286}{\sqrt{E}} \text{ \AA}$  avec  $E$  l'énergie du neutron en eV (sachant que la masse du neutron est  $m_N=1,675.10^{-27} \text{ kg}$ ). L'énergie d'un neutron de 25 meV correspond à une vitesse des neutrons de l'ordre de  $2200 \text{ m. s}^{-1}$  et une longueur d'onde  $\lambda$  de  $1,8 \text{ \AA}$ . Les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques, avec un potentiel d'interaction de très courte portée (de l'ordre de  $10^{-5} \text{ \AA}$ ). Les rayons X de longueur d'onde de l'Angström ont une énergie de 12.4keV. Dans le cas d'une expérience de diffusion des rayons X « classique », la mesure intègre naturellement en énergie, car il est évidemment extrêmement difficile d'analyser un changement d'énergie de quelques meV par rapport à une énergie incidente  $10^7$  fois plus élevée. Comme nous le montrons plus loin, seuls quelques rares instruments permettent une telle analyse en énergie de part le monde. Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes qui ont une étendue spatiale de l'ordre de l'Angström. Signalons que l'absorption des

neutrons thermiques par la matière est beaucoup plus faible que celle des rayons X, ce qui autorise des études en volume sur de très gros échantillons.

Lors d'une expérience de diffusion de particules, la quantité observable est la section efficace de diffusion  $\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}$ , c'est-à-dire le nombre de particules ayant été diffusées selon un angle solide  $\Omega \pm d\Omega$ , et l'intensité diffusée est :

$$I(\mathbf{Q}) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto S(\mathbf{Q}) = F(\mathbf{Q})F^*(\mathbf{Q}) \quad (\text{II. 1})$$

Le vecteur  $\mathbf{Q}$  est un vecteur de l'espace réciproque et le facteur de structure  $F(\mathbf{Q})$  est la transformée de Fourier de la densité de particules (densité électronique pour les rayons X, de la densité nucléaire pour les neutrons) :

$$F(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{II. 2})$$

où le vecteur  $\mathbf{r}$  est le vecteur position dans l'espace réel. Pour un cristal réel, c'est-à-dire désordonné, la distribution de densité électronique peut s'écrire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \overline{\rho(\mathbf{r})} + \Delta\rho(\mathbf{r})$$

Où  $\overline{\rho(\mathbf{r})}$  est la distribution de densité de particules moyenne, qui est périodique et  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  décrit les déviations locales de cette densité réelle par rapport à la structure moyenne. De la même façon, on peut exprimer le facteur de structure d'un cristal réel comme la somme de deux contributions

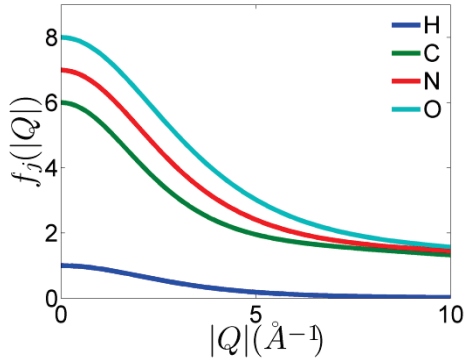
$$F(\mathbf{Q}) = FT[\overline{\rho(\mathbf{r})}] + FT[\Delta\rho(\mathbf{r})] = F_{\mathbf{G}_n}(\mathbf{Q}) + F_{\Delta}(\mathbf{Q})$$

Dans cette expression, le deuxième terme est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires. Ce terme est à l'origine de la diffusion diffuse. Son analyse donne des informations sur le désordre et l'ordre à courte distance existant dans le cristal. Le premier terme est non-nul seulement aux nœuds de l'espace réciproque et est à l'origine de la diffraction de Bragg. Il contient les informations sur la structure moyenne du cristal. L'expression fondamentale du facteur de structure associé à une raie de Bragg en position  $\mathbf{G}_n$  est donnée par la loi :

$$F_{\mathbf{G}_n} = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_n) e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_j}$$

avec  $\mathbf{G}_n = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i^*$ .  $f_j(\mathbf{G}_n)$  est la transformée de Fourier du potentiel diffusant, fonction constante pour les neutrons et notée  $b_j$ . Pour les rayons X, cette fonction est la transformée de Fourier de la densité électronique (voir figure II-9). Comme la diffraction de Bragg et la diffusion diffuse s'additionnent de façon incohérente, l'intensité totale diffusée s'écrit alors :

$$I(\mathbf{Q}) \propto F(\mathbf{Q})F^*(\mathbf{Q}) \propto |F_{\mathbf{G}_n}(\mathbf{Q})|^2 + |F_{\Delta}(\mathbf{Q})|^2 = I_{Bragg} + I_{diffus} \quad (\text{II. 3})$$



Z	Noyaux	$b_{coh}$ ( $10^{-15}$ m)	$\sigma_{inc}$ (barn)
1	H	-3.742	80.27
1	D	6.674	2.05
6	C	6.6484	0.001
7	N	9.36	0.50
8	O	5.805	0

FIG. II-9: (a) Facteurs de diffusions atomiques pour C O N H et D en fonction de Q en Angström<sup>-1</sup>. (b) Les coefficients de diffusion cohérente  $b_{coh}$  et section efficace incohérente  $\sigma_{inc}$  en fonction de Q pour les même éléments.

Signalons ici une spécificité de la diffusion de neutrons. Dans une expérience de diffusion de neutrons, la quantité observable est séparable en une partie dite cohérente et une partie dite incohérente.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{coh} + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{inc} \quad (\text{II. 4})$$

Ceci peut être compris comme la projection simultanée de deux images indépendantes, l'une correspondant à la diffusion cohérente, l'autre à la diffusion incohérente. Ces diffusions sont caractérisées par une section efficace totale  $\sigma$  respectivement cohérentes et incohérente:  $\sigma_{coh,inc} = 4\pi b_{coh,inc}^2$ , où  $b$  est la longueur de diffusion associée. Cette longueur est généralement donnée en unité de Fermi ( $10^{-15}$  m) et la section efficace en unité de surface, le barn, égal à  $10^{-28}$  m<sup>2</sup> (voir tableau). La diffusion cohérente est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de pair, en ce sens similaire à la diffusion X, tandis que la diffusion incohérente est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Dans le cadre de cette thèse, il ne sera pas effectué d'études pas diffusion incohérente de neutrons. En conséquence, la contribution du "film" de diffusion incohérente sera réduite par l'utilisation de cristaux totalement deutérés. En effet la section efficace incohérente de l'atome de Deutérium est bien inférieure à celle de l'atome d'hydrogène:  $\sigma_{inc}(^2\text{D})=2$  barn alors que  $\sigma_{inc}(^1\text{H})=80$  barn. Cette dernière est par ailleurs très nettement supérieure à celle de n'importe quel autre atome de la matière.

Dans le cas de mesures de diffusion inélastique, l'observable est la section efficace doublement différentielle  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}$ , probabilité que la particule soit diffusé dans un angle solide  $d\Omega$  autour d'un angle  $\Omega$ , avec un transfert d'énergie compris entre  $E$  et  $E+dE$ :



$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} S(\mathbf{Q}, \omega)$$

En écrivant les positions des atomes  $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j(t)$ , avec  $\mathbf{R}_j$  la position moyenne et  $\mathbf{u}_j(t)$  le déplacement par rapport à cette position moyenne à un instant  $t$ , il vient:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{i,j} \left\{ f_i f_j e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int_t \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{u}_i(t) - \mathbf{u}_j(0))} \rangle e^{-i\omega t} dt \right\}$$

Dans le cas d'un transfert d'énergie  $\omega$  nul, on mesure la diffusion dite élastique. En considérant uniquement des processus à un phonon, on montre que la fonction réponse inélastique peut s'exprimer (Squire 1979):

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \propto \sum_v \left\{ \frac{\hbar |F_v(\mathbf{Q})|^2}{2\omega_v} [(1 + n(\omega))\delta(\omega + \omega_v) + n(\omega)\delta(\omega - \omega_v)] \right\} \quad (\text{II. 6})$$

Avec  $F_v(\vec{Q})$  le facteur de structure inélastique

$$F_v(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{f_j}{m_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_v) e^{-W_j} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (\text{II. 7})$$

Dans cette expression,  $M_j$  est la masse de la particule diffusante, et  $W_j$  le facteur Debye-Waller. Le vecteur  $\mathbf{e}_v$  est un vecteur unitaire caractérisant la polarisation du mode de phonon  $v$ .

Le facteur de Bose  $n(\omega, T)$  s'exprime quant à lui :

$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (\text{II. 8})$$

Ce calcul est réalisé dans l'hypothèse de vibrations dans des potentiels harmoniques, c'est-à-dire sans interaction phonon-phonon. En conséquence, le temps de vie de ces phonons est infini, ce qui se traduit par des fonctions de Dirac  $\delta$  en énergie. La prise en compte de l'anharmonicité du potentiel induit un temps de vie fini pour les phonons, ce qui se traduit par un amortissement de la fonction réponse. La fonction de diffusion inélastique s'exprime alors par la fonction réponse de l'oscillateur harmonique amorti :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \sim \frac{\omega \Gamma_q |F_v(\mathbf{Q})|^2}{\left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}\right) [(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \omega^2 \Gamma_q^2]} \quad (\text{II. 9})$$

Avec  $\Gamma_q$  l'amortissement du mode,  $\omega_q$  sa fréquence propre et  $F(\mathbf{Q})$  le facteur de structure inélastique associé à ce phonon.

## B. 2. Montages expérimentaux

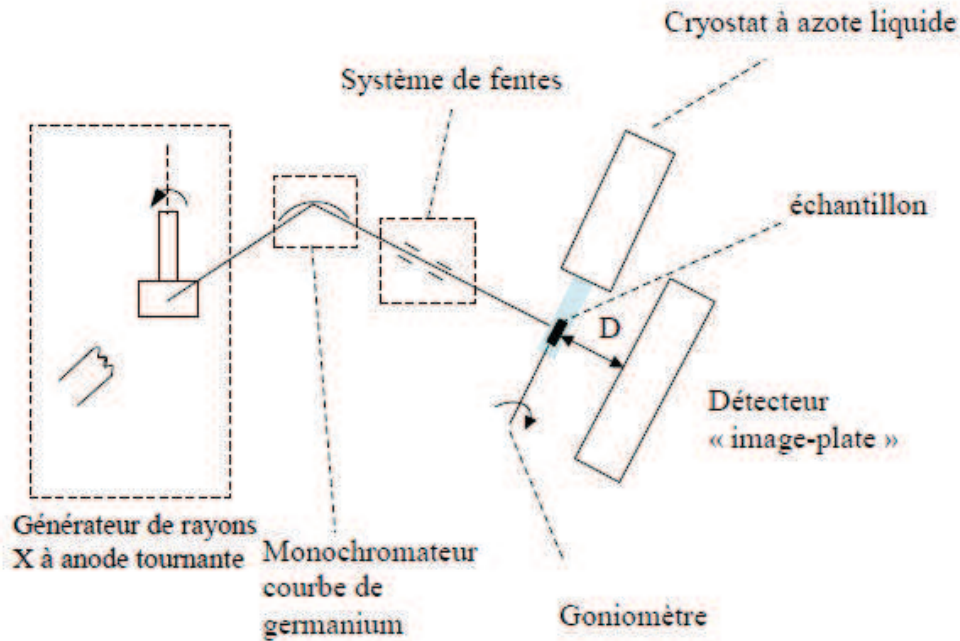


Figure 2 : schéma du montage expérimental

FIG II-10 : Schéma de principe d'une expérience de diffusion de rayonnement

Typiquement, pour une expérience de diffusion, l'instrument est constitué de 4 parties. La première partie est la source, qui produit un rayonnement polychromatique, c'est-à-dire ayant une distribution en énergie. Ce rayonnement est rendu monochromatique par la deuxième partie constituée de différentes optiques, à l'issue de laquelle on obtient un faisceau d'énergie  $E_i$  et de divergence bien déterminées. La troisième partie est constituée par l'échantillon et son environnement (température, pression...), l'ensemble étant monté sur un goniomètre permettant sa rotation autour d'un ou plusieurs axes. Pour les expériences résolues en énergie, la quatrième partie, l'analyseur, formé comme le monochromateur de différentes optiques, sélectionne parmi les rayonnements diffusés ceux ayant l'énergie  $E_f$  choisie. Cette partie est bien évidemment absente pour les diffractomètres « classiques » intégrant en énergie. Enfin, la partie "détecteur" permet de mesurer le rayonnement d'énergie  $E_f$  diffusé dans un angle solide  $\Omega$  donné. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les caractéristiques de ces différents blocs pour les instruments utilisés au cours de ce travail de thèse.



## B. 2. 1. Diffraction/diffusion de rayons X

### Expérience en laboratoire

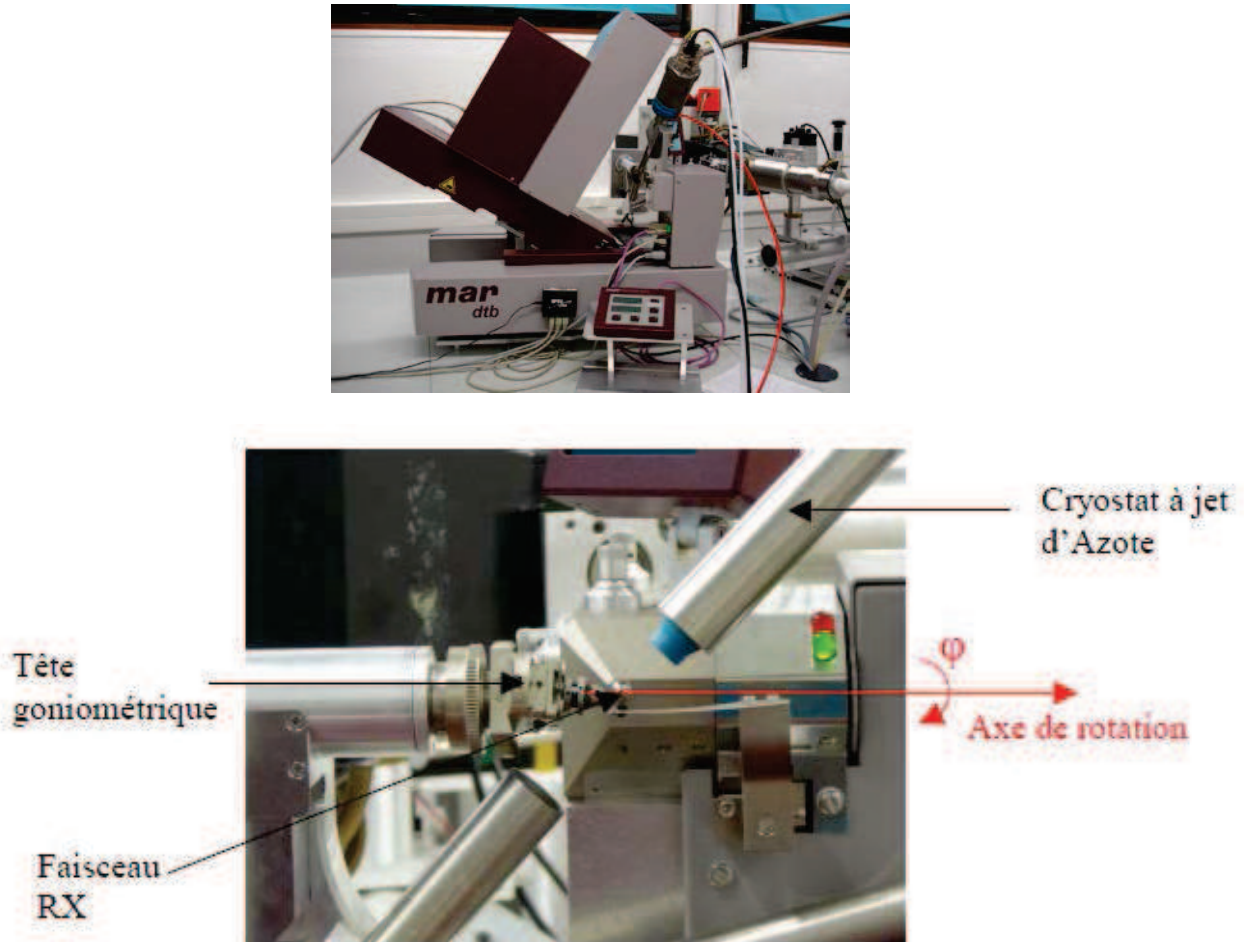


FIG. II-11 : Diffractomètre mar345 avec définition de ses différentes caractéristiques.

La plateforme RX « haut flux » de l'Institut de Physique de Rennes (« plateforme MAR345 » (@Marresearch)) est équipée d'une source de rayons X Bruker FR591 de type anode tournante, permettant d'obtenir un haut flux de rayons X (6kW, bridé à 2kW avec un foyer de 200microns). Les sources de rayons à anode sont des sources typiques de laboratoire. Sur ces sources, des électrons rapides sont arrachés par chauffage à un filament, ces électrons sont ensuite fortement accélérés et rentrent en collision avec une anode dont les atomes vont ainsi être ionisés. Les trous créés sur les couches électroniques profondes des atomes de l'anode sont comblés par des électrons des couches externes qui, en se désexcitant, émettent des photons X par fluorescence. On obtient ainsi un faisceau polychromatique contenant différents pics qui correspondent aux transitions permises pour l'élément constituant l'anode. Dans notre cas, l'anode est constituée de cuivre et le rayonnement X que nous sélectionnons correspond à la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Sur la plateforme MAR345, l'anode est en rotation autour d'un axe perpendiculaire au faisceau

d'électrons, ce qui permet d'augmenter considérablement le flux de rayons X émis en irradiant successivement différentes zones de l'anode. Le faisceau est rendu monochromatique à l'aide d'un monochromateur de cristal de germanium (face [1 1 1]), qui permet d'obtenir une résolution en énergie  $\frac{\Delta E}{E}$  de l'ordre de  $10^{-4}$ . Celui-ci étant courbé dans une seule direction, le faisceau est bien focalisé dans la direction horizontale, qui coïncide avec le plan de courbure, mais sa divergence est conservée dans la direction verticale. La taille du faisceau est définie par deux jeux de fentes horizontales et verticales (typiquement, fermées à  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ , taille du faisceau au niveau de l'échantillon de l'ordre de  $200 \times 600 \text{ }\mu\text{m}^2$ ). L'intensité diffusée est détectée à l'aide d'un détecteur de type "image-plate" de 345mm de diamètre avec une taille de pixel est de  $150 \times 150 \text{ }\mu\text{m}^2$ . La bonne dynamique de ce type de détecteurs (gamme dynamique de 1 à 65000) ainsi que l'absence de bruit intrinsèque, en fait un détecteur bien adapté aux mesures simultanées de pics de Bragg forts et de signatures faibles (diffusion diffuse, satellites). La distance échantillon/détecteur peut être ajustée de 80 à 400mm, le choix de la distance étant toujours un compromis entre le flux au niveau du détecteur (forte absorption dans l'air) et la résolution. Typiquement, les mesures effectuées au cours de cette thèse ont été effectuées à des distances variant entre 150 et 250mm. Le principal désavantage de cette plateforme est la durée des mesures, le temps de lecture/effacement du détecteur étant de 1 minute par image.

### **Les sources de rayonnement synchrotron**

Une manière de produire des rayons X beaucoup plus intenses est l'utilisation du rayonnement synchrotron émis par des électrons accélérés à des vitesses proches de celle de la lumière. Les plus grands générateurs de lumière synchrotron dédiés à l'analyse de la matière sont SPRING8 (8 GeV) à Hyogo (Japon), l'APS (Advanced Photon Source, 7 GeV), au laboratoire Argonne National Laboratory (USA) et l'ESRF (European synchrotron radiation facility, 6 GeV), à Grenoble (France). À ceux-là s'ajoute au niveau national le synchrotron SOLEIL (Saclay, France, 2,75 GeV) auprès duquel nous avons également travaillé dans le cadre de cette thèse.

Les sources de rayonnement synchrotrons sont constituées de deux grandes parties. D'une part un accélérateur d'électrons (circulaire ou linéaire) et un anneau de stockage dans lequel les électrons tournent à une vitesse proche de celle de la lumière. D'autre part, des lignes de lumière intercalées le long de l'anneau et des stations expérimentales utilisant le rayonnement émis par les électrons.

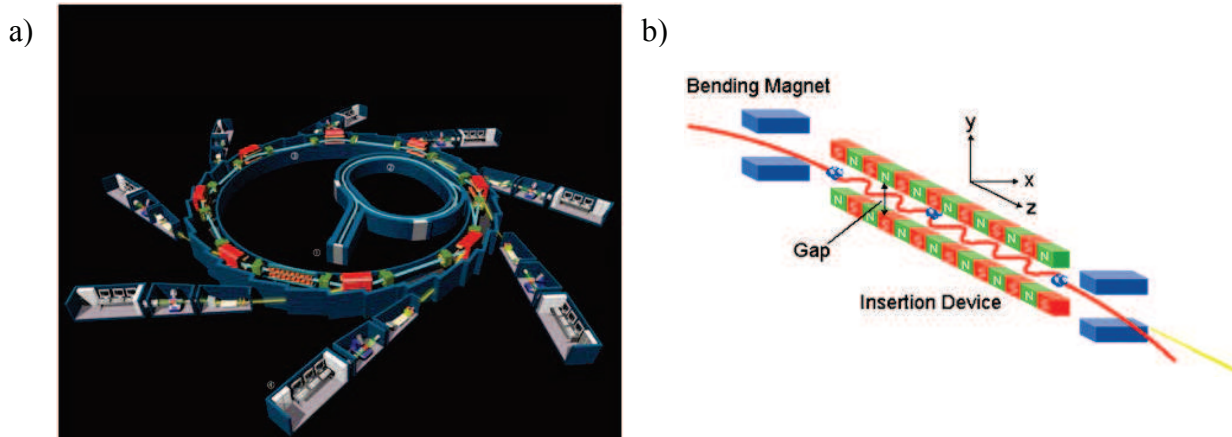


FIG II-12 : (a) Schéma d'une installation synchrotron, montrant l'accélérateur linéaire, l'accélérateur circulaire, l'anneau de stockage, les lignes de lumières et les stations expérimentales. (b) Schéma d'une section de l'anneau, montrant les aimants de courbure et les éléments d'insertion.

Sur ces synchrotrons, deux types d'éléments permettent de produire de la lumière intense. Les premiers sont les aimants de courbure, qui vont permettre d'infléchir la trajectoire des électrons entre deux sections droites dans l'anneau. Au passage dans ces aimants, les particules chargées subissent une accélération due au champ magnétique et une partie de l'énergie emmagasinée est redistribuée sous forme de rayonnement (*Jackson 1975*) dans un cône de lumière d'autant plus étroit que la vitesse des particules se rapproche de celle de la lumière. Ce rayonnement très intense dit rayonnement synchrotron est un rayonnement à spectre large (de la lumière visible aux rayons gamma). Les autres éléments producteurs de rayonnement synchrotron sont appelés « éléments d'insertion ». Contrairement aux aimants de courbure, ces éléments sont ajoutés sur ses sections droites de l'anneau et produisent du rayonnement pour une seule ligne de lumière et sont le plus souvent conçus pour répondre à ses besoins spécifiques. Ils permettent d'obtenir une brillance nettement supérieure à celle issus des dipôles magnétiques. De façon schématique, ces éléments d'insertion sont constitués d'une succession périodique de petits aimants de polarisation alternée, permettant d'imposer une trajectoire sinusoïdale aux électrons le parcourant (voir figure II- 12b). Les éléments d'insertion que nous avons utilisés sont de types onduleurs (éléments longs à faible champ magnétique), dédiés à la production de rayons X de basse énergie. Sur les onduleurs, il est possible de modifier un paramètre appelé le « gap », qui agit sur le champ magnétique et donc sur la brillance du rayonnement émis.

Dans ce manuscrit, nous présentons des résultats obtenus sur des lignes de lumières installées sur 3 sources synchrotrons différentes, SOLEIL, ESRF et APS. Les caractéristiques des différents anneaux et les flux obtenus à la sortie des différents éléments sont résumés figure II- 13. La figure II- 14 représente la brillance de différentes sources de lumière en fonction de l'élément d'insertion. Il apparaît clairement que la brillance maximum est obtenue sur onduleur. A une seule exception, toutes nos mesures sont effectivement réalisées sur des onduleurs sous vide. La ligne 14-BMC est construite sur un aimant de courbure, ceci étant en partie compensé par le fait que la source à l'APS est plus puissante.

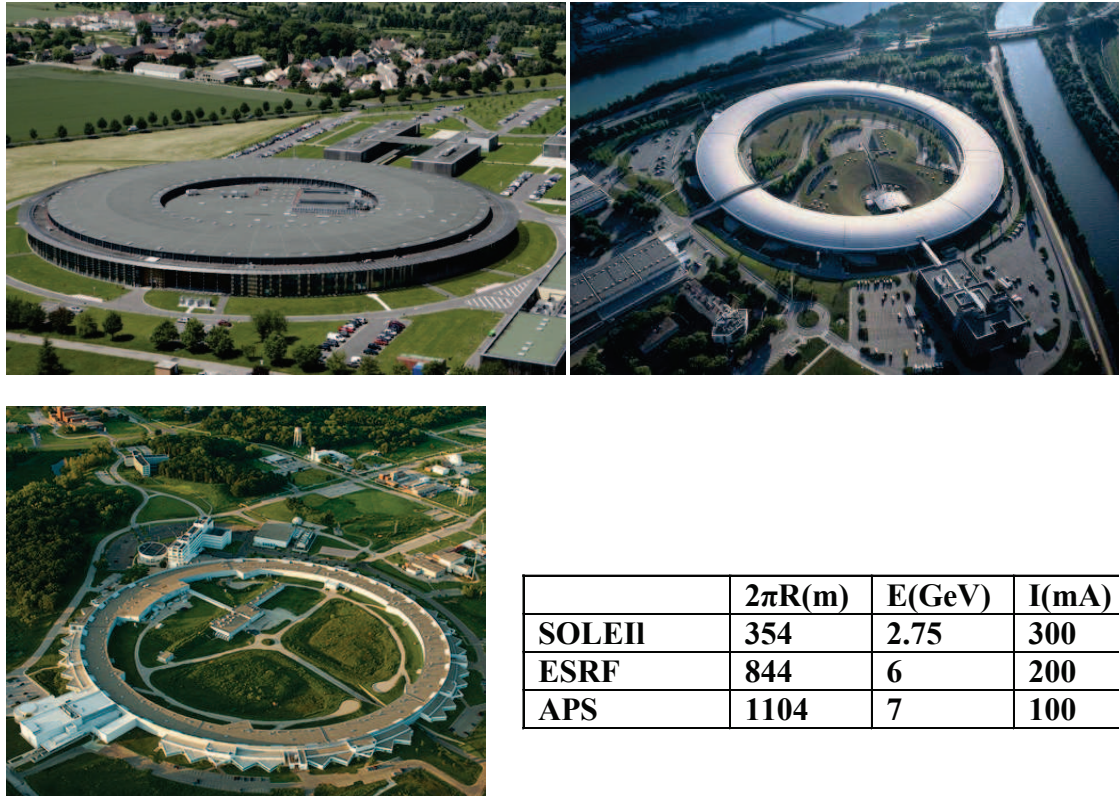


FIG II-13: Photographies des synchrotrons dont les lignes de lumière ont été utilisées durant cette thèse : SOLEIL (Saclay, France), ESRF (Grenoble, France), APS (Argonne, USA). Le tableau résume les caractéristiques de ces trois sources synchrotron.

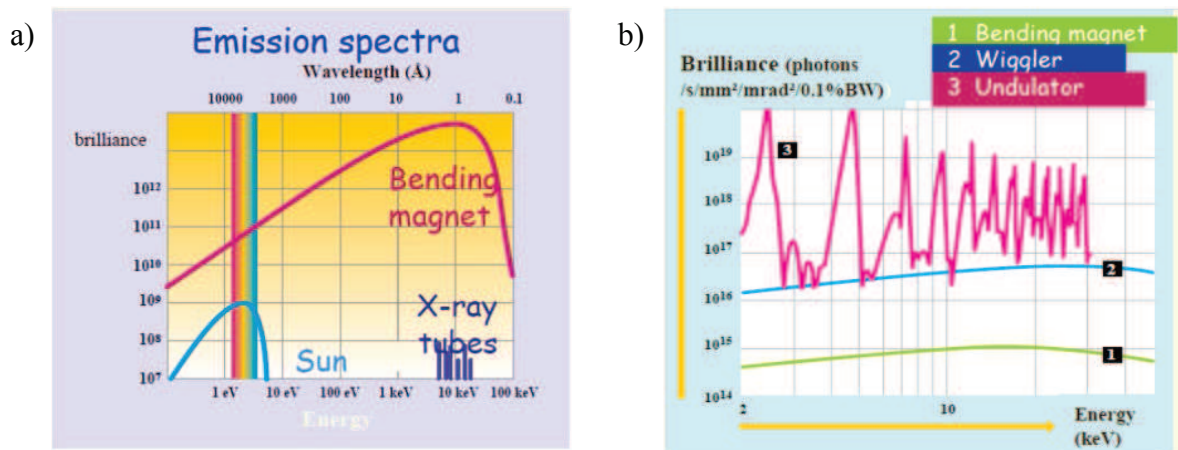


FIG. II-14 : (a) Représentation schématisée de la brillance de différentes sources de lumière et (b) Brillance dans la gamme des rayons X utilisés (de l'ordre 10 keV) pour un aimant de courbure (1), un wiggler (2) et un onduleur (3).



La ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL est dédiée à des études de diffraction très haute résolution. Elle est composée de trois diffractomètre en ligne : un diffractomètre de poudre, un diffractomètre 6 cercles et un diffractomètre 4 cercles (figure II-15a). Les études effectuées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées sur le diffractomètre 4 cercles (figure II- 15b). La ligne de lumière CRISTAL<sup>1</sup> est située sur un onduleur du synchrotron SOLEIL. L'énergie du faisceau peut être ajustée de 5 à 25keV. L'accès à de très courtes longueurs d'onde, couplée à des optiques performantes, permet d'obtenir une très haute résolution spatiale. La taille du faisceau au niveau de l'échantillon est de typiquement 200\*200  $\mu\text{m}^2$ . Ce diffractomètre est équipée d'un détecteur 2D de type « Charge-Coupled Devices » (CCD) relativement petit. Ceci et le bruit intrinsèque de ce type de détecteur fait de ce diffractomètre un outil peu adapté au mesures de diffusion diffuse. Cependant il présente l'avantage d'avoir un très grand accès dans l'espace réciproque.

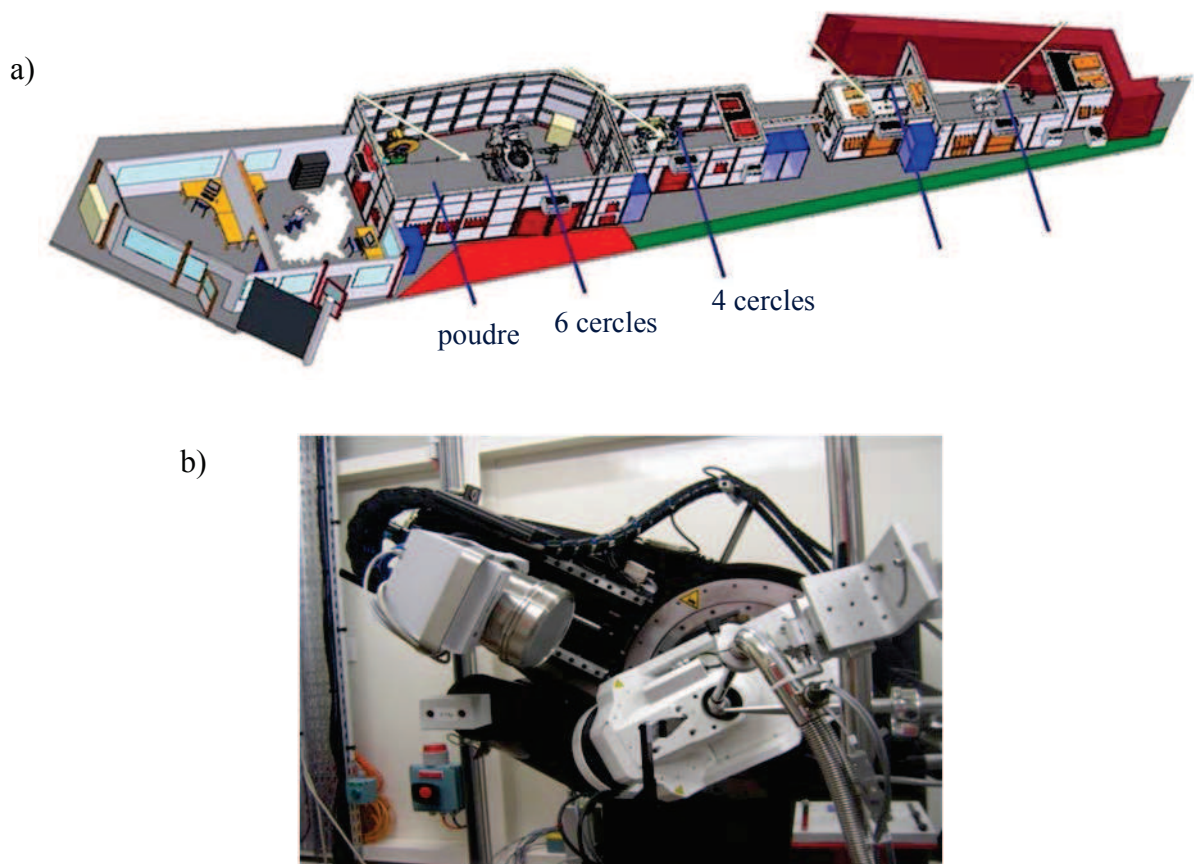


FIG II-15: (a) Représentation stylisée de la ligne de lumière CRISTAL sur la source synchrotron SOLEIL. (b) Diffractomètre 4 cercles de cette ligne de lumière.

Les lignes de lumière ID23 (*Nurizzo2006*) et ID29 (*deSanctis2012*)<sup>2</sup>, installées à l'ESRF de Grenoble, ont une optique constituée d'un monochromateur de type "channel cut"

<sup>1</sup> <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/CRISTAL>

<sup>2</sup> [http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MX/About\\_our\\_beamlines](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MX/About_our_beamlines)

au silicium (face [1 1 1] suivi d'un miroir cylindrique à incidence rasante pour la focalisation, d'où un faisceau très bien focalisé (taille  $50*60 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon). Cela génère une résolution spatiale exceptionnelle de l'ordre du millier d'Angström. La grande force de ces lignes consiste en la possession de détecteurs 2D de type "détecteur pixel" PILATUS 6M développé à Swiss Light Source (*Brönnimann2006*). Ce détecteur combine une absence de bruit intrinsèque avec une très grande dynamique et une grande surface de détection ( $2463*2527$  pixels  $424*435 \text{ mm}^2$ , taille du pixel  $172*172 \mu\text{m}^2$ ). Avec ces détecteurs, les acquisitions sont effectuées en mode "sans shutter », c'est à dire que l'exposition n'est pas interrompue pendant la lecture, avec une fréquence de lecture de 10HZ. Ainsi, les mesures sont extrêmement rapides (typiquement, pour des acquisitions de diffusion diffuse, moins de 10min pour une collecte sur  $360^\circ$  avec une résolution angulaire de  $0.1^\circ$ ).

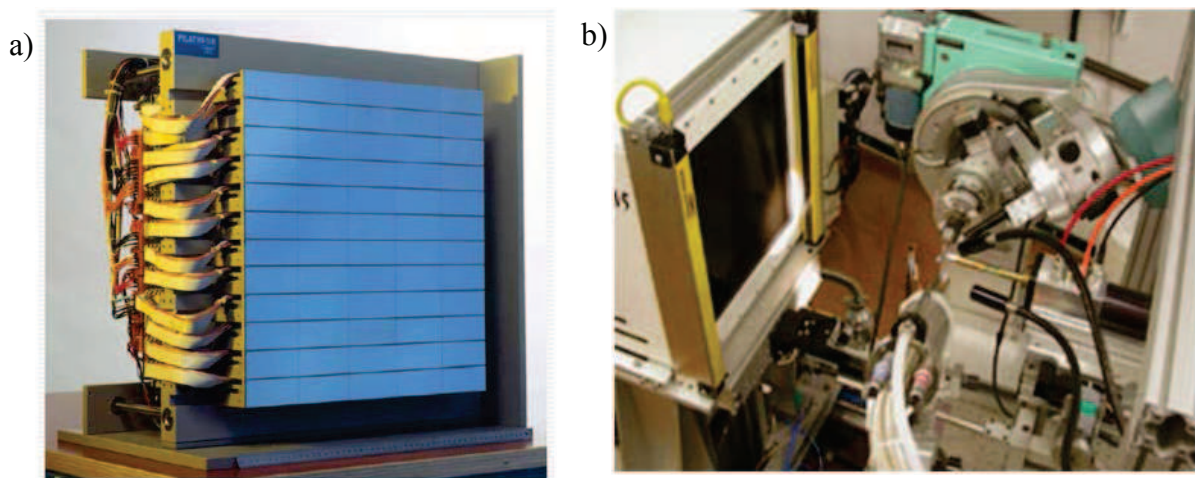


FIG II-16: (a) Détecteur PILATUS 6M installé sur les lignes ID23 et ID29 à l'ESRF. (b) Détecteur CCD Quantum315 installé sur la ligne de lumière 14-BMC à l'APS.

La ligne de lumière 14-BMC<sup>3</sup> à l'Argonne Photon Source est placée sur un aimant de courbure. Ceux-ci génèrent un flux de photons inférieur aux éléments d'insertion, mais néanmoins suffisants pour nos mesures (sur les onduleurs, on ne travaille jamais sans atténuateur). Sur cette ligne, l'énergie du faisceau incident est fixée à  $12,7\text{keV}$  ( $0,979$  Angström). La partie optique est constituée d'un monochromateur germanium courbe ainsi que d'un miroir au silicium courbé conique. La taille du faisceau sur l'échantillon ainsi obtenue est très petite, au minimum  $130*24 \mu\text{m}^2$ . La ligne est équipée d'un très grand détecteur bidimensionnel CCD Quantum 315 ( $315*315 \text{ mm}^2$ ,  $51\text{microns/pixel}$ ). Ce détecteur possède un bruit intrinsèque bien plus faible que les détecteurs CCD classique et a une très bonne dynamique ( $0-65000$ ). Le temps de lecture étant assez court, ce détecteur permet de faire des mesures très complètes en un temps raisonnable (typiquement 40 minutes pour une

<sup>3</sup> <http://cars9.uchicago.edu/biocars/pages/bmc.shtml>

collecte sur  $360^\circ$  avec une résolution angulaire de  $0,8^\circ$ . Sur cette ligne, on accède à d'excellentes résolutions spatiales (de l'ordre de 1500 Angström) notamment grâce à la possibilité de travailler à de très grandes distances échantillon-détecteur (jusqu'à 1 m). Pour les mesures de diffusion diffuse, le principal problème réside dans le fait que l'on doit saturer les raies de Bragg fortes, ce qui génère des barrettes de saturation comme sur un détecteur CCD classique.

Pour l'ensemble des études de diffusion des rayons X que nous avons réalisées tant sur les sources de laboratoire que sur les sources synchrotrons, nous avons suivi la même démarche pour l'analyse des données. La reconstruction des plans réciproques a été effectuée à l'aide des logiciels CrysAlisPro (@CrysAlisPro) et Xcavate (Estermann1998).

## B. 2. 2. Diffusion inélastique de neutrons et de rayons X.

### **Diffusion de neutrons à l'institut Laue Langevin**

Il existe deux différents types de sources de neutrons : les réacteurs nucléaires et les sources à spallation. Les mesures de diffusion de neutrons effectuées au cours de cette thèse utilisent le rayonnement produit par un réacteur nucléaire continu. Dans le cœur du réacteur, les neutrons sont produits par fission de l'uranium  $^{235}\text{U}$  au cours d'une réaction en chaîne et ils possèdent alors une énergie de l'ordre du MeV. Il faut ensuite obtenir des neutrons d'énergie inférieure, adéquate pour l'étude de la matière. Cette thermalisation s'effectue dans l'eau lourde à température ambiante. Ces neutrons thermalisés peuvent être utilisés avec cette énergie, on parle alors de neutrons thermiques, ou après soit réchauffement par la traversée d'un bloc de graphite à 1400K (neutrons chauds), soit refroidissement par la traversée d'hydrogène liquide à 20K (neutrons froids). Les neutrons sont ensuite transportés jusqu'aux stations expérimentales au travers de tube de verre de quelques dizaines de mètres de long, appelés « guide de neutrons ». Il existe en France deux réacteurs dédiés à la recherche fondamentale. Le premier est un centre national, le réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin sur le plateau de Saclay (puissance 14MW). Le deuxième est un centre européen, le réacteur de l'Institut Laue Langevin à Grenoble (puissance 54MW) où nous avons travaillé au cours de cette thèse.

a)



b)

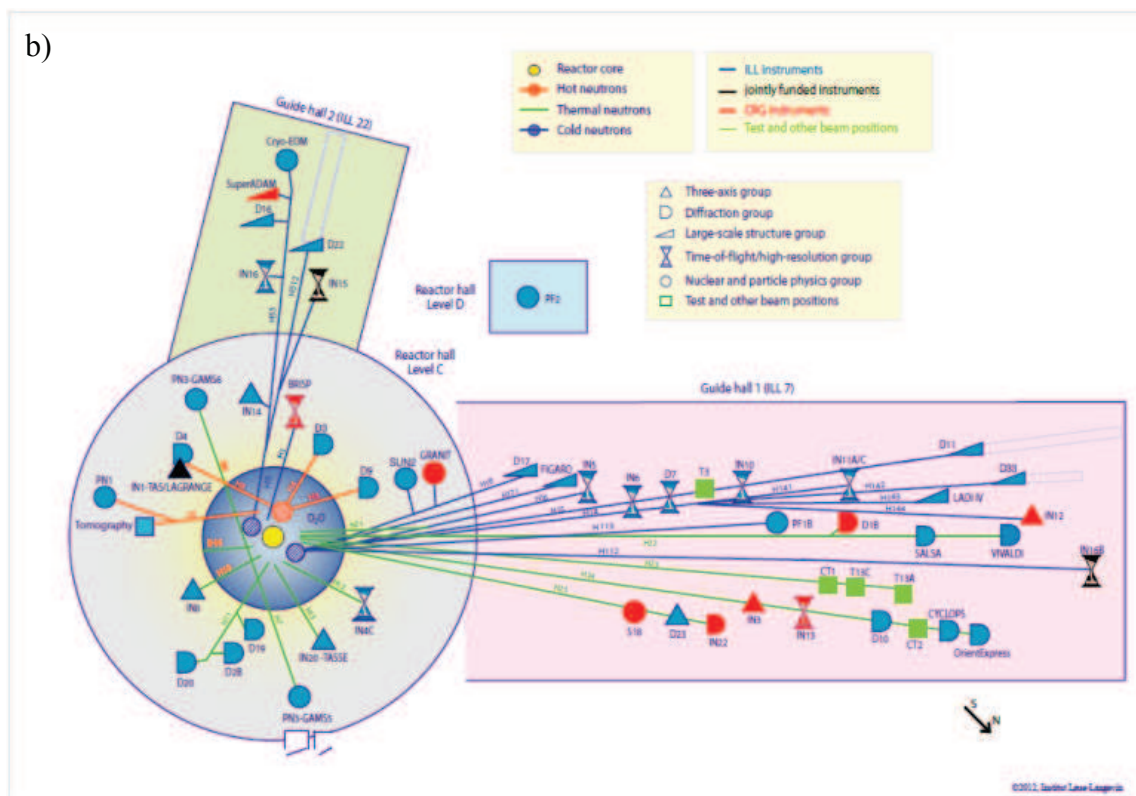


FIG II-17: (a) Photographie du centre de diffusion neutronique l'Institut Laue Langevin à Grenoble. (b) Représentation schématique de ce centre faisant apparaître les différents instruments près du cœur (cercle bleu clair) et dans les deux halls des guides (rectangles rose et vert).



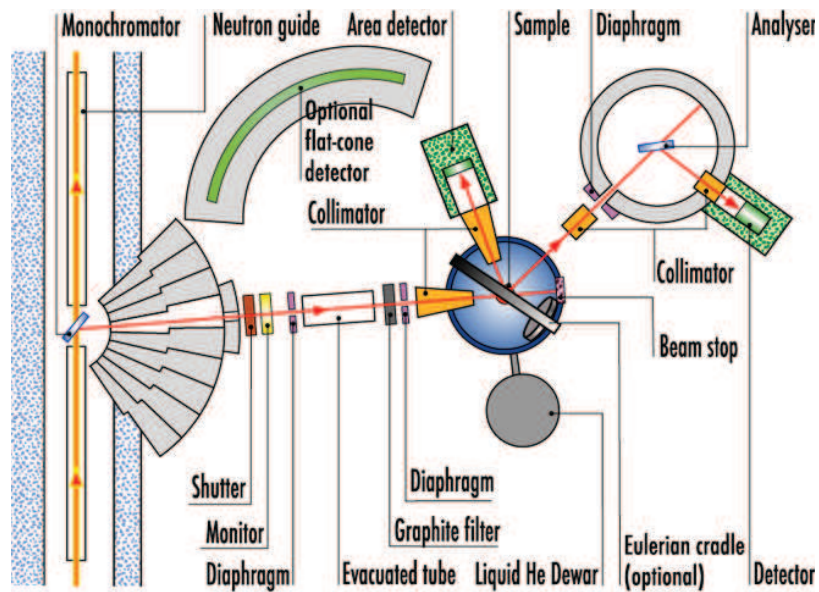


FIG II-18: représentation schématique du spectromètre 3 axes couplé à un goniomètre 4 cercles D10 à l’Institut Laue Langevin de Grenoble<sup>4</sup>.

Un des types d’instruments les plus adaptés pour la mesure d’excitations inélastiques en un vecteur  $q$  donné du réseau réciproque est l’instrument de type trois axes (*Shirane 2002*, prix nobel Brockhouse 1994). Sur ces instruments, les trois axes de rotation permettent de contrôler précisément le vecteur d’onde incident  $k_i$ , le vecteur d’onde diffusé  $k_f$  et ainsi le vecteur de transfert  $Q$  et l’énergie de transfert. Le premier axe est l’axe de rotation du monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d’onde du faisceau incident. Le deuxième axe est l’axe de rotation du cristal qui permet d’amener un vecteur  $Q$  de l’espace réciproque en condition d’étude. Les neutrons diffusés par l’échantillon ont à nouveau une distribution en énergie. Le troisième axe est l’axe de rotation de l’analyseur qui permet de sélectionner l’énergie du faisceau diffusé. Sur ce type d’instrument, on peut effectuer des balayages en énergie à un vecteur  $Q$  donné, en faisant varier au choix  $k_f$  ou  $k_i$ . On peut aussi effectuer des balayages en fonction de  $Q$  pour une énergie de transfert fixée. Le spectromètre D10 consiste en un goniomètre 4 cercles couplé à un montage 3 axes. Cet instrument unique peut ainsi effectuer des mesures en énergie en n’importe quel vecteur  $Q$  de l’espace réciproque sans être limité à un plan de diffusion comme sur un spectromètre 3 axes classique. Sa localisation sur une source thermique (et non froide) permet un accès à une large zone de l’espace réciproque, jusqu’à environ  $4 \text{ \AA}^{-1}$  avec un vecteur d’onde incident  $k_i=2,662 \text{ \AA}^{-1}$ . La résolution en énergie et la résolution spatiale sont par ailleurs bonnes (nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV), mais avec un flux de neutrons faible (pour comparaison environ 10 fois moins de flux que sur le spectromètre 3 axes IN14 à l’ILL). Le spectromètre D10 est équipé d’un détecteur bidimensionnel pour les mesures de diffraction,

<sup>4</sup> <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d10/description/instrument-layout/>

ainsi que d'un détecteur ponctuel à hélium. Ce dernier a été utilisé pour toutes nos mesures sur D10, y compris les mesures de diffusion élastiques.

## Diffusion inélastique de rayons X à l'ESRF

Nous avons mentionné dans l'introduction que les rayons X intègrent naturellement en énergie, les excitations thermiques étant de l'ordre du meV, c'est-à-dire négligeables par rapport aux énergies incidentes. Il existe toutefois de part le monde trois spectromètres capables d'analyser en énergie des excitations structurales (phonons) : ID28 à l'ESRF, BL35XU à SPRING 8 et HERIX à l'APS. Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé deux expériences, chaque fois d'une semaine, sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF.

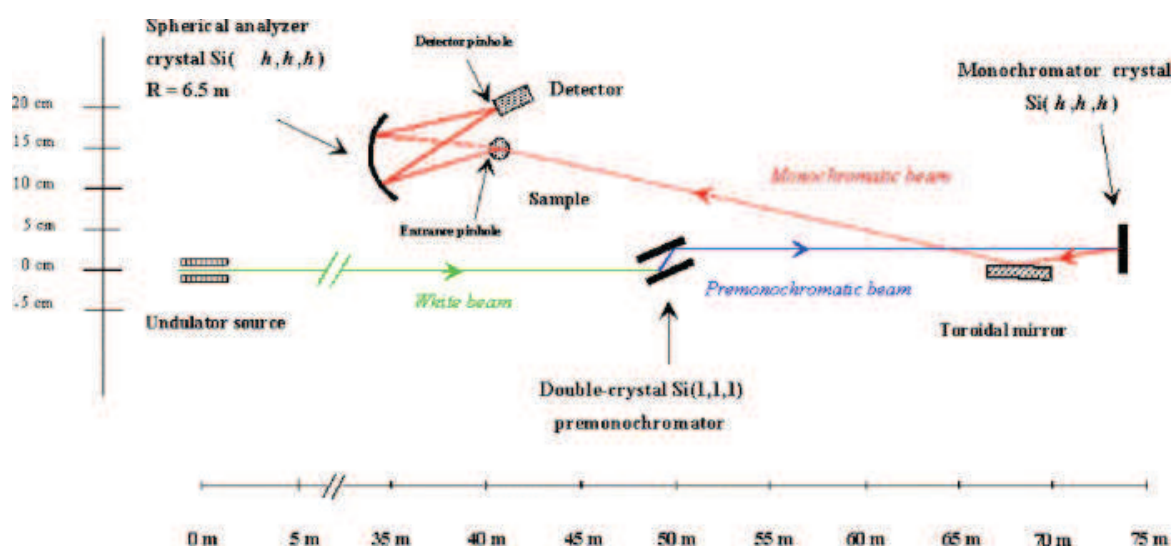


FIG. II-19 : représentation schématique, à l'échelle, du spectromètre ID28 à l'ESRF de Grenoble<sup>5</sup>.

Le spectromètre ID28 présente une très forte analogie conceptuelle avec un instrument unique de diffusion inélastique de neutrons, le spectromètre à rétrodiffusion IN13, situé sur le guide thermique à côté du spectromètre D10 à l'ILL (cf. figure II-17). Sur cet appareil, le challenge était d'ores et déjà d'obtenir une très bonne résolution en énergie (par la rétrodiffusion), tout en ayant une très grande accessibilité dans l'espace réciproque (jusqu'à  $5 \text{ \AA}^{-1}$ ) par l'utilisation de neutrons thermiques et non froids.) Par rétrodiffusion sur un cristal parfait, la résolution en énergie résultant de la loi de Bragg  $2d \sin \theta / \lambda$  est :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \cotg \theta \Delta \theta$$

<sup>5</sup> <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/>

Les neutrons incidents ont typiquement une énergie de l'ordre de 10 meV, le cristal monochromateur est  $\text{CaF}_2$  et la résolution obtenue est de l'ordre de  $10\mu\text{eV}$  soit un rapport  $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-3}$ . Les rayons X incidents ont une énergie beaucoup plus élevée de l'ordre de 10 à 25 keV, le cristal monochromateur utilisé sur ID28 est le silicium Si (h,h,h), h variant de 7 à 13 (voir tableau). La résolution ainsi obtenue, au prix d'une géométrie gigantesque sur 40 m comme illustré sur la figure II- 19 est de l'ordre du meV soit  $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-7}$  (Verbeni 1996). Sur le spectromètre ID28, les analyses en énergie se font par changement de la température du cristal analyseur placé dans un four dont la température est contrôlée à 0,6 mK près. En faisant varier la température du four, la distance inter-réticulaire  $d_{hhh}$  est modifiée, modifiant en conséquence la longueur d'onde sélectionnée  $\lambda_f$ . Le coefficient d'expansion thermique du silicium étant de  $2,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante. Typiquement, pour un balayage entre -10 meV et 10 meV, la température du four varie de 21,85°C à 22,25°C. Le cristal monochromateur est lui-même placé dans un four, à température fixe la longueur d'onde incidente  $\lambda_i$  étant donc constante. Contrairement à IN13 qui est un spectromètre dit inversé, la variation en énergie sur le spectromètre ID28 se fait ainsi par une unique variation de  $k_f$ . Il existe une ultime différence entre ces deux instruments: sur le spectromètre IN13, la température du four est chaque fois stabilisée et le spectre en énergie est donc réalisé point par point. Par contre, sur le spectromètre ID28 la température suit une rampe avec succession de paliers, conduisant donc à une mesure spectrale complète en continu. Sur le spectromètre ID28, l'analyseur consiste en deux bras de respectivement 7 m et 12 m de long tournants autour d'un axe vertical et équipés de respectivement 5 et 4 blocs de cristaux analyseurs. Ceci permet de mesurer simultanément à 9 vecteurs de transfert Q différents. Les blocs de cristaux analyseurs sont constitués chacun de 12000 petits cristaux de silicium de  $0,6 \cdot 0,6 \cdot 3 \text{ mm}^3$  repartis sur un substrat de silicium courbé.

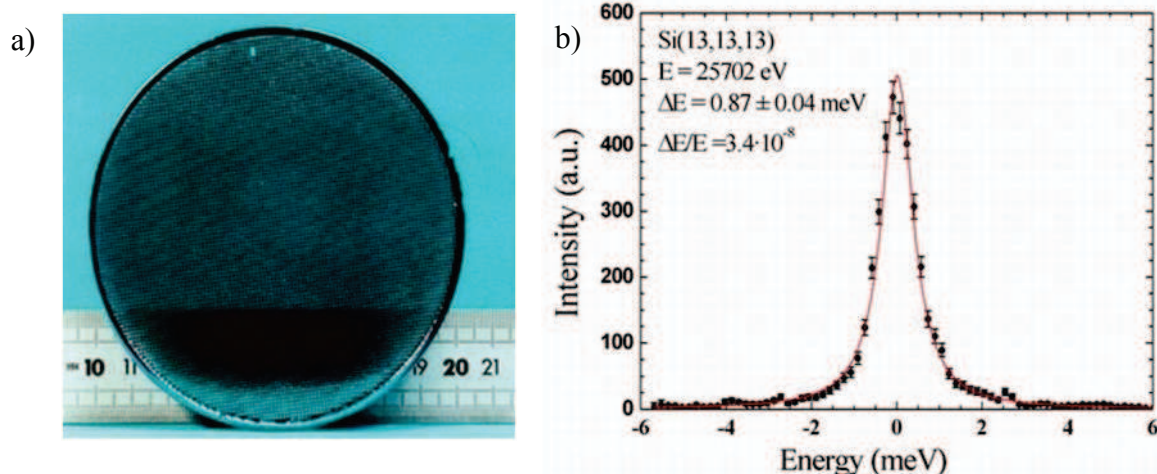


FIG. II-20 : (a) Bloc de cristaux analyseurs sur substrat de silicium. (b) Fonction de résolution en énergie obtenue sur ID28 avec la configuration (h,h,h)=(13,13,13).

Reflection	Energy [keV]	$\Delta E$ [meV]	$Q_{\max}$ [nm <sup>-1</sup> ]	$Q_{\min}$ [nm <sup>-1</sup> ]	$\Delta Q$ [nm <sup>-1</sup> ]	Flux [ph./s/200 mA]
Si(7,7,7)	13.840	7.6 ± .2	64	1	1.89	10.5·10 <sup>10</sup>
Si(8,8,8)	15.817	5.5 ± .2	74	1	2.16	9.00·10 <sup>10</sup>
Si(9,9,9)	17.794	3.0 ± .2	83	1	2.43	2.70·10 <sup>10</sup>
Si(11,11,11)	21.747	1.5 ± .1	101	1	3.00	6.60·10 <sup>9</sup>
Si(12,12,12)	23.725	1.3 ± .1	111	1	3.24	5.85·10 <sup>9</sup>
Si(13,13,13)	25.704	1.0 ± .1	120	1	3.50	1.47·10 <sup>9</sup>

Tableau: Résumé des principales caractéristiques du spectromètre X inélastique ID28 dans ses 6 configurations possibles.

L'ensemble des études que nous avons réalisées par diffusion inélastique de rayons X ont utilisé la réflexion sur les plans (12 12 12) du Silicium, meilleur compromis entre bonne résolution en énergie (1,3meV) et bon flux (5, 85 photons.s<sup>-1</sup> pour une intensité de 200mA dans l'anneau).

### B. 3. Environnement échantillon et défauts sous rayonnement

Sur les diffractomètres à rayons X utilisés, la température est contrôlée à l'aide de cryostats à jet d'azote (Oxford Diffraction ou Cryo Industry of America sur la ligne de lumière CRISTAL). Pour les mesures inélastiques, les cristaux sont très gros et il est donc impossible d'utiliser des cryostats à jet. Sur le spectromètre D10, nous avons utilisé un cryostat fermé sans gaz d'échange. Pour les études sur la ligne de lumière ID28, un cryostat adapté à notre échantillon a été réalisé sur mesure.

La particularité des sources synchrotron est d'avoir un flux de photons extrêmement élevé. Cela s'est révélé très problématique pour nos cristaux organiques. Ceci est illustré sur la figure II- 21 dans le cas d'un cristal de référence, le bis-chlorophénylesulfone (BCPS). Ce composé présente une transition de phase incommensurable à 150K, cette phase se caractérise par l'apparition de raies satellites en position +/-q<sub>s</sub> en addition des raies de Bragg de structure (B) (voir figure II- 21a). Nous avons étudié l'évolution de l'intensité d'un pic de Bragg et d'un pic satellite en fonction du temps d'exposition. Les figures II- 21b et c montrent qu'en 6h, l'intensité du pic de Bragg n'a pas diminué, tandis le pic satellite a perdu presque 80% de son intensité. La structure moyenne du cristal n'a donc pas changée au cours du temps, mais la modulation a été détruite. Ceci peut s'expliquer par la création de défauts dans l'échantillon, qui favorisent l'ancrage et détruisent donc la modulation incommensurable. Ce problème n'est pas apparu sur le spectromètre X inélastique ID28 dont le flux est réduit par la rétrodiffusion ni sur les spectromètres ID23 et ID29 où les temps de pose étaient très courts.

Par contre, un soin très particulier avec utilisation de forts atténuateurs et changements réguliers de cristaux a du être pris sur les autres appareils.

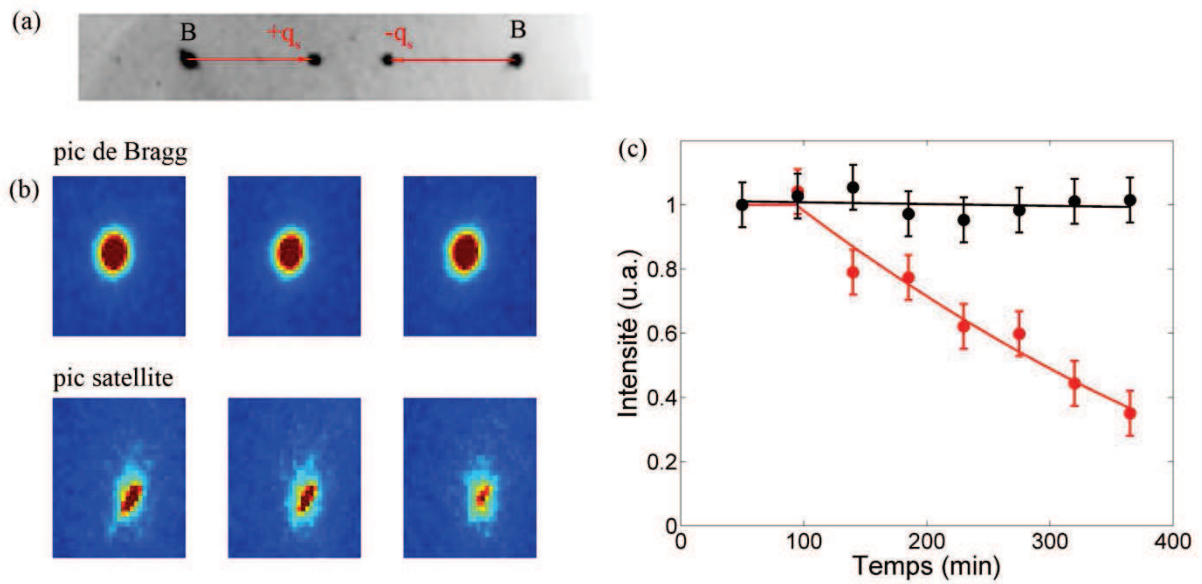


FIG II-21: (a) évidence des pics de Bragg B et des satellites incommensurables à  $\pm q_s$  dans la phase incommensurable du cristal organique de BCPS. (b) Image bidimensionnel du pic de Bragg (en haut) et du pic satellite (en bas) au bout de 1h, 3h et 6h. (c) évolution de l'intensité des pics de Bragg (en noir) et des pics satellite (en rouge) en fonction du temps d'exposition au faisceau synchrotron, mesurées sur la ligne de lumière CRISTAL (synchrotron SOLEIL).

# **Chapitre III**

## **Transitions de phase avec augmentation de la dimensionnalité du superspace**





L'originalité des matériaux que nous étudions dans ce mémoire est d'être apériodiques par construction. Comme mentionné dans le chapitre II, les composés d'inclusion  $n$ -alcane/urée sont des composites unidimensionnels dont le module de Fourier, de dimension 4, est décrit par 4 vecteurs d'ondes indépendants ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}_h^*$ ,  $\mathbf{c}_g^*$ ). Les études antérieures réalisées sur différents composés de cette famille montrent que le groupe de superspace pour la phase à température ambiante, dite phase I, est hexagonal  $P6_122(00\gamma)$  (*van Smaalen 1996, Weber 1997*). Il était connu de longue date que ces composés présentent des transitions de phase associées à la mise en ordre rotationnelle et translationnelle du réseau invité avec la déformation concomitante de la structure hôte. Par analogie avec les cristaux usuels périodiques de dimension 3, il est naturel d'imaginer qu'un certain nombre de ces transitions s'effectuent dans leur espace de dimension 4. S. van Smaalen et K. D. M. Harris ont listé l'ensemble des relations groupe/sous groupe existant à l'intérieur d'un tel superspace (*van Smaalen 1996*). D'un point de vue expérimental, des travaux précédents, réalisés dans le cadre de la thèse de M. Huard (*Huard 2009*), ont montré des exemples de ce type de transitions de phase. C'est le cas du  $n$ -heptadécane/urée (*Weber 1997*). Ce composé présente une unique transition de phase en température, caractérisée par une distorsion ferroélastique et l'apparition de raies de lignes de surstructures caractérisées par  $h+k$  impairs en notation orthorhombique. Ces lignes de surstructure contiennent des pics de Bragg en position multiple de  $\mathbf{c}_h^*$ , en position multiple de  $\mathbf{c}_g^*$  et en position combinatoire.

D'autres types de transitions ont été mis en évidence ces dernières années, et des séquences de phase plus complexes ont été rapportées, avec des transitions mettant en jeu une augmentation de la dimension du groupe de superspace. Deux exemples sont décrits dans la littérature. Le premier exemple est celui du  $n$ -hexadécane/urée (*Huard 2011*). Dans ce cas, il n'y a pas de satellites d'intermodulation sur les lignes de surstructure. La transition ferroélastique concerne donc seulement les sous réseaux moyens hôte et invité. Une deuxième transition de phase met en jeu une modulation supplémentaire, caractérisée par un vecteur d'onde  $\mathbf{q}_s = \delta \mathbf{c}_h^*$ , avec  $\delta = 0,058$ ). Les vecteurs du réseau réciproque de cette phase s'écrivent alors

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + l\mathbf{c}_g^* + n\mathbf{q}_s$$

Le groupe d'espace de la phase de basse symétrie est alors un groupe d'espace à 5 dimensions  $P2_12_12_1(00\gamma)(00\delta)$ . Le deuxième exemple du même type est celui du composé de  $n$ -nonadécane/urée (*Toudic2011, Toudic2008*). La transition ferroélastique est associée à un doublement de maille concernant seulement l'intermodulation sans doublement de maille ni pour le sous-réseau hôte moyen, ni pour le sous-réseau invité moyen. Le groupe d'espace annoncé est alors de type centré, de dimension 5:  $C222_1(00\gamma)(00\delta)$ .

Dans le cadre de ce document écrit, nous présenterons uniquement des composés typiques permettant d'illustrer les différents cas de figure rencontrés. L'ensemble des autres résultats seront résumés dans la conclusion à la fin de ce chapitre.



## A. Augmentation de la dimensionnalité avec nouvelle modulation de très grande longueur d'onde: le $n$ -tétracosane/urée

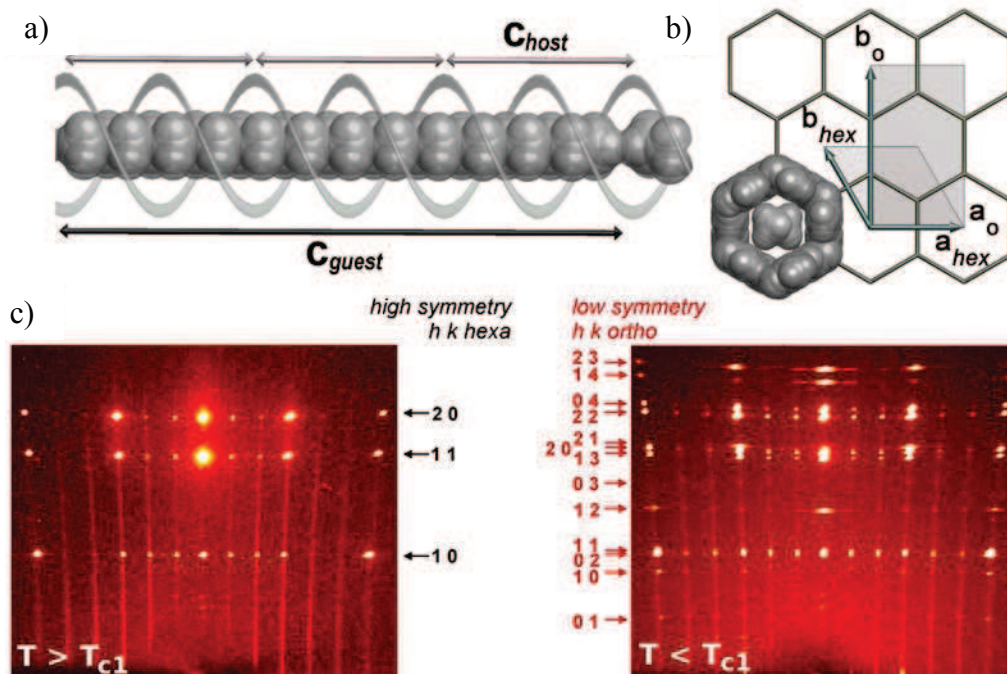


FIG III-1 : (a) Représentation schématique du  $n$ -tétracosane/urée suivant la direction des canaux. (b) Représentation vue suivant l'axe des canaux avec définition des axes hexagonaux et orthorhombiques. (c) Image de diffraction de type « cristal tournant », mesurée sur la plateforme mar345 dans les phases de haute et basse symétrie de ce composé.

Le  $n$ -tétracosane/urée ( $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) est adapté pour décrire des frustrations existant dans ces cristaux apériodiques, avec un rapport d'incommensurabilité extrêmement proche d'un nombre rationnel :  $\gamma_{\text{Lenné}}=0,335$ . D'autres études sur des composés proches de commensurables ont été effectuées: le  $n$ -heptane/urée étudié dans le cadre de cette thèse (cf chapitre VI, (Mariette2012)) et le  $n$ -hexadécane/urée (Huard2011). Dans les deux cas, aucun ancrage thermique sur la valeur commensurable, très proche, n'a été observé en fonction de la température à pression ambiante. Dans le cas du  $n$ -hexadécane/urée, une étude sous pression (Toudic2006) a montré que l'ancrage peut être obtenu, mais en appliquant une pression de l'ordre de 0.40 GPa à température ambiante, cette pression étant bien plus faible à basse température.

Nous avons étudié le  $n$ -tétracosane/urée sur la plateforme mar345, sur la ligne de lumière CRISTAL et sur la ligne de lumière 11-3 au Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL, Stanford, USA), en collaboration avec M. D. Hollingsworth. Ces différentes études montrent que le  $n$ -tétracosane/urée est incommensurable à toutes les

températures mesurées comme illustré sur la figure III-2. On voit clairement sur la figure II-2b que les pics de Bragg (1110) et (1103) ne sont pas confondus, le rapport  $\gamma$  est donc bien différent de  $1/3$ . Dans la limite de précision de nos mesures,  $\gamma$  est trouvé constant de 100K à 300K, avec une valeur de  $0.337 \pm 0.002$  (figure III-2c).

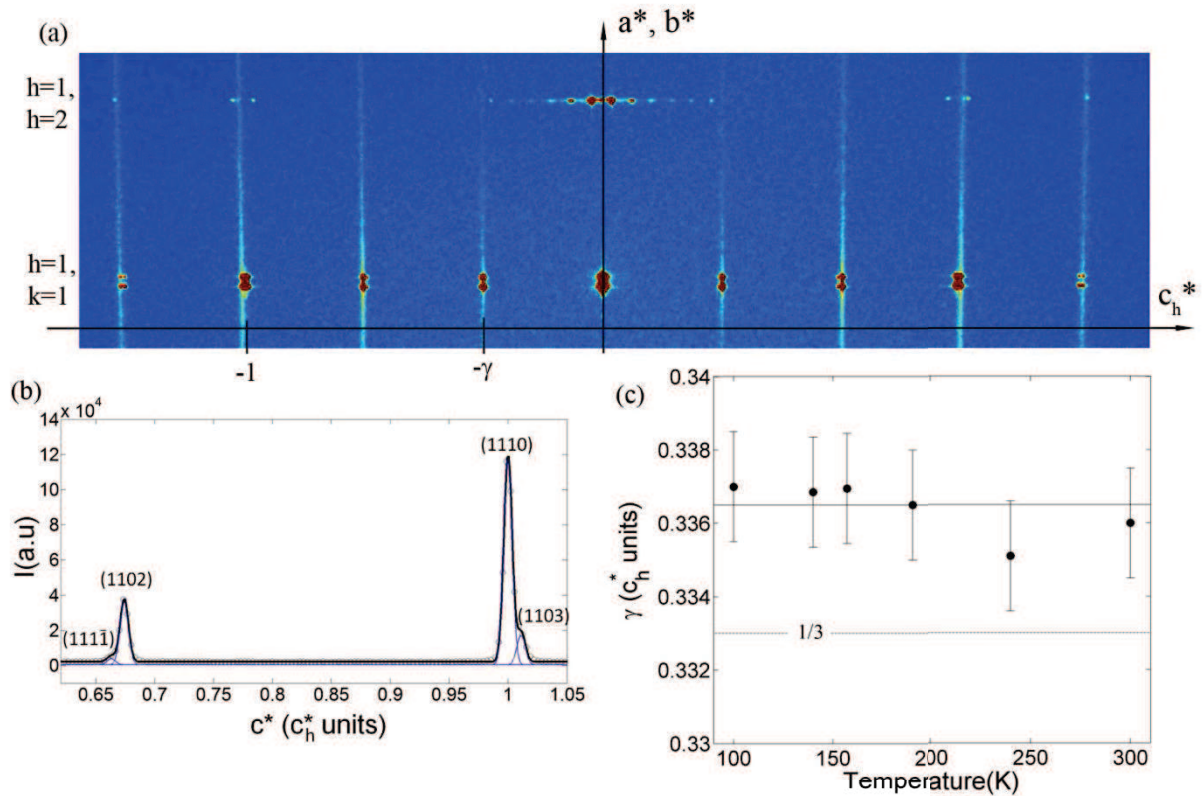


FIG III-2: (a) image de diffraction (oscillation de  $10^\circ$ ) du *n*-tétracosane/urée, mesurée dans la phase II sur la ligne de lumière 11-3 (SSRL, Stanford) à une distance échantillon/détecteur de 500 mm. (b) ligne de structure  $h=1, k=1$  en notation orthorhombique, révélant une valeur de  $\gamma$  différente de  $1/3$ . (c) variation en température du coefficient  $\gamma$ .

Le groupe de superspace de la phase de haute symétrie a été déterminé hexagonal de rang 4,  $P6_122(00\gamma)$ , comme pour les autres composés précédemment étudiés. Le *n*-tétracosane/urée présente deux transitions de phase de 90K à 300K. La première est la transition ferroélastique caractérisée par deux types de signature. D'une part, on observe un éclatement des pics de Bragg de structure, témoignant de l'apparition de différents domaines orthorhombique, orientés à  $120^\circ$  les uns des autres, comme discuté dans le chapitre II (voir figure II-6). L'évolution de la position des pics de Bragg de structure dans le plan  $(a^*, b^*)$  est montré figure III-3. Sur cette figure, l'éclatement d'un pic de Bragg de structure marque  $T_{c1}=180K$ .

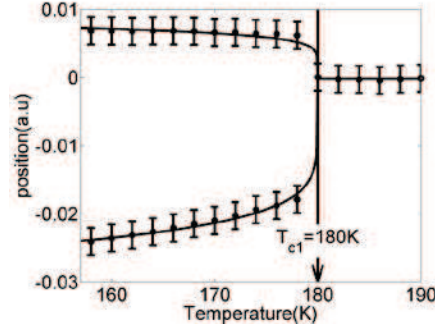


FIG. III-3: Evolution de la position du pic de Bragg de structure (2 0 0 0) dans la notation hexagonale marquant  $T_{c1}=180\text{K}$  (mesuré sur la plateforme mar345).

La deuxième signature est l'apparition de ligne de surstructure en position  $h+k$  impair dans la notation de basse symétrie. La figure III-4 montre des profils suivant une telle ligne avec  $h=2$ ,  $k=3$ , autour du plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  en  $l=0$  et  $m=0$  (figure III-4a), autour d'une position du sous-réseau hôte en  $l=1$  et  $m=0$  et autour d'une position du sous-réseau invité en  $l=0$  et  $m=1$  soit en position  $\gamma$  (figure III-4b). On voit clairement sur ces profils que les lignes de surstructure ne contiennent pas de pics de Bragg ni en position commune, ni en position urée, ni en position alcane. Il n'y a donc pas de doublement de maille ni pour le sous-réseau hôte, ni pour le sous-réseau invité. En revanche, elles contiennent des satellites en position  $n\delta$  suivant  $\mathbf{c}^*$ , les ordres  $n$  pairs étant systématiquement éteints. Le paramètre  $\delta$  est trouvé égal à  $0,026 \pm 0.002$ .

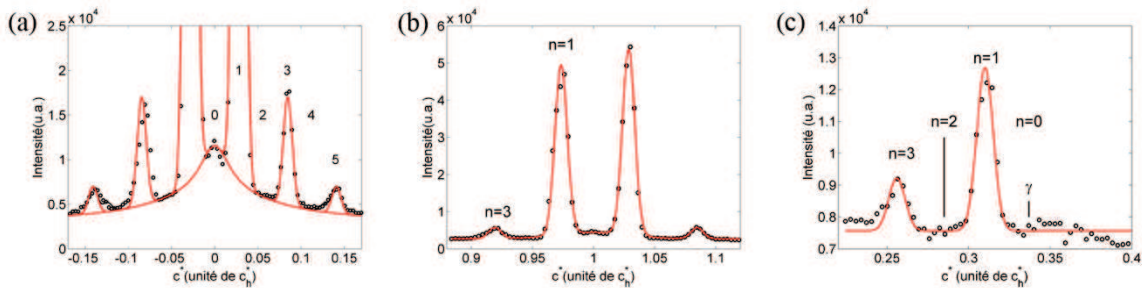


FIG III-4: Ligne de surstructure ( $h=2$ ,  $k=3$ ) mesurée dans la phase II du  $n$ -tétracosane/urée sur la ligne de lumière 11-3 (SSRL) (a) Autour du plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  en  $l=0$  et  $m=0$  (figure III-4a), (b) Autour d'une position du sous-réseau hôte en  $l=1$  et  $m=0$  (c) Autour d'une position du sous-réseau invité en  $l=0$  et  $m=1$  soit en position  $\gamma$  (figure III-4b). Les positions multiples du paramètre  $\delta$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) sont indiquées par des chiffres sur les figures.

La ligne de surstructure parallèle à  $\mathbf{c}_h^*$  avec  $h=2$  et  $k=3$  révèle l'existence de pics satellites en position incommensurable suivant  $\mathbf{c}^*$ . Le vecteur d'onde correspondant n'est pas décrit par une combinaison linéaire des deux vecteurs réciproques, eux-mêmes

incommensurables entre eux  $\mathbf{c}_h^*$  et  $\mathbf{c}_g^*$ . Il est donc nécessaire de définir un cinquième vecteur réciproque de base, que nous choisirons parallèle à  $\mathbf{c}_h^*$ . Les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent alors :

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + m\mathbf{c}_g^* + n\delta\mathbf{c}_h^*$$

Avec  $\delta=0.026$ . Le vecteur critique  $\mathbf{q}_s$  s'exprime quant à lui  $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}_o^* + \delta\mathbf{c}_h^*$ . Dans la base ainsi définie, le critère de présence est  $h+k+n$  pair. L'absence de raie de Bragg en position commune, alcane et urée sur la ligne de surstructure signifie un arrangement de type « ferro » pour la structure moyenne du cristal. Le groupe de superspace maximal de cette phase II est donc un groupe centré,  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$ .

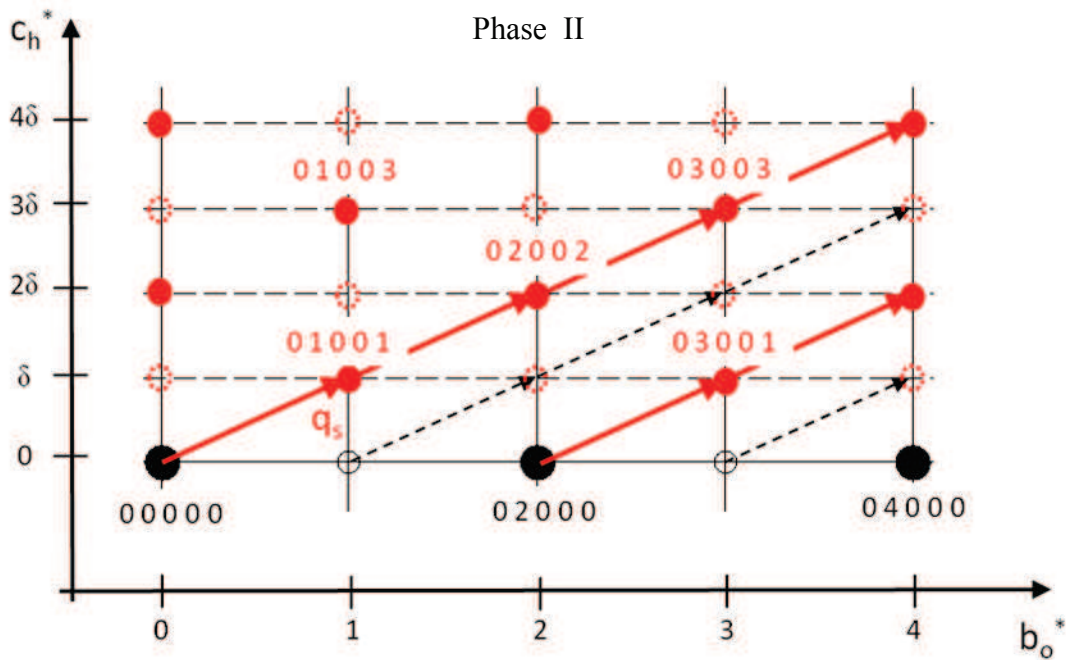


FIG III-5 : Représentation schématique des raies de Bragg présentes dans la phase II de dimension 5 du  $n$ -tétracosane/urée. Ces pics de Bragg sont indexés par 5 indices  $h, k, l, m$  et  $n$  avec la condition de présence  $h+k+n$  pairs. Les satellites de surstructure ( $n \neq 0$ ) sont représentés en rouge et les absences systématiques indiquées par les cercles vides.

L'évolution en température des lignes de surstructure est montrée sur la figure III-6. Cette figure montre l'apparition à plus basse température d'une raie de Bragg commune ( $l, m$  et  $n=0$ ), des raies de Bragg d'urée et d'un satellite d'ordre impair. Ceci traduit l'existence d'une nouvelle phase, qui correspond à la perte du centrage. Le groupe d'espace maximal de cette phase basse température est  $P2_12_12_1(00\gamma)(00\delta)$ .

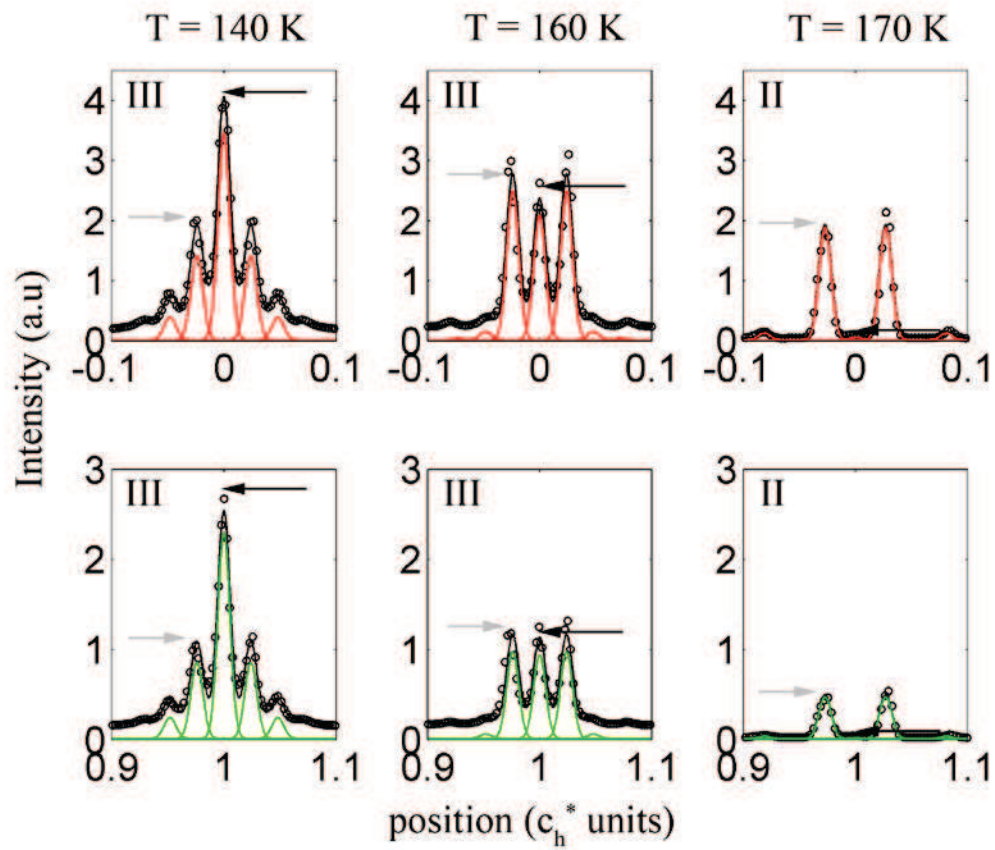


FIG III-6: Ligne de surstructure ( $h=2, k=3$ ) autour des positions 0 (en haut) et 1 (en bas) suivant  $c^*$ , mesurée sur la ligne de lumière 11-3 (SSRL) à  $T=140\text{K}$  (phase III, à gauche),  $T=160\text{K}$  (phase II, au centre) et  $T=170\text{K}$  (phase II, à droite)



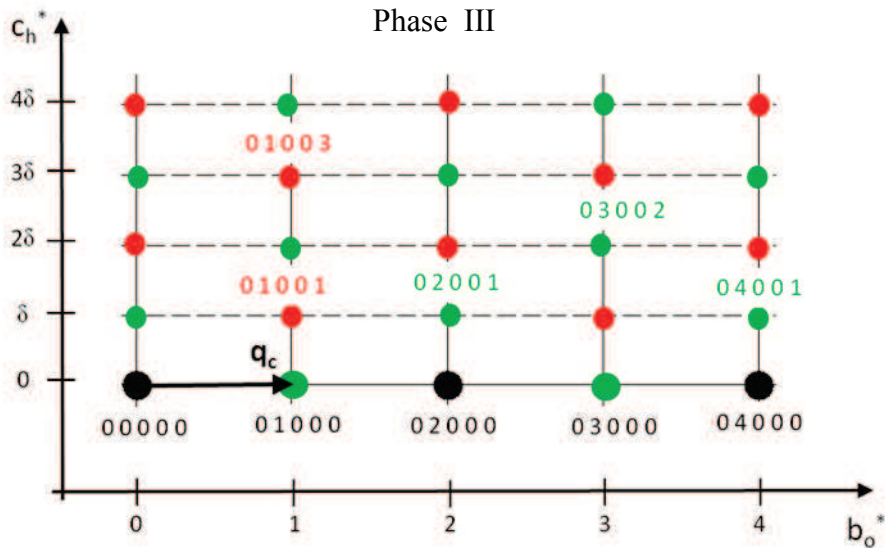


FIG. III-7 : Représentation schématique des raies de Bragg présentes dans la phase III de dimension 5 du *n*-tétracosane/urée. Ces pics de Bragg sont indexés par 5 indices *h*, *k*, *l*, *m* et *n* sans condition sur la parité de  $h+k+n$ . Les satellites de surstructure ( $n \neq 0$ ) de la phase III sont représentés en vert, les cercles rouges correspondant aux surstructures déjà présentes depuis la phase II.

L'évolution des intensités des satellites d'ordre *n* pairs et impairs est montrée figure III-8. La dépendance en température des intensités des satellites d'ordre impairs (en rose) marque  $T_{c1}=179\text{K}$ , ce qui correspond à la transition ferroélastique. L'apparition des satellites d'ordre *n* pairs (en noir et bleu) situe la température de transition vers la phase dite III à  $T_{c2}=163\text{K}$ .

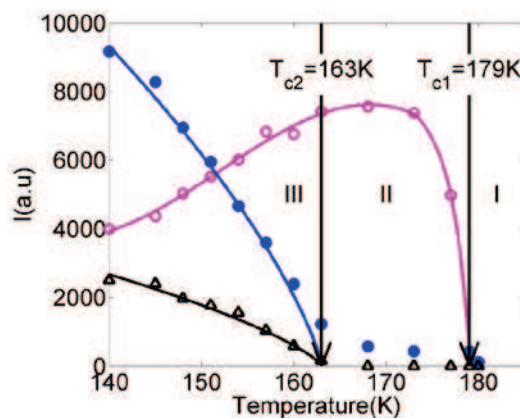


FIG III-8 : Evolution en température de l'intensité de la raie commune (2 3 0 0 0) et du satellite d'ordre pair (2 3 0 0 2) (en noir et bleu respectivement) et évolution du satellite d'ordre impair (2 3 0 0 1) (en rose).

L'étude de cette phase III a été poursuivie sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Une image de diffraction obtenue dans cette phase est montrée sur la figure III-9a. La figure III-9b montre un profil suivant une ligne de surstructure dans cette phase III. Il apparaît une très forte densité de pics de Bragg, en particulier entre les positions  $-\gamma$  et  $+\gamma$ . Sur le zoom présent sur la figure III-9c les différents pics ont été indexés par l'affinement de la position de pics gaussiens de largeur fixe. Il apparaît que tous ces pics peuvent à nouveau être indexés à l'aide de 5 indices  $h, k, l$  et  $m$  et  $n$ , c'est-à-dire sont caractérisés par des vecteurs :

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + m\mathbf{c}_g^* + n\delta\mathbf{c}_h^*$$

Dans cette phase, il n'existe plus de règle de parité sur  $h+k$  concernant la condition de présence. Des pics de Bragg apparaissent entre autres en position  $h, k, l, m, 0$ , pour  $h+k$  impair. Le vecteur critique associé à cette transition est ainsi  $\mathbf{q}_c = h\mathbf{a}_o^*$  (ou de façon équivalente  $\mathbf{q}_c = k\mathbf{b}_o^*$ , voir figure III-7). Le groupe de superspace est désormais primitif  $P2_12_12_1(00\gamma)(00\delta)$ . D'après l'affinement de la figure III-9c, la valeur de  $\delta$  est trouvée égale à  $0,026 \pm 0,002$ , comme dans la phase II.

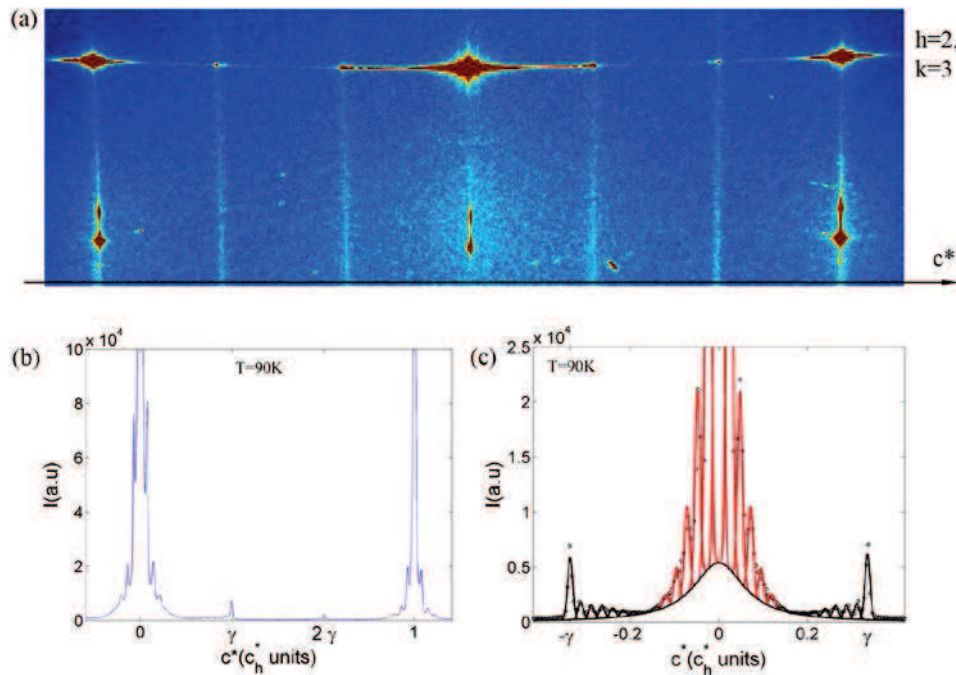
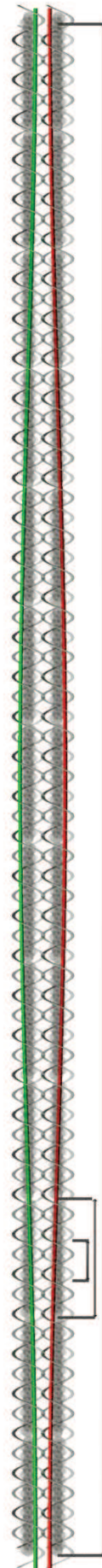


FIG. III-9 : (a) image de diffraction du  $n$ -tétraocosane/urée mesurée à 100K (phase III) sur la ligne de lumière CRISTAL (synchrotron SOLEIL) montrant une ligne de structure et une ligne de surstructure. (b) et (c) profils extraits suivant la ligne de surstructure  $h=2, k=3$  affinés par une somme de fonctions gaussiennes de largeurs fixes en position  $m\gamma \pm n\delta$  suivant  $c^*$ , avec  $m=0$  et  $1$  où  $\delta=0.026$ . A droite, représentation schématique de la phase II avec une onde de modulation supplémentaire d'une période de  $2\pi/\delta=425\text{\AA}$  en antiphasse de canal à canal.



L'affinement des pics satellites pour lesquels  $l=m=0$  est tracé en rouge. Ils bordent bien symétriquement le pic de Bragg commun aux deux sous-réseaux (2 3 0 0). Les pics satellites pour lesquels  $l=0$  et  $m=\pm 1$  sont dessinés en noir. On observe que leur intensité est non-nulle seulement pour des valeurs de  $q_c$  inférieures à  $\gamma$ .

Sur la figure III-9, il apparaît en outre que les satellites ont une intensité non-nulle seulement pour des valeurs comprises entre  $-\gamma$  et  $+\gamma$ . Une hypothèse pour expliquer cette asymétrie est que l'intensité de ces pics satellites bordant les raies associées au sous-réseau d'alcane est très fortement modulée par le facteur de forme de la molécule. Pour le vérifier, nous avons effectué un calcul très simple de ce facteur de forme moléculaire. Il s'écrit de façon générale.

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\substack{n \text{ atomes} \\ \text{de la molécule}}} f_n(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_n}$$

Une vue schématique de la molécule d'alcane est montrée sur la figure III-10. En considérant cette géométrie, il vient (Rabiller2001, Fukao1994) :

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{j \text{ carbones}} [f_C(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{Cj}} + f_H(\mathbf{Q}) (e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{H1j}} + e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{H2j}})] + f_H(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{H3j}} + f_H(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{H4j}}$$

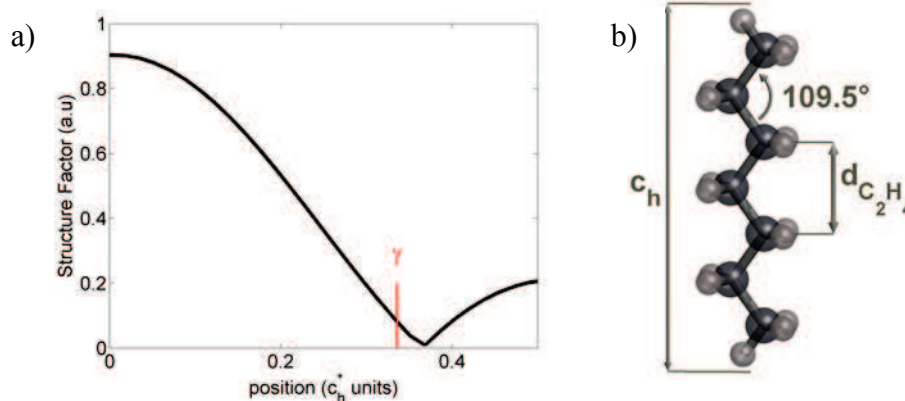


FIG III-10 : (a) Facteur de forme moléculaire calculé pour le n-tétracosane/urée en considérant un désordre rotationnel suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  pour  $h=2$  et  $k=0.5$  en notation hexagonale (b) Représentation schématique de la molécule d'alcane avec prise en compte des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène en groupements  $\text{CH}_2$ .

Dans notre calcul du facteur de forme, les deux derniers termes, liés aux atomes d'hydrogène des deux extrémités de la molécule, sont négligés. On ne connaît rien de l'orientation des alcanes dans les canaux d'urée dans cette phase basse température. D'autre part, les



expériences de RMN sur monocristal reportée dans la littérature montrent qu'il existe toujours, même à basse température, un désordre orientationnel pour la molécule d'alcane (*Umemoto1967*). Pour ces deux raisons, nous avons considéré dans le calcul du facteur de forme six positions pour les molécules d'alcane, orientées à 60° les unes par rapport aux autres, les six positions étant équiprobables.

La conclusion concernant le *n*-tétracosane/urée est que la longueur d'onde de la modulation suivant l'axe des canaux, déduite du paramètre  $\delta$  est de l'ordre de 425 Å dans l'espace réel. Il s'agit d'une période extrêmement grande, d'environ 40 fois le pas de l'hélice d'urée, comme illustré sur la figure III-9. Cette étude montre que plutôt que de chercher une solution d'ancrage commensurable, vers laquelle visiblement il ne tend jamais, ce composé d'inclusion choisit de créer une modulation supplémentaire d'une très longue période pour satisfaire, à froid, l'augmentation de l'interaction entre les deux sous-réseaux suite au cisaillement orthogonal. Cette solution structurale est retrouvée dans plusieurs composés de cette famille, avec la séquence de phase

Orthorhombique, rang 5	Orthorhombique, rang 5	Hexagonal, rang 4
$P2_12_12_1(00\gamma)(10\delta)$	$C222_1(00\gamma)(00\delta)$	$P6_122(00\gamma)$

Cette séquence de phase est retrouvée dans différents composés de la série des *n*-alcane/urée, comme discuté par la suite.

## B. Un approximant commensurable: le *n*-eicosane/urée

Pour les *n*-alcane/urée, il apparaît, du moins dans le cas de molécules invitées longues étudiées dans la première partie de cette thèse, que le paramètre d'incommensurabilité reste absolument constant en fonction de la température. Ceci se vérifie même lorsque ce paramètre est au plus proche d'une valeur commensurable. Suivant l'approche suivie dans l'étude des quasicristaux, il est possible que la recherche d'une première solution structurale serait fortement simplifiée s'il existait dans cette famille un composé commensurable. Ceci est effectivement le cas pour le *n*-eicosane/urée (voir figure III-11). Un fort indice d'un comportement totalement différent des autres composés voisins dans le tableau en fonction du nombre *n* de carbones dans la molécule d'alcane est donné par sa température de transition bien supérieure. (*Fukao1996*). En ce sens une phase commensurable ordonnée est plus robuste en température que les solutions incommensurables exploitant cette force supplémentaire d'ancrage. Signalons que précédemment, une telle phase ancrée commensurable avait été obtenue dans le *n*-hexadécane/urée sous pression hydrostatique, ce qui avait permis de déterminer l'énergie

d'ancrage de l'ordre de 1kcal/mol. Toute tentative de résolution de structure dans cette phase ancrée sous pression avait été exclue car combinant l'ensemble des difficultés expérimentales sous diffraction neutronique.

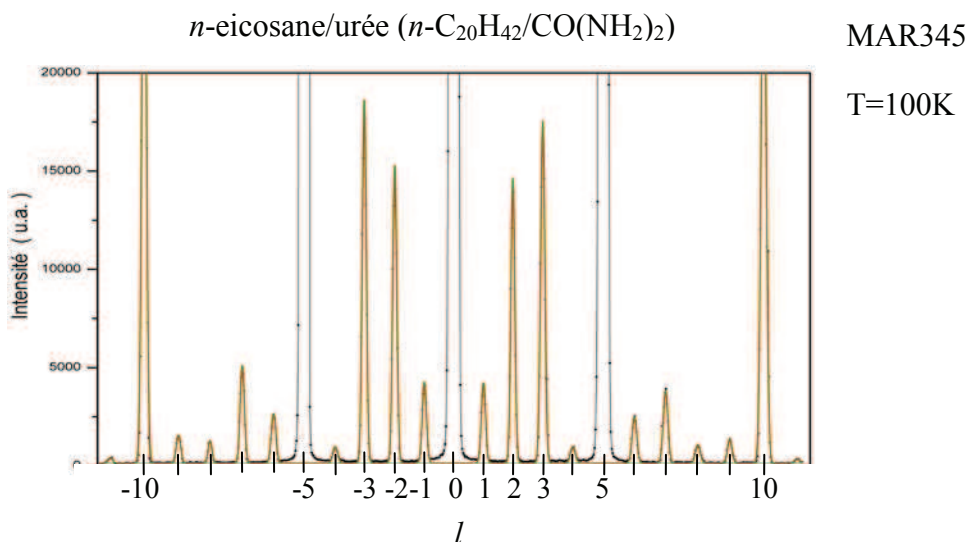


FIG. III-11 : Profil suivant la ligne (221) dans le *n*-eicosane/urée, indexé à l'aide d'un seul indice suivant  $c^*$ , ce qui démontre la commensurabilité dans ce composé suivant la direction du canal.

Les figures III-12 montrent la complexité inhérente à l'analyse de la phase commensurable de *n*-eicosane/urée. Clairement la maille de base est périodique  $a, b, c=5c_h=2c_g=55\text{\AA}$ , avec donc 284 atomes par maille. La stricte application des règles de symétrie pour le composite (*n*-alcane/urée) induit une symétrie de type « plus petit dénominateur commun » très basse. Ceci nous conduit à considérer des groupes d'espace de rang 3 monocliniques. La transition de phase mise en évidence dans ce composé correspond d'après notre analyse à un abaissement de symétrie de monoclinique  $C_2$  vers monoclinique  $P2_1$  (figure III-13). Une telle transition sans changement de réseau cristallin n'est pas de type "ferroélastique". Pourtant, si l'on considère uniquement le plan ( $a^*, b^*$ ), les images de diffraction du *n*-eicosane/urée sont identiques à celle observées pour les autres composés de rang 4 allant de  $P6_122(00\gamma)$  à  $P2_12_12_1(00\gamma)$ , avec l'apparition des mêmes 6 domaines. Autrement dit même si les groupes d'espace sont effectivement de type monoclinique beaucoup d'informations de symétrie plus élevée sont sous-jacentes dans ce composé. Suivant une approche appliquée dans des composites inorganiques, en particulier par O. Perez et L. Palatinus, il serait sûrement judicieux de chercher à résoudre les deux structures périodiques de rang 3 dans des superspaces cristallographiques de rang 4 (Perez 2007). Cette approche esthétique à l'avantage de pouvoir exploiter les informations liées à une plus haute symétrie pourtant effectivement non-présente à 3 dimensions. Une telle approche est programmée dans le cadre de nos collaborations avec ces chercheurs. Une première solution structurale pour la phase de basse symétrie, considérant l'approche monoclinique à 3 dimensions, a été effectuée très

récemment par S. McNicols et M. D. Hollingsworth dans le cadre de notre collaboration. La figure III-14 présente la solution structurale obtenue pour cette phase périodique. On y constate que le sous-réseau d'alcane ajuste sa périodicité au sous-réseau d'urée par une courbure moyenne à ces extrémités. Des analyses plus approfondies sont programmées comme discuté en conclusion de ce chapitre.

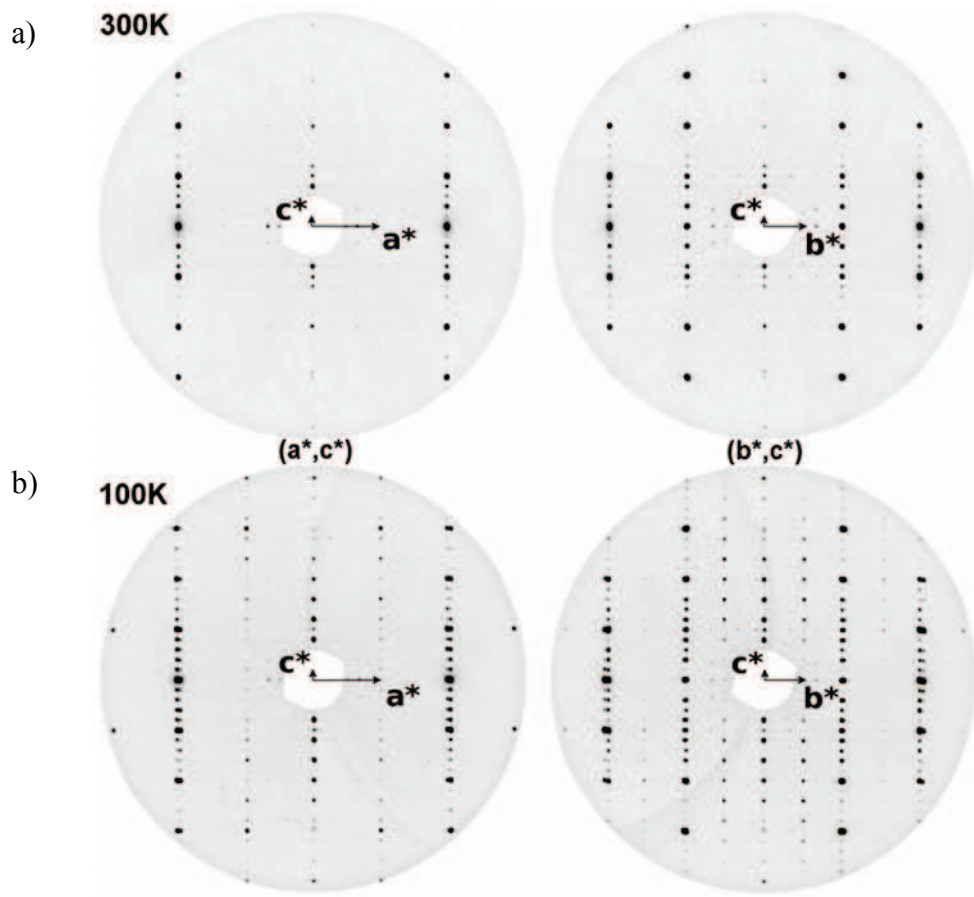


FIG III-12 : Plans réciproques  $(a^*, c^*)$  and  $(b^*, c^*)$  reconstruits à partir de mesures sur la plateforme MAR345 (distance échantillon détecteur de 250mm) a) dans la phase de haute symétrie à  $T= 300K$  et b) dans la phase de basse symétrie à  $T=100K$ .

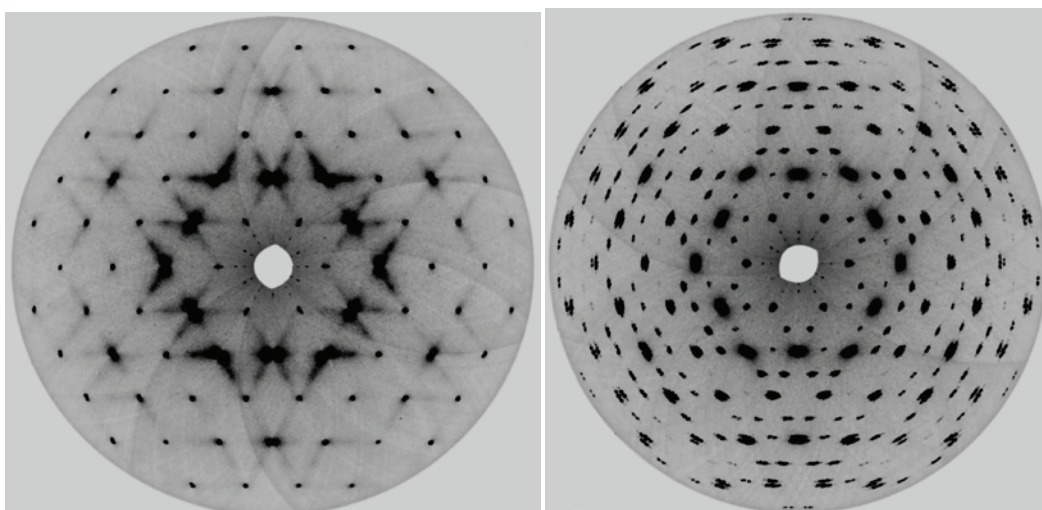


FIG III-13: Plan réciproque ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) reconstruit à partir de mesures de diffraction X sur la plateforme MAR345 (distance échantillon détecteur de 250mm). À gauche à T=300K, à droite à T=100K.

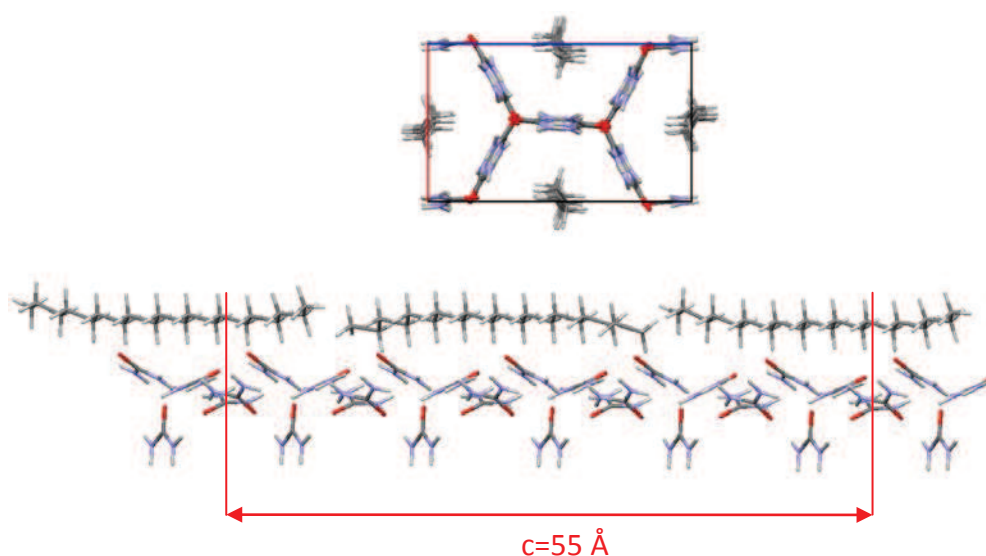


FIG. III-14: Structure du *n*-eicosane/urée résolue à partir de mesures dans la phase de basse symétrie à T=100K (Hollingsworth 2013)

### C. Multiples transitions de phase avec diffusion diffuse frustrée : le *n*-octadécane/urée.

Dans ce paragraphe nous allons considérer un composé, qui présente, outre la séquence de phase précédemment décrite, des fluctuations en différents points de l'espace réciproque, avec en conséquence l'apparition d'une phase supplémentaire

Le composé présenté ici, le *n*-octadécane/urée, a un rapport d'incommensurabilité loin de tout rationnel simple,  $\gamma=0,437$ . A nouveau, cette valeur est trouvée absolument constante en fonction de la température, dans la limite de précision de nos mesures. Ce composé présente les mêmes phases basse température que le *n*-tétracosane/urée (voir figure III-15 et paragraphe A). A nouveau, la transition de phase ferroélastique est marquée par l'éclatement des pics de Bragg de structure et trouvée à  $T_{c1}=(153.5 \pm 1)$  K (figure III-16a). Cette transition est associée à l'apparition de lignes de surstructure contenant seulement des satellites en position incommensurables suivant la direction  $\mathbf{c}^*$ . Ces satellites sont indexés par l'introduction d'un cinquième vecteur de base  $\mathbf{q}_5=\mathbf{b}_0^* \pm \delta \mathbf{c}_h^*$  avec  $\delta =0,062$ . Cette valeur correspond à nouveau à une relativement grande périodicité dans l'espace réel de 180Å. Dans cette phase que nous appellerons phase II, on retrouve la règle de centrage  $h+k$  pair dans le superspace de dimension 5, la conséquence de ce centrage étant l'extinction des satellites d'ordre pair et les raies  $n=0$  comme illustré par les figures III-15et III-16. Le groupe de superspace maximal de cette phase II est donc un groupe centré  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$ . Une nouvelle transition de phase à  $T_{c2}=107$ K est marquée par l'apparition des satellites d'ordre pair et des raies  $n=0$  sur les lignes de surstructure, indiquant la perte du centrage. Le groupe d'espace maximal de cette phase basse température est  $P2_12_12_1(00\gamma)(00\delta)$ .

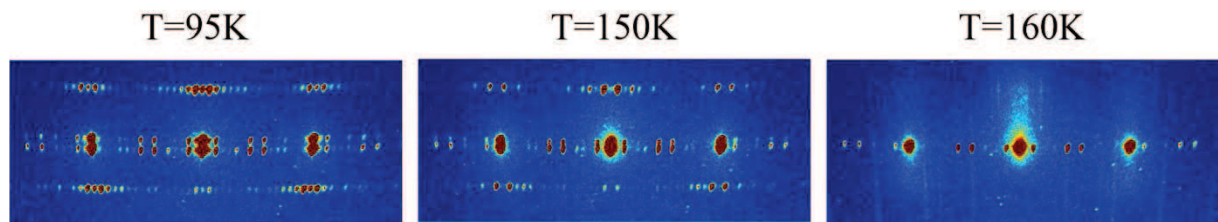


FIG III-15: Sections d'un cliché de cristal oscillant sur  $60^\circ$ , cristal aligné suivant l'axe cristallographique  $\mathbf{c}^*$ , mesuré sur la plateforme mar345, dans les phases I ( $T=160$ K), II( $T=150$ K) et III ( $T=95$ K) du *n*-octadécane/urée. Les mesures sont effectuées à une distance échantillon-détecteur de 150mm.



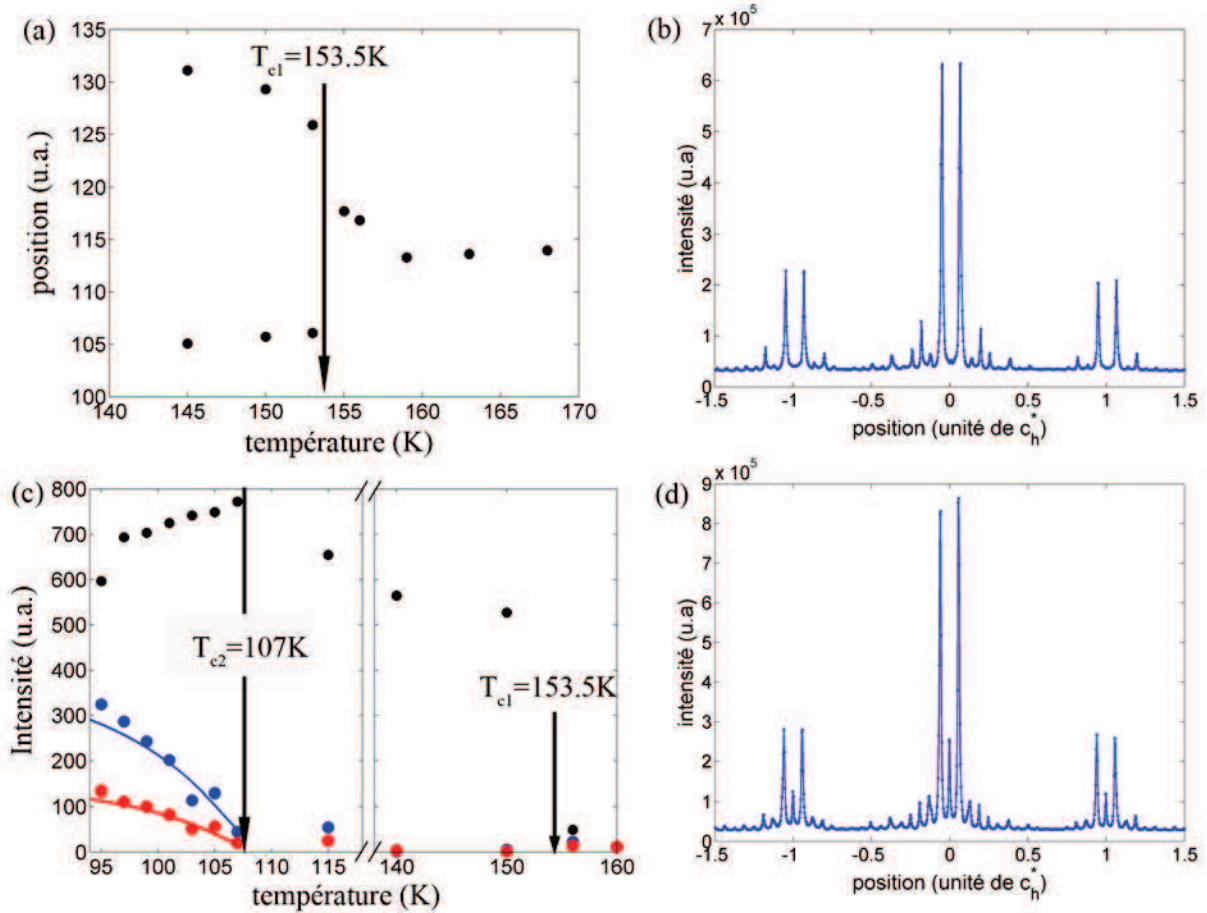


FIG III-16: (a) Evolution de la position de la ligne de structure  $h=2, k=2$  dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ . L'éclatement de cette ligne de structure marque  $T_{c1}=154\text{K}$ . (c) Evolution de l'intensité des satellites de surstructure  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$  (en noir) et  $(2\ 3\ 0\ 0\ 2)$  (en rouge), et du pic de Bragg commun aux deux-sous-réseaux  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$  (en bleu). (b) et (d) Profils suivant la ligne parallèle à  $\mathbf{c}_h^*$  et en côte 2 suivant  $\mathbf{a}_o^*$  et 3 suivant  $\mathbf{b}_o^*$  dans les phases II ( $T=150\text{K}$ , (d)) et III ( $T=100\text{K}$ , (c)) du n-octadécane/urée. Ces profils sont extraits de mesures très haute résolution sur la ligne de lumière 14-BMC (APS), à une distance échantillon-détecteur de 300mm.

Nous allons maintenant nous focaliser sur les phénomènes prétransitionnels associés à l'apparition de la phase ferroélastique. Les figures III-17a et b présentent les images de diffraction mesurées juste au dessus de la transition de phase ferroélastique. Un point important ici est la présence d'intensité en position  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$  (en notation de basse symétrie), et ce à  $T_{c1}+2\text{K}$ . Nous rappelons que cette position ne correspond pas à une position critique associée à la phase II, cette phase étant caractérisée par un centrage impliquant  $h+k$  pair comme règle de présence. Afin d'étudier en détail l'évolution de cette intensité autour de  $T_{c1}$ , des mesures très haute résolution, très haut flux ont été réalisées sur la ligne de lumière 14-BMC du synchrotron APS.

*n*-octadécane/urée ( $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

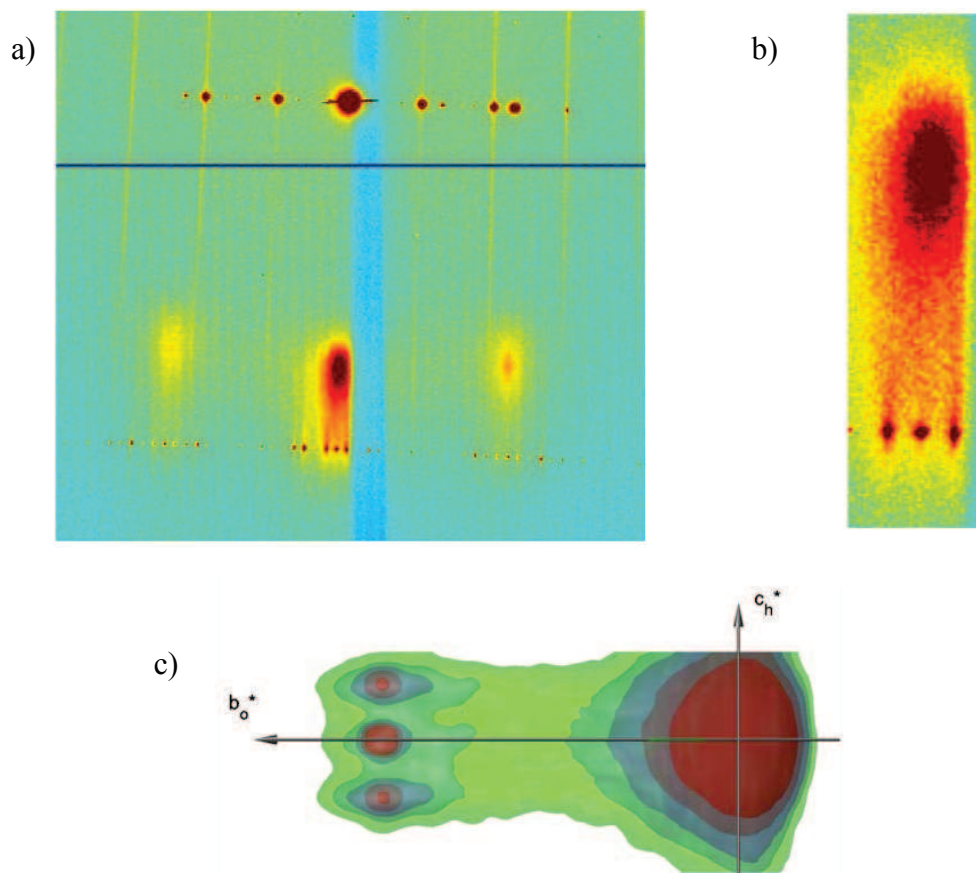


FIG III-17 : (a) et (b) Images de diffusion de rayons X du *n*-octadécane/urée mesuré sur la ligne de lumière 14-BMC (APS). (c) Isosurfaces de diffusion diffuse mesurée à  $T_{c1}+5\text{K}$  sur la ligne de lumière 14-BMC (APS), vue suivant la direction  $\mathbf{a}_0^*$ .

La figure III-17c montre les isosurfaces de la diffusion diffuse reconstruites autour de la ligne de surstructure  $h=2, k=3$  en notation de basse symétrie. Comme attendu, on observe des maxima de diffusion diffuse en position critique  $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}_0^* \pm \delta \mathbf{c}_h^*$ . Néanmoins, il apparaît également très nettement un maximum de diffusion diffuse critique en position 0 suivant  $\mathbf{c}^*$ . La figure III-18 présente l'évolution en température des profils suivant la ligne de surstructure. A 168K ( $T_{c1}+14\text{K}$ ), la diffusion diffuse critique est absente. A  $T_{c1}+11\text{K}$ , 3 maxima de diffusion diffuse apparaissent, en position  $\pm\delta$  suivant  $\mathbf{c}^*$ , mais aussi en position 0 suivant  $\mathbf{c}^*$ . A  $T_{c1}+5\text{K}$ , la diffusion diffuse en position 0 suivant  $\mathbf{c}^*$  est plus intense et plus fine qu'en position  $\delta$ . A  $T_{c1}+3\text{K}$ , la diffusion diffuse en position  $\pm\delta$  a gagné en intensité, tandis que l'intensité en position 0 a cessé d'augmenter. En dessous de la transition ferroélastique, à  $T_{c1}-5\text{K}$ , les pics en position  $\pm\delta$  sont devenus des pics de Bragg et ont gagné un ordre de grandeur en intensité, tandis que l'intensité en position 0 a diminué d'un facteur 3.

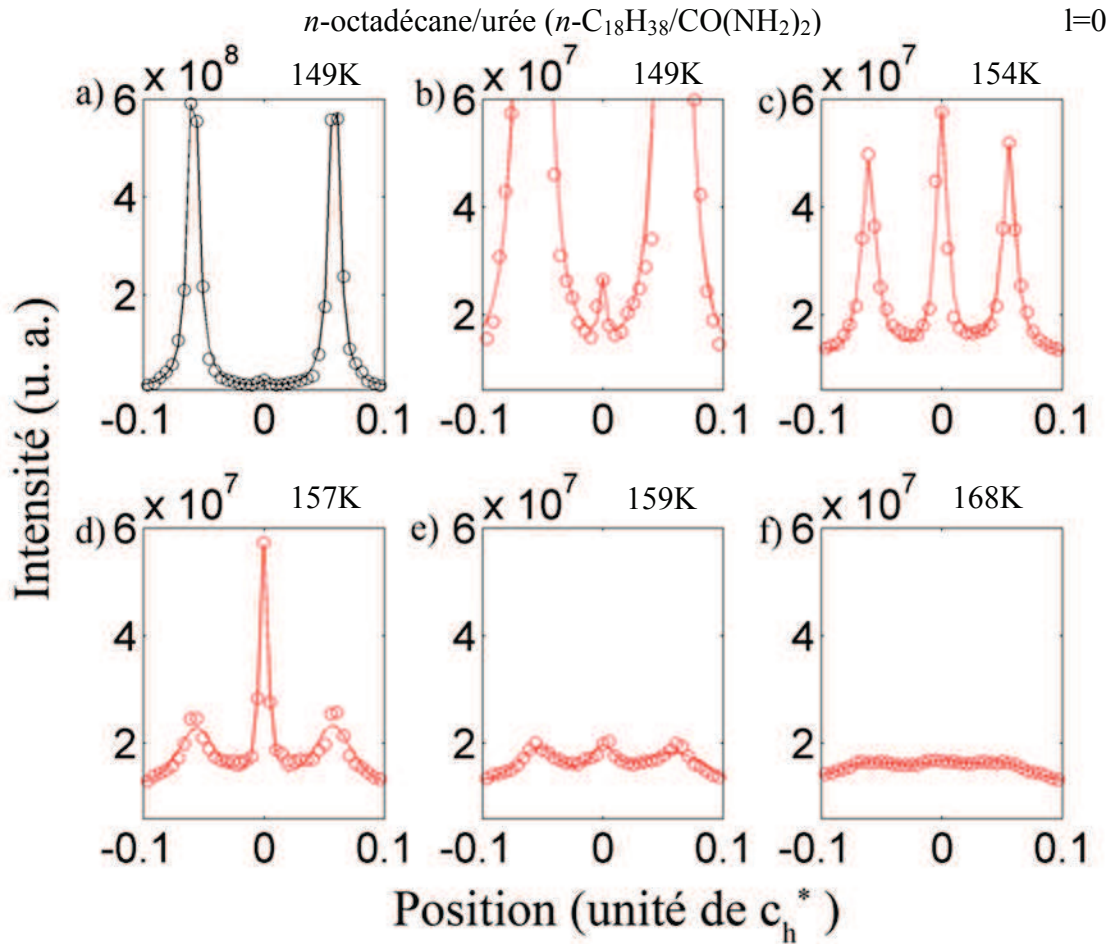


FIG III-18 : Profils suivant la ligne de surstructure  $h=2$ ,  $k=3$  autour de la position  $l=0$  et  $m=0$  mesurés dans les 3 phases ( $T_{c1}=153.5\text{K}$ ,  $T_c=157.5\text{K}$ ). Ces mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière 14-BMC (APS).

A partir des profils présentés figure III-18, nous avons pu extraire les longueurs de corrélation associées en position 0 et en position  $\delta$  suivant  $\mathbf{c}^*$ . L'évolution des longueurs de corrélation extraites de ces profils est présentée sur la figure III-19. La limite de résolution des affinements est estimée à 2000 Angstrom (1,5 fois la longueur correspondant à la largeur d'un pic de Bragg). Cette courbe montre par ailleurs que les longueurs de corrélation apparaissent très grandes suivant  $\mathbf{c}^*$ , en position zéro comme en position  $\delta$ . Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre IV. Les profils de diffusion diffuse et les longueurs de corrélation associées ont également été extraits suivant la direction cristallographique  $\mathbf{b}_o^*$  (en position 0 et  $\delta$  suivant  $\mathbf{c}^*$ ). Ces profils sont montrés figure III-20. A nouveau cette évolution apparait complexe. A  $T_{c1}+5\text{K}$ , les largeurs des profils sont les mêmes en position 0 et  $\delta$ . A  $T_{c1}+3\text{K}$ , les largeurs des profils ont très peu varié en position  $\delta$ , tandis qu'elles ont atteint la largeur d'un pic de Bragg en position 0. A  $T_{c1}-1\text{K}$ , la largeur en zéro a cessé de diminuer, tandis que la largeur en  $\delta$  a atteint la largeur d'un pic de Bragg. La même évolution est observée autour de la position urée suivant  $\mathbf{c}^*$  (cf figure III-21). L'évolution en intensité de l'intensité en position  $\mathbf{q}_s$  et  $3\mathbf{q}_s$  d'une part, et en position 0 d'autre part est montrée figure III-22.



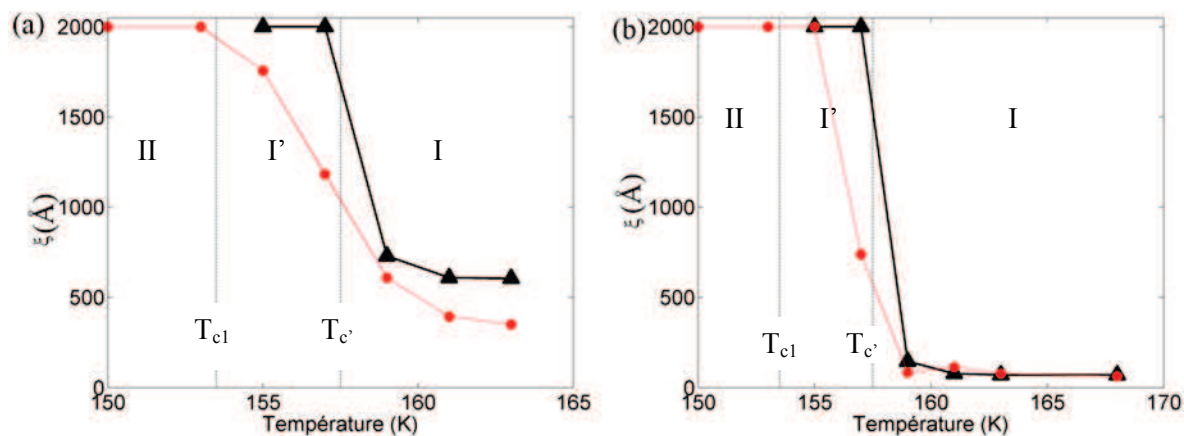


FIG. III-19: (a) Evolution des longueurs de corrélation extraites des profils de diffusion autour de la position  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$  (en noir) et  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$  (en rouge), suivant la direction  $\mathbf{c}^*$ . (b) Evolution des longueurs de corrélation extraites des profils de diffusion autour de la position  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$  (en noir) et  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$  (en rouge), suivant la direction  $\mathbf{b}_o^*$ .

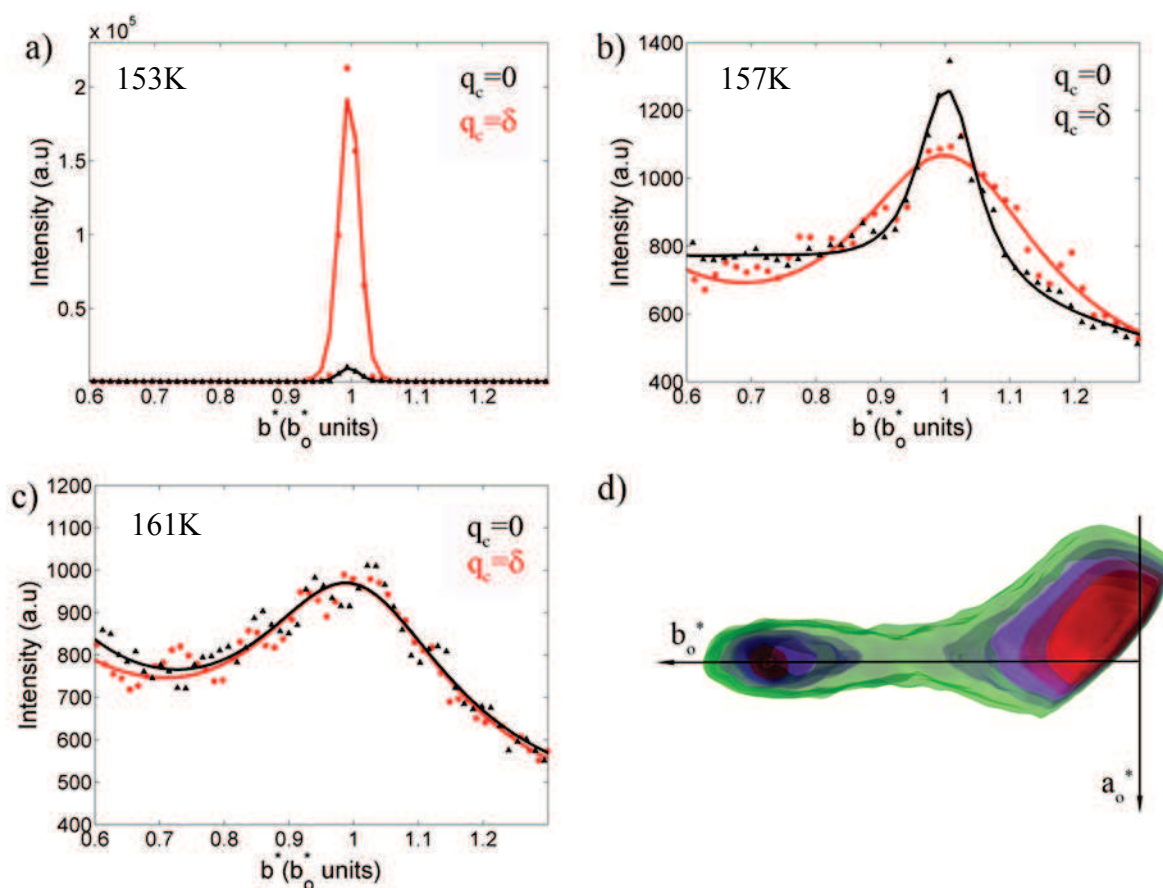


FIG III-20: (a), (b) et (c) Profils suivant la direction  $\mathbf{b}^*$  mesurés dans les trois phases du  $n$ -octadécane/urée. En noir en position 0 suivant  $\mathbf{c}^*$ , en rouge en position  $\delta$  suivant  $\mathbf{c}^*$ . (d) Isosurfaces de diffusion diffuse autour des positions critiques vue suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  à  $T=159\text{K}$ .

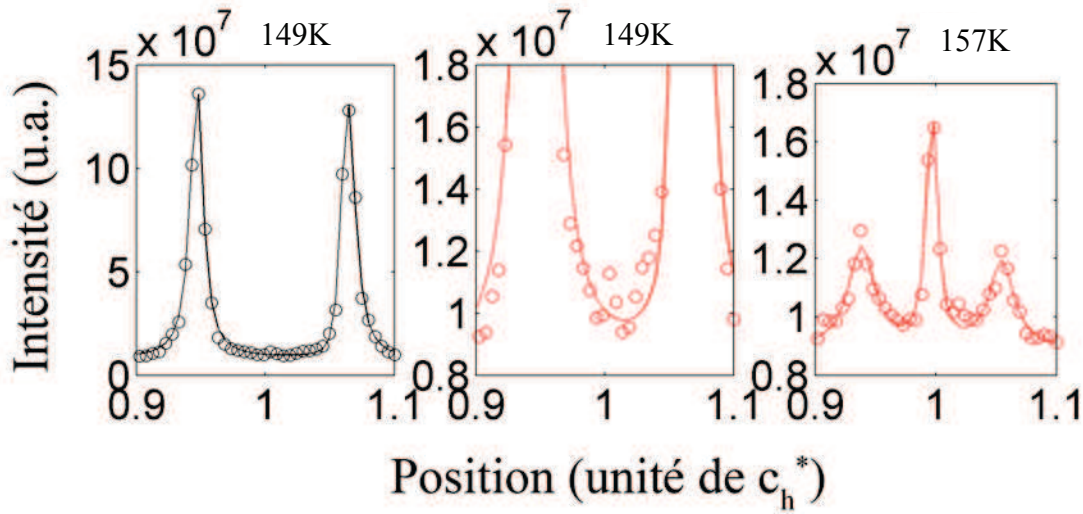


FIG. III-21: Profils suivant la ligne de surstructure  $h=2, k=3$  autour de la position  $l=1$  and  $m=0$  à  $T_{c1}-4.5K$  ((a) et (b)) et  $T_{c1}+2.5K$  (c).

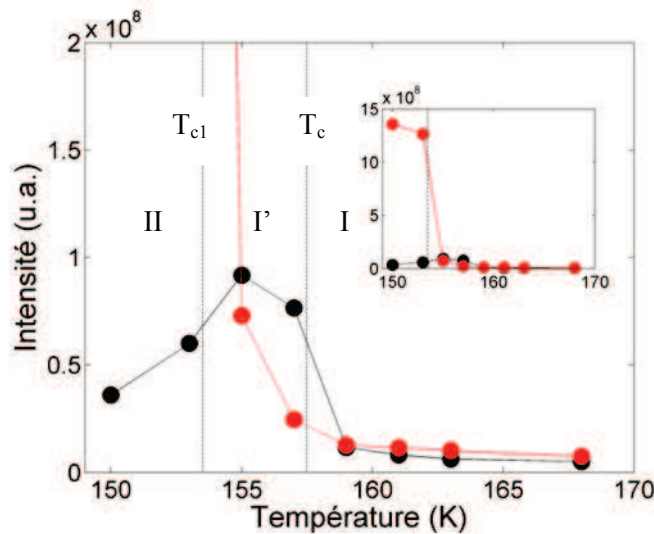


FIG III-22: Evolution de l'intensité aux positions (2 3 0 0) (en noir) et (2 3 0 1) (en rouge).

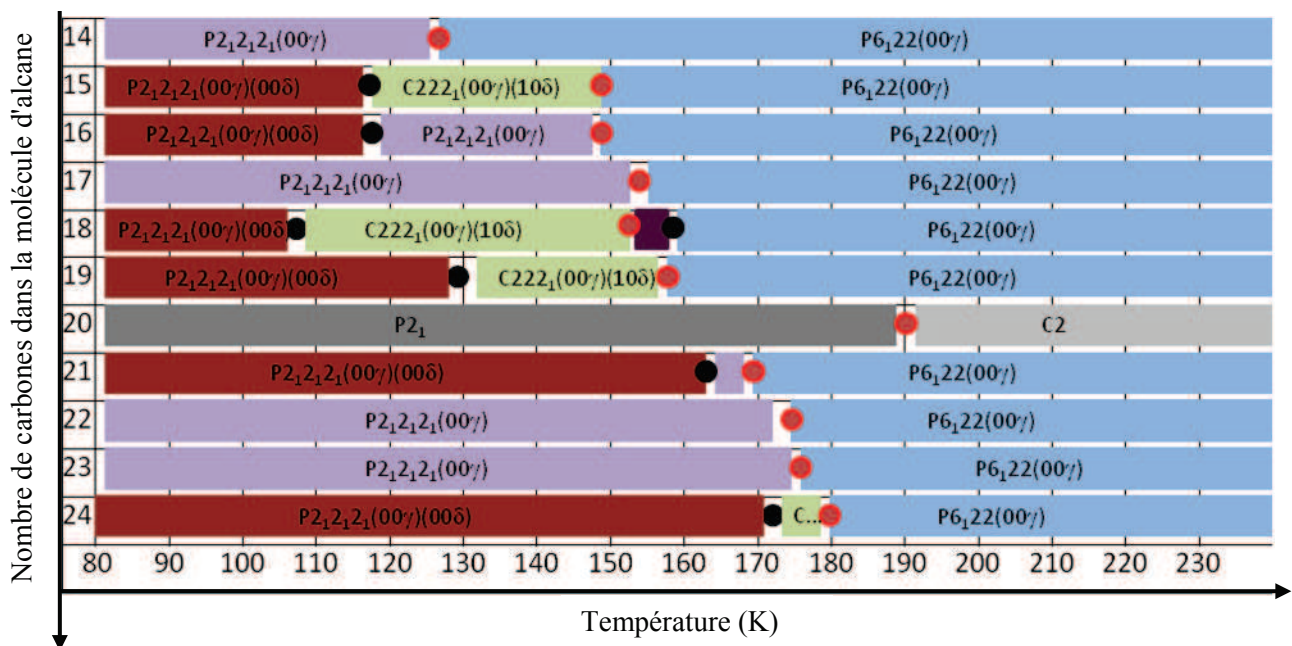
Les résultats concernant l'évolution des longueurs de corrélation dans les directions  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  d'une part, et des intensités des différents pics de surstructure d'autre part nous font conclure à l'existence d'une phase intermédiaire s'étendant sur seulement quelques kelvin. Des acquisitions complètes de l'intensité diffractée manquent pour déterminer le groupe d'espace de cette phase intermédiaire. Cette phase existe au-dessus de la température de transition ferroélastique, que nous continuons par cohérence d'appeler  $T_{c1}$ , pour ce composé,  $T_{c1}=153,5K$ . Nous appellerons  $T'_c$  la température de transition vers cette phase intermédiaire unique dans ces composé,  $T'_c=157,5K$ . Cette phase présente une symétrie de type

orthorhombique avec l'apparition des raies en position  $h+k$  impair en notation orthorhombique. Toutefois, puisque le cisaillement ferroélastique n'a pas eu lieu, cette phase possède une métrique hexagonale dans la limite de la résolution de nos mesures. Cette phase apparaît donc primitive. Un point important ici est l'apparition de diffusion diffuse prétransitionnelle simultanément en deux vecteurs critiques. Le premier condensant à la température de transition  $T_c'$  et le second à la température de transition ferroélastique  $T_{c1}$ . De tels phénomènes prétransitionnels complexes ont été rapportés dans la littérature, notamment pour la transition de phase du C60 (Ravy 1996) la diffusion diffuse prétransitionnelle apparaît simultanément en plusieurs points de la zone de Brillouin mais ne condense qu'en un seul point à la première transition.

Orthorhombique, rang 5	Orthorhombique, rang 5	Orthorhombique, rang 4 (sans cisaillement apparent)	Hexagonal, rang 4
$P2_12_12_1(00\gamma)(00\delta)$	$C222_1(00\gamma)(10\delta)$	Primitive	$P6_122(00\gamma)$

## D. Conclusion et perspectives

La diffraction très haute résolution appliquée à l'étude des composés d'inclusion d'alcane/urée se révèle extrêmement fructueuse. Elle nous a permis ainsi, sans équivoque de déterminer les groupes de superespace pour les différentes phases. Les séquences de phase se décrivent en terme de relation groupe/sous-groupe dans ces superespaces soit en conservant la dimensionnalité du superespace soit en l'augmentant d'une unité.



L'hypothèse de transitions de phases sans augmentation de la dimensionnalité avait été naturellement envisagée dans la littérature. Ces séquences de phase sont même totalement décrites en considérant toutes les solutions possibles en cas de relation groupe/sous-groupe (*vanSmaalen 1996*). Nous avons résumé dans le tableau les séquences de phases, avec leurs températures de transition pour les molécules invitées  $C_nH_{2n+2}$ , avec  $n$  variant de 15 à 24. L'observation de ce tableau nous amène aux conclusions suivantes :

- Même en excluant le *n*-eicosane/urée qui présente une température de transition anormalement élevée et commensurable, la température de transition de la phase ferroélastique croît de façon relativement monotone avec la longueur de la molécule invitée. Toutefois, dans la limite de la précision de ces résultats, aucune loi ne semble s'imposer. Il semble en effet apparaître quelques paliers et en tout cas, aucune règle sur la parité de  $n$ , comme c'est le cas dans les phases rotatoires des alcanes purs, ne s'applique. Ce résultat n'est cependant pas tout à fait surprenant, car la transition de phase implique un nouvel objet où hôte et invité constituent un tout. La meilleure preuve en est que les séquences de phase peuvent être tout à fait différentes pour des composés voisins dans ce tableau. Le *n*-eicosane/urée qui comme nous allons le voir est commensurable dans un rapport 2/5 en est bel exemple.

- Lorsque les séquences de phase n'impliquent pas de changement de la dimension du superspace (à nouveau excluant le cas trivial du *n*-eicosane/urée qui reste périodique de rang 3), nous avons ici toujours la séquence de phase suivante :

orthorhombique, rang 4	T <sub>c</sub> ferroélastique	Hexagonale, rang 4
P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (00γ)		P6 <sub>1</sub> 22(00γ)

Cette séquence de phase groupe/sous-groupe est une simple extrapolation dans la dimension 4 de la transition classique à 3 dimensions, de P6<sub>1</sub>22 vers P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> caractérisée par l'apparition de domaines macroscopiques dans la phase de basse symétrie. Le nombre de ces domaines reliés par symétrie devrait être 3, il est en fait de 6 équiprobables en intensité mais 12 voire 24 avec des pertes d'intensité d'un ordre de grandeur chaque fois (*Weber 1997, LeLann 2001*).

- Les transitions de phase qui concernent l'apparition d'un groupe de superspace centré C se font systématiquement par augmentation de la dimension du superspace.

orthorhombique, rang 5	T <sub>c2</sub>	orthorhombique, rang 5	T <sub>c</sub> ferroélastique	Hexagonale, rang 4
P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (00γ)(00δ)		C2 <sub>1</sub> 22(00γ)(10δ)		P6 <sub>1</sub> 22(00γ)

### Où sont les atomes ?

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas cherché à résoudre des structures dans les phases de dimension supérieure à 3. Néanmoins, évidemment, le challenge suivant est de déterminer ces solutions structurales pour pouvoir ainsi modéliser les différentes interactions mises en jeu et pouvoir déterminer les propriétés physiques, en particulier les phonons et les

différentes excitations (4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> mode de Goldstone par exemple) de ces phases. Différents projets découlant de cette thèse sont en préparation dans ce sens :

1) La très haute résolution spatiale offerte par les diffractomètres installés sur les sources synchrotron et l'extrême qualité de nos monocristaux qui présentent une mosaïcité exceptionnelle comme nous le verrons dans le chapitre V permet d'envisager des mesures dans les phases de basse symétrie même en présence des multiples domaines.

Ces premières acquisitions sont en cours en collaboration avec M. D. Hollingsworth aux États-Unis et A. Bosak à l'ESRF. L'analyse de ces données est d'ores et déjà en préparation dans le cadre d'une collaboration effective avec L. Palatinus de Prague, spécialiste de l'utilisation de l'algorithme *superflip* adapté (*Palatinus2013*). Cette approche est similaire à celle appliquée par O. Perez à Caen dans des composés inorganiques. Dans le cadre d'une ANR commune, impliquant aussi M. de Boissieu au titre des quasicristaux, la priorité est désormais de résoudre de telles structures.

2) Il existe deux solutions expérimentales différentes pour s'affranchir des domaines, qui constituent malgré tout une vraie difficulté :

- Il a été montré précédemment que le *n*-nonadécane/urée présente une transition de phase avec augmentation de la dimension du superspace  $P6_122(00\gamma)$ , rang 4 vers  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$  mais sans cisaillement mesurable sous pression hydrostatique de 0,4GPa. D'ores et déjà des études par diffraction de neutrons sous pression à gaz d'Hélium sont programmées (diffractomètre D10 ou D23, ILL). Ces études pourraient aussi être effectuées par diffraction de rayonnement synchrotron dans cette même phase à l'ESRF. La pression est dans ce cas obtenue par dans une cellule diamant avec de l'huile pour s'assurer d'un caractère le plus hydrostatique possible.

- Le résultat le plus étonnant en ce qui concerne la phase  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$  est qu'elle est ferroélastique pour la structure moyenne alors que bien évidemment elle est en bord de zone dans le superspace (le doublement de maille concernant uniquement la variable interne du superspace). Le fait que la structure moyenne présente un changement de type centre de zone autorise a priori à privilégier un des trois domaines par l'application d'une pression uniaxiale sur une arête. Une première étude en ce sens est en cours avec des premiers résultats sur le *n*-eicosane/urée dans le cadre d'une collaboration avec M. D. Hollingsworth.

# Chapitre IV

## **Phénomènes prétransitionnels dans le *n*-nonadécane/urée, aspects statiques et dynamiques**





Dans le chapitre précédent, nous avons analysé la brisure de symétrie associée à une transition de phase avec augmentation de la dimension spatiale du groupe de superespace. Parmi ces transitions de phase, la plus originale est celle qui induit un doublement uniquement pour la variable interne du superespace :  $P6_122(00\gamma)$  vers  $C2_122(00\gamma)(10\delta)$ . Une telle observation est la généralisation aux cristaux aperiodiques par construction d'un résultat bien connu dans la famille des cristaux periodiques : l'apparition d'une phase incommensurable modulée. Pour une telle transition de phase, une modulation supplémentaire apparaît sans affecter la structure moyenne du réseau. Dans l'espace réciproque, cela se traduit par l'apparition de vecteurs d'onde critiques  $\mathbf{q}_s$  en positions irrationnelles dans la zone de Brillouin moyenne. Il existe dans la littérature de nombreux exemples dont la dimension de la phase incommensurable est  $3+1$  (*Blinic 1986*). Cette augmentation de dimension peut de façon générale conduire à des phases de rang  $3+n$  (*van Smaalen 1991*) et dans ce cas  $n$  vecteurs critiques indépendants caractérisent la phase incommensurable. Comme vu dans l'introduction, le paramètre d'ordre d'une phase incommensurable modulée est un nombre complexe de dimension  $2n$ ,  $\eta = Ae^{i\phi}$ ,  $\eta$  et  $\phi$  étant respectivement l'amplitude et la phase de chaque modulation brisant la symétrie. La transition de phase se décrit en termes de relation groupe/sous-groupe. Cette description suppose implicitement que la phase de haute symétrie de rang 3 est décrite dans une dimension de rang  $3+n$ , ajoutant  $n$  dimensions qui ne contiennent aucune information structurale. Compte-tenu de cette relation groupe/sous-groupe et du fait remarquable que les transitions de phase incommensurables modulées sont généralement parfaitement continues, il est possible d'écrire un développement de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre, permettant ainsi de prédire les fluctuations critiques, tant dans la phase de haute symétrie que celles créées dans la phase incommensurable ( $n$  branches de phasons). L'objectif de ce chapitre de thèse est de caractériser les fluctuations statiques et dynamiques du paramètre d'ordre associées à une transition de phase équivalente partant d'une phase de haute symétrie déjà aperiodique, ici de rang 4.

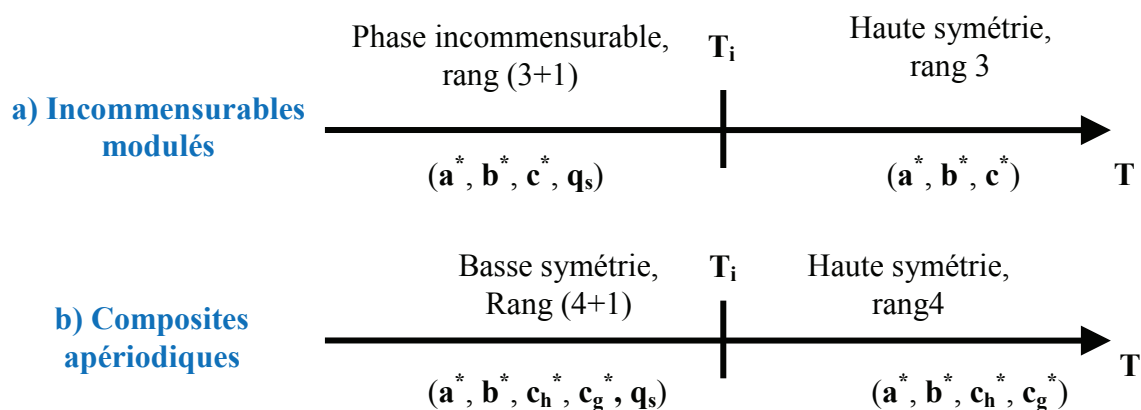


FIG. IV-1 : Illustration de l'apparition d'une phase générant une augmentation de la dimension du superespace sans affecter la structure moyenne. (a) pour un cristal incommensurable modulé : passage de rang 3 à rang 4. (b) pour un composite aperiodique : passage de rang 4 à rang 5.



L'ensemble de ce chapitre concernera le *n*-nonadécane/urée, combinant des études par diffusion neutronique, diffraction très haute résolution et diffusion inélastique de rayons X. Comme le *n*-tétracosane/urée, présenté dans le chapitre précédent, le *n*-nonadécane/urée présente une transition de phase en température de  $P6_122(00\gamma)$  (phase I) vers  $C2_122(00\gamma)(10\delta)$  (phase II) avec  $\gamma=0.418$  et  $\delta=0.09$  (figure IV-2a) (Toudic 2011). Un cristal totalement deutéré a été utilisé pour l'étude par diffusion de neutrons afin de réduire la diffusion incohérente, tandis que les expériences par rayonnement X ont été effectuées sur des cristaux totalement hydrogénés. Les deux cristaux présentent la même séquence de phase en température avec cependant un effet isotopique sur la température de transition ferroélastique : pour  $C_{19}H_{40}/CO(NH_2)_2$ ,  $T_{c1}=158.5K$  vers la phase II et  $T_{c2}=138K$  vers la phase III, tandis que pour  $C_{19}D_{40}/CO(ND_2)_2$ ,  $T_{c1}=150K$  vers la phase II et  $T_{c2}=130K$  vers la phase III. Les phénomènes critiques conduisant de la phase II vers la phase III, c'est-à-dire associés à la perte du centrage ne sont pas discutés dans ce chapitre car ne révélant pas de signature diffuse forte. Les figures IV-2b et IV-2c illustrent de façon schématique notre analyse des résultats structuraux concernant la phase II du *n*-nonadécane/urée. Cette phase est interprétée par l'apparition d'une modulation de période d'environ  $120\text{\AA}$  selon la direction des canaux, cette modulation étant en antiphase d'un canal à l'autre (illustrée par les deux couleurs rouge et verte sur les figures). Il apparaît sur la figure IV-2b qu'ignorée cette modulation supplémentaire, c'est-à-dire la différence entre les deux couleurs, la maille projetée est centrée et il n'y a pas de raies de surstructure dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ , comme le montre clairement la figure IV-2a. L'ensemble des études concernant les phénomènes critiques ont été réalisées autour de ce vecteur  $\mathbf{q}_s$ ,  $(23001)_o$  défini dans la figure IV-2a autour du plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ , c'est-à-dire pour  $l=0$  et  $m=0$ , mais aussi en considérant de fortes composantes suivant  $\mathbf{c}^*$ , en l'occurrence  $l=3$  et  $m=0$ .

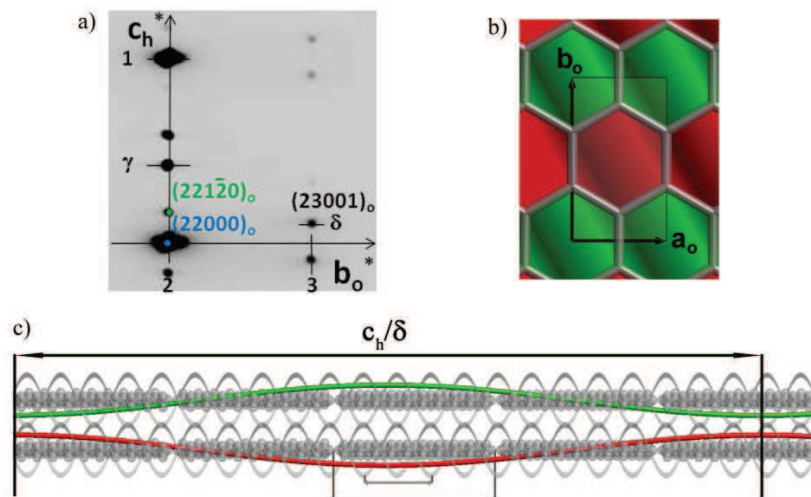


FIG. IV-2: phase de basse symétrie du *n*-nonadécane/urée. (a) plan  $(2kl)$  reconstruit à partir de mesures de diffusion de rayons X haute résolution (ID29, ESRF) à  $T_{c1}=4K$ . (b) représentation schématique du composite dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  : les zones vertes et rouge représentent les modulations en antiphase représenté sur la figure (c) et (c) représentation schématique du composite le long de la

direction des canaux. La modulation supplémentaire de période  $c_h/\delta$  est déphasée de  $\pi$  d'un canal au canal voisin.

## A. Phénomènes prétransitionnels associés à l'augmentation de la dimensionnalité : aspects statiques en $q_s$ .

L'étude des fluctuations critiques associées à cette transition de 4D vers 5D a été effectuée au travers de l'analyse de la diffusion diffuse prétransitionnelle mesurée par diffusion de rayonnement X synchrotron. Des mesures préliminaires ont été effectuées sur la plateforme Mar345 mais l'analyse quantitative de cette diffusion diffuse a nécessité des mesures à très haut flux, très haute résolution, effectuées sur la ligne de lumière ID29 à l'ESRF de Grenoble. La longueur d'onde était de  $0,7 \text{ \AA}$  et la distance échantillon détecteur de  $250\text{mm}$ . La résolution angulaire était de  $0,1^\circ$  pour une oscillation totale du monocristal de  $360^\circ$ , avec un temps de pose de  $0,1 \text{ s}$  (soit une fréquence de lecture de  $10\text{Hz}$ , les mesures étant effectuées en mode « sans obturateur »). La matrice d'orientation du cristal a été déterminée à l'aide du logiciel XDS (Kabsch2010) et affinée pour chaque température. Nous avons reconstruit des plans réciproques parallèles au plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  à l'aide du logiciel Xcavate (Estermann1998). Tous les plans compris entre  $-c_h^*$  et  $+c_h^*$  ont été reconstruits, avec un pas de  $0,005c_h^*$ . Les volumes de diffusion diffuse ont ensuite été reconstitués et moyennés suivant la symétrie de Laue pour les études tridimensionnelles.

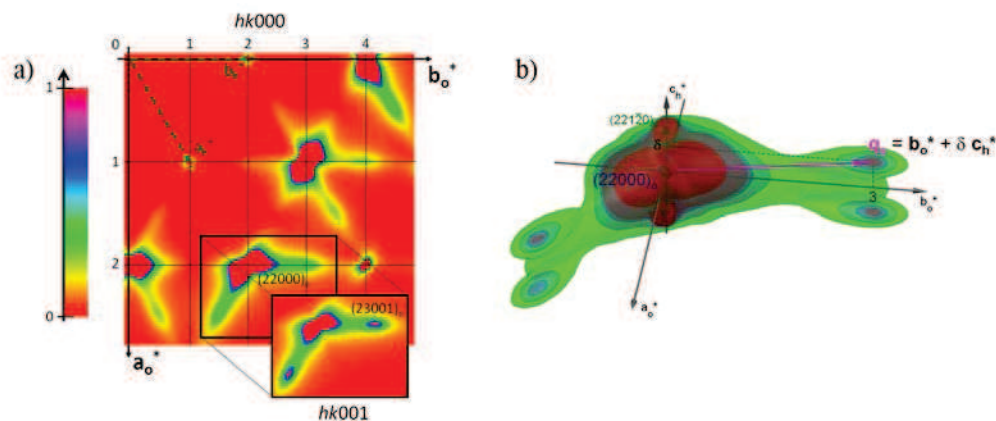


FIG. IV-3: Diffusion diffuse à  $T_c+4\text{K}$  dans le  $n$ -nonadécane/urée. (a) plans reconstruits (hk000) et (hk001) en notation de basse symétrie. (b) image 3D reconstruite de la diffusion diffuse autour du pic de Bragg fort (2 2 0 0). On voit que la diffusion diffuse n'est pas maximale dans le plan (hk000).

La figure IV-3 montre les plans (hk000) et (hk001), en notation de basse symétrie, reconstruits à partir de ces mesures. Il y apparaît une signature de diffusion diffuse assez complexe autour du point critique (23001). Il s'agit en fait de la superposition de deux types de diffusions diffuses d'origine différente. La première, centrée sur le pic de Bragg intense (2 2 0 0) a son maximum dans le plan (hk000). Nous avons effectué des calculs de la contribution des phonons acoustiques longitudinaux et transverses à la diffraction X (Thermal

Diffuse Scattering). Ce calcul est effectué à partir des vitesses du son mesurées par diffusion Brillouin par J. Olliver (*Ollivier 1997*) dans le composé totalement hydrogéné de *n*-nonadécane/urée à température ambiante (figure IV-4). Les intensités du TDS au pied de chaque pic de Bragg sont normalisées par les intensités de ces pics de Bragg, valeurs elles-mêmes extraites des mesures de diffraction sur ce composé. La figure IV-5 présente le résultat obtenu. Sur cette figure, il apparaît clairement que le TDS est très anisotrope, maximum dans les plans orthogonaux aux vecteurs radiaux. La très grande majorité de la contribution diffuse au pied des pics de Bragg provient donc des phonons acoustiques transverses de pente bien plus faible que les phonons longitudinaux (figure IV-4).

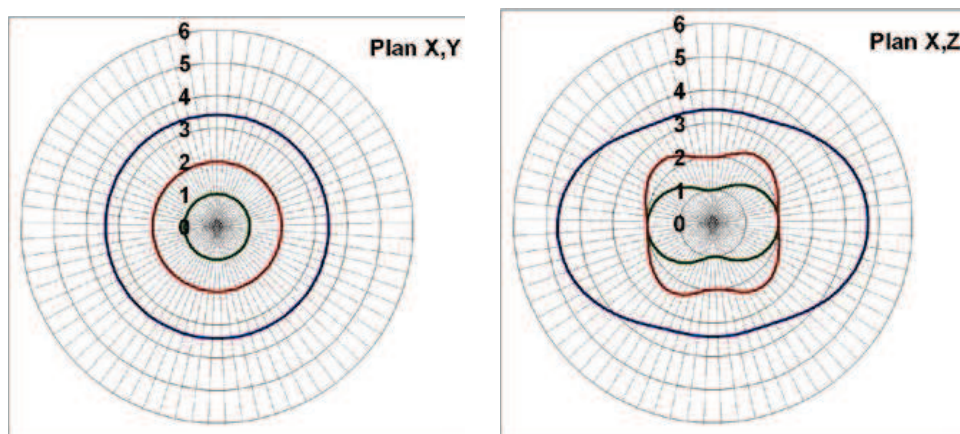


FIG IV-4: Vitesses du son dans les plans de haute symétrie (a) plan  $(hk0)$  et (b) plan  $(h0l)$  mesurée par diffusion Brillouin sur le *n*-nonadécane/urée totalement hydrogéné (*Ollivier 1997*). En bleu la vitesse longitudinale, en vert et en rouge les vitesses transverses.

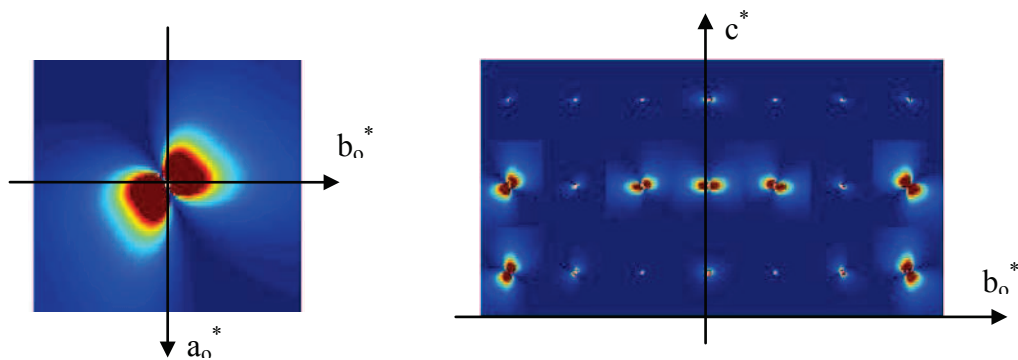


FIG IV-5 : Calcul de la diffusion diffuse provenant des phonons acoustiques (Thermal Diffuse Scattering), normalisée à l'intensité des pics de Bragg, dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$  et dans le plan  $(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ .

La deuxième contribution à l'intensité diffuse est la diffusion diffuse prétransitionnelle, qui est bien centrée sur le point critique. On voit clairement que cette dernière est maximale dans

le plan (hk001), ce qui correspond bien à la brisure de symétrie conservant le centrage qui est attendue à  $T_c$ . Le volume correspondant de diffusion diffuse reconstruit autour du même point critique (figure IV-3) fait apparaître l'ellipsoïde de diffusion diffuse prétransitionnelle, centrée sur  $\mathbf{q}_s$ .

D'après la théorie d'Orstein-Zernicke (ref), cette ellipsoïde prend la forme :

$$S(q, T) \propto \frac{k_B T}{1 + \xi_a^2 q_a^2 + \xi_b^2 q_b^2 + \xi_c^2 q_c^2}$$

où  $\xi_a$ ,  $\xi_b$ ,  $\xi_c$  sont les longueurs de corrélation suivant les trois directions propres.

En affinant l'intensité diffusée dans le volume centré sur le point critique, nous avons pu identifier les axes propres de l'ellipsoïde 3D, qui sont les axes cristallographiques  $\mathbf{a}_o^*$ ,  $\mathbf{b}_o^*$  et  $\mathbf{c}^*$ . Des profils suivant ces trois directions sont montrés sur la figure IV-6. On observe que ces profils de diffusion diffuse apparaissent extrêmement fins suivant la direction  $\mathbf{c}^*$ , alors qu'ils sont plus larges suivant  $\mathbf{a}_o^*$  et  $\mathbf{b}_o^*$ . L'évolution de l'intensité, quant à elle, suit la loi de Landau en  $(T - T_c)^{-\beta}$ , avec  $\beta=0.4$ . Les longueurs de corrélations ont été extraites de ces profils par un affinement par des fonctions lorentziennes convoluées par la fonction de résolution. Cette fonction de résolution a été déterminée par l'affinement du pic de Bragg satellite apparaissant à la même position dans la phase ordonnée. Cette fonction est trouvée gaussienne suivant les trois directions, de largeur à mi-hauteur respectivement  $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ,  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  et  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . En plus du pic centré sur  $\mathbf{q}_s$ , nous avons considéré dans la procédure d'affinement une contribution supplémentaire, pour décrire le maximum de diffusion diffuse centré dans le plan (hk0).

L'évolution des longueurs de corrélation suivant les trois directions  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  ainsi extraites est présentée figure IV-7. L'observation essentiellement ici est la présence de longueurs de corrélation anormalement élevées suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ , et ce bien au-delà de la température de transition. Ces longueurs varient entre 500 Angström à  $T_c+14,5\text{K}$  et 1500 Angström à  $T_c+1,5\text{K}$  suivant  $\mathbf{c}^*$ . Dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ , on observe en revanche un comportement plus normal, avec des longueurs variant de 80 à 250 Angström au-dessus de  $T_c$ . Suivant les 3 directions, l'évolution des longueurs de corrélation suit par ailleurs une loi de puissance  $(T - T_c)^\beta$  avec  $\beta=0,4$ . Une étude équivalente a été effectuée sur spectromètre 3 axes à neutrons froids sur le composé entièrement deutéré de *n*-nonadécane/urée. Ce composé présente la même transition de 4D vers 5D mais avec un effet isotopique sur la température de transition. Les résultats obtenus corroborent les résultats sur le composé hydrogéné, les longueurs de corrélations suivant  $\mathbf{c}^*$  étant supérieur à la limite de résolution des neutrons froids (de l'ordre de 350 Angström), à toute température (Mariette 2013).

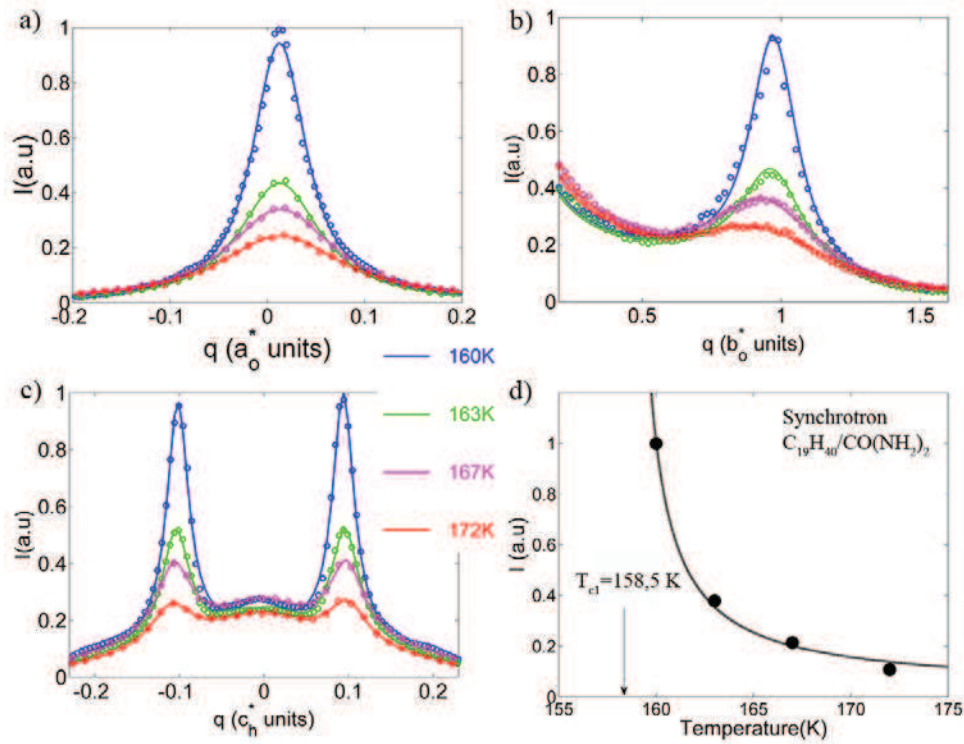


FIG IV-6: Evolution en température des profils de diffusion diffuse critique suivant les directions  $\mathbf{a}_o^*$ ,  $\mathbf{b}_o^*$  et  $\mathbf{c}^*$ . (d) évolution en température de l'intensité de cette diffusion diffuse critique, mesuré suivant  $\mathbf{c}^*$ .

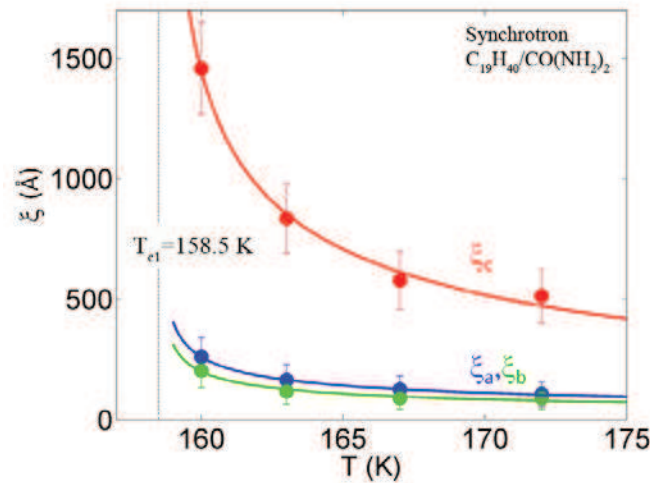


FIG IV-7: Evolution en température des longueurs de corrélations suivant les directions  $\mathbf{a}_o^*$  (a),  $\mathbf{b}_o^*$  (b) et  $\mathbf{c}^*$  (c) extraites de mesures de diffusion de rayons X sur la ligne de lumière ID29 (ESRF) pour le *n*-nonadécane/urée.

Afin de comparer les phénomènes critiques associés à la transition 4D vers 5D du *n*-nonadécane/urée avec le cas d'une transition 4D/4D, nous avons étudié en suivant la même



procédure les phénomènes prétransitionnels associés à la transition ferroélastique dans le *n*-dodécane/urée. Cette transition est présentée en détail dans le chapitre VI. Dans le cas du *n*-dodécane/urée ( $\gamma=0,629$ ), la transition ferroélastique a lieu à une température  $T_c=122\text{K}$  et est associée à un doublement de maille concernant le sous réseau d'urée. Même si le sous-réseau d'alcane adopte une structure différente de l'urée (structure monoclinique, cf chapitre V), cette transition n'est pas associée à l'augmentation de la dimension du superspace. Elle est caractérisée entre autre par l'apparition de pic de Bragg en position  $h+k$  impair,  $m=0$  dans la notation de basse symétrie. Pour le *n*-dodécane/urée, les mesures ont été effectuées sur la ligne de lumière 14-BMC à l'APS. Sur cette ligne, le détecteur offre un rapport signal sur bruit moins bon que pour les mesures précédentes (voir chapitre II), mais néanmoins suffisant pour mesurer la diffusion diffuse de façon fiable, avec la même procédure que pour le *n*-nonadécane/urée.

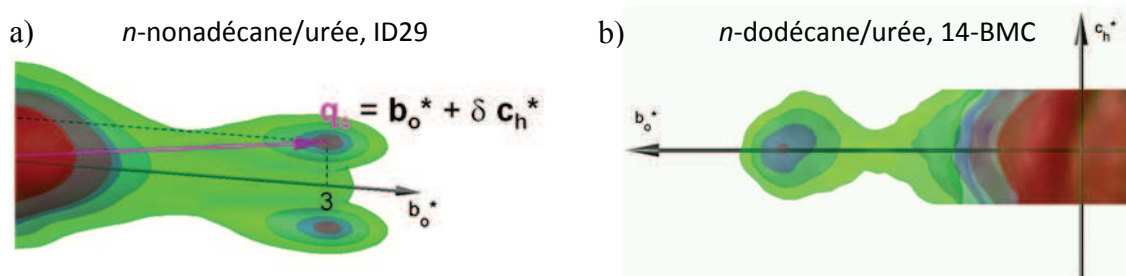


FIG IV-8 : Image de diffusion au dessus de la température de transition ferroélastique, révélant le TDS autour des pics de Bragg et la diffusion diffuse critique a) dans le *n*-nonadécane/urée et b) dans le *n*-dodécane/urée. Ces mesures ont été réalisées respectivement sur les lignes de lumière ID29 (ESRF) à  $T_{c1}+1\text{K}$  et sur la ligne de lumière 14-BMC (APS) à  $T_c+3\text{K}$ .

La figure IV-8 montre le volume de diffusion diffuse reconstruit autour de  $\mathbf{q}_c$  à partir des mesures dans le *n*-dodécane/urée à  $T_c+1\text{K}$ , vu suivant la directions  $\mathbf{a}^*$ . Dans ce cas, le maximum du diffus critique se situe bien dans le plan  $hk0$ . On voit déjà que le diffus ne présente pas cette forme aplatie suivant  $\mathbf{c}^*$  tel qu'observé dans le *n*-nonadécane/urée. L'évolution en température des profils de diffusion diffuse suivant les trois directions cristallographiques est montrée figure IV-9. De ces profils, nous avons extrait les longueurs de corrélation avec la méthode décrite dans le paragraphe ci-dessus. L'évolution des longueurs de corrélation est montrée figure IV-10.

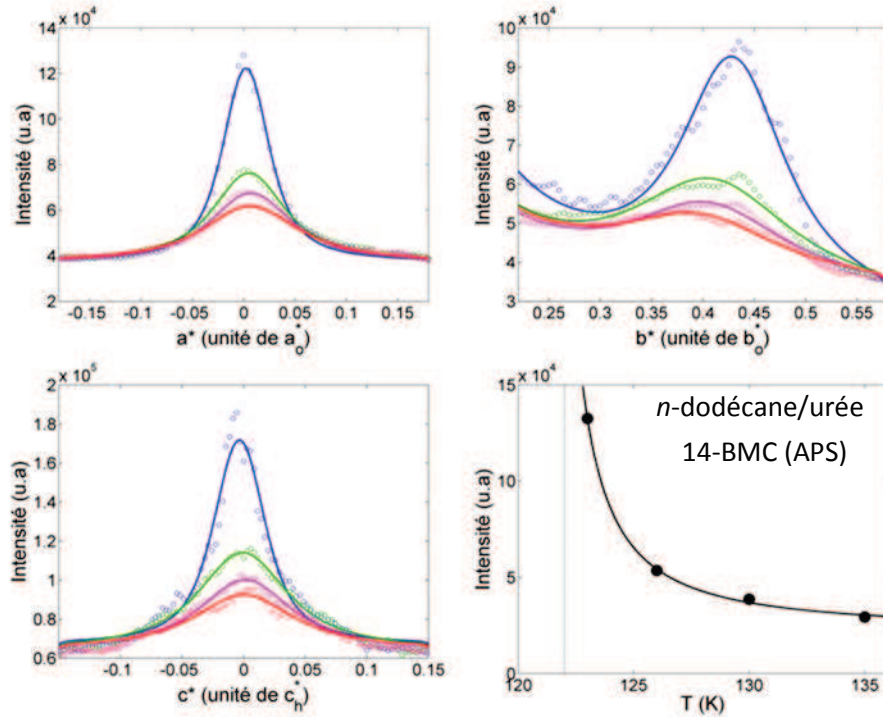


FIG IV-9: Profils de diffusion diffuse mesurée par diffusion de rayons X autour de la position critique suivant les directions  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ , mesurée dans le  $n$ -dodécane/urée. (d) évolution en température de l'intensité du maximum de diffusion diffuse critique au dessus de  $T_c$ .

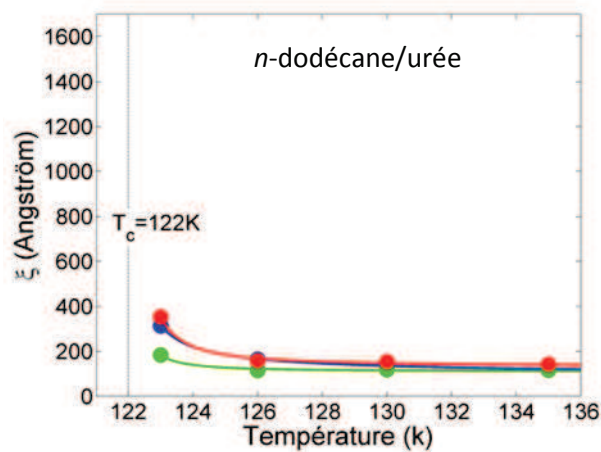


FIG. IV-10 : Evolution en température des longueurs de corrélation suivant les directions  $\mathbf{a}_0^*$  (en bleu),  $\mathbf{b}_0^*$  (en vert) et  $\mathbf{c}^*$  (en rouge) extraites de mesures de diffusion de rayons X sur la ligne de lumière 14-BMC (APS) pour le  $n$ -dodécane/urée.

De cette étude, il apparait une différence fondamentale sur l'ordre de grandeur des fluctuations suivant la direction d'incommensurabilité suivant le type de transition de phase. Ainsi, nous montrons dans le  $n$ -dodécane/urée que lorsque la transition de phase concerne la



structure moyenne, c'est à dire sans ajout de dimension supérieure au superespace cristallographique, les longueurs de corrélations sont du même ordre de grandeur dans les trois directions de l'espace et restent relativement petites dans nos mesures (figure IV-10). Ce résultat appuie l'originalité reportée dans le *n*-nonadécane/urée. Dans ce cas la transition de phase non seulement augmente la dimension du superespace, mais qui plus est ne double que la variable interne de ce superespace. La très grande longueur de corrélation suivant la direction interne du superespace semble bien donc être spécifique à la nature de cette transition (figure IV-7). Cette analyse structurale peut nous amener à attribuer ces corrélations aux fluctuations spécifiques suivant la direction interne du superespace, c'est à dire au mode de phason du composite. Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des études dynamiques par diffusion cohérente de neutrons en ces mêmes points critiques.



## Critical phenomena in higher dimensional spaces: the hexagonal to orthorhombic phase transition in $n$ -nonadécane/urea

C. Mariette<sup>1</sup>, L. Guérin<sup>1</sup>, P. Rabiller<sup>1</sup>, C. Ecolivet<sup>1</sup>, P. Garcia-Ordunia<sup>2</sup>, P. Bourges<sup>3</sup>, A. Bosak<sup>4</sup>, D. de Sanctis<sup>4</sup>, M. D. Hollingsworth<sup>5</sup>, T. Janssen<sup>6</sup> et B. Toudic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de Physique de Rennes, UMR UR1-CNRS 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

<sup>2</sup>Instituto de Sintesis Quimica y Catalisis Homogenea (ISQCH), CSIC - Universidad de Zaragoza, Departamento de Quimica Inorganica, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>3</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France

<sup>5</sup>Department of Chemistry, 213 CBC Building, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-0401, USA

<sup>6</sup>Institute for Theoretical Physics, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands

Lorsque l'on abaisse la température, le composé d'inclusion aperiodique de  $n$ -nonadécane/urée présente une transition de phase groupe/sous-groupe de type hexagonale/orthorhombique à  $T_{c1}$ , transition qui augmente la dimension du superspace de 4 à 5. Cet article rapporte l'étude des phénomènes prétransitionnels dans un tel espace de haute dimension, généralisant les résultats reportés précédemment concernant les phénomènes critique à plus basse dimension. Les études de diffraction à très haute résolution révèlent des longueurs de corrélations anormalement grandes suivant la direction aperiodique, toutes les longueurs de corrélations divergeant par ailleurs à  $T_{c1}$ . Ceci pourrait être expliqué par des excitations basses fréquences de type phason qui s'amollissent à  $T_{c1}$  au vecteur d'onde critique, en accord avec l'augmentation de l'intensité de la diffusion diffuse critique.



## Critical phenomena in higher dimensional spaces: The hexagonal-to-orthorhombic phase transition in aperiodic $n$ -nonadecane/urea

C. Mariette,<sup>1</sup> L. Guérin,<sup>1</sup> P. Rabiller,<sup>1</sup> C. Ecolivet,<sup>1</sup> P. García-Orduña,<sup>2</sup> P. Bourges,<sup>3</sup> A. Bosak,<sup>4</sup> D. de Sanctis,<sup>4</sup> Mark D. Hollingsworth,<sup>5</sup> T. Janssen,<sup>6</sup> and B. Toudic<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Physique de Rennes, UMR URI-CNRS 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France*

<sup>2</sup>*Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC - Universidad de Zaragoza, Departamento de Química Inorgánica, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain*

<sup>3</sup>*Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>4</sup>*European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France*

<sup>5</sup>*Department of Chemistry, 213 CBC Building, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-0401, USA*

<sup>6</sup>*Institute for Theoretical Physics, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands*

(Received 29 November 2012; revised manuscript received 13 February 2013; published 4 March 2013)

Upon cooling, the aperiodic inclusion compound  $n$ -nonadecane/urea presents a hexagonal-to-orthorhombic group-subgroup phase transition at  $T_{cl}$  that increases the structure's superspace dimensionality from four to five. This paper reports on pretransitional phenomena in such a high-dimensional space, generalizing the critical results previously reported at a lower dimensionality. Very high-resolution diffraction data reveal anomalously large correlation lengths along the aperiodic direction, with all correlation lengths diverging at  $T_{cl}$ . This could be explained by low-frequency phason excitations that soften at  $T_{cl}$  at the critical wave vector, in accordance with an increase in the critical diffuse scattering intensity.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.104101

PACS number(s): 61.44.Fw, 64.60.-i, 61.05.cf

The physics of phase transitions in crystalline materials was studied extensively during the last decades of the 20th century. With respect to group-subgroup structural instabilities, the order parameters, as measures of symmetry breaking, as well as related critical phenomena, were derived and measured.<sup>1,2</sup> Three-dimensional (3D) lattice periodicities of the crystals provided for a huge simplification, since all of the properties could be defined within the Brillouin zone. In this context, the concept of the soft-mode phonon was successfully developed to describe numerous structural instabilities that yield periodic or even quasiperiodic (incommensurately modulated) low-symmetry phases.<sup>3</sup> Because they do not possess a Brillouin zone, however, there are still no such simple descriptions of the critical phenomena that exist in materials that are aperiodic by construction.

Aperiodic crystals, such as incommensurate composites, recover translational symmetry in spaces of dimensions larger than three.<sup>4,5</sup> Crystallographic superspace groups of rank  $(3+d)$  describe these materials, in which group-subgroup phase transitions may occur either by maintaining the dimensionality of the superspace or by lowering or raising it.<sup>6</sup> This last case was recently reported in a phase transition in  $n$ -nonadecane/urea, where the dimensionality increased from four to five.<sup>7,8</sup> Although the translational symmetry in aperiodic crystals is recovered by using superspace crystallography, the study of collective excitations, including pretransitional phenomena, in such materials is presently in its infancy.<sup>6</sup> We do know, however, that in  $(3+d)$  dimensional superspaces,  $d$  supplementary Goldstone-like branches, called phasons, exist as fluctuations along the  $d$  internal dimensions of the superspace.<sup>2,4</sup> Therefore, in phase transitions resulting from a soft mode, not only phonon modes but also phason modes might be involved in triggering the structural changes. Here, we report the critical phenomena leading to the 4D-to-5D phase transition in the aperiodic

composite  $n$ -nonadecane/urea. We interpret them in terms of a low-frequency excitation along the aperiodic direction that condenses at the transition temperature.

Aperiodic composites arise from the imbrication of two or more incommensurate substructures in which interactions of the components give rise to mutual incommensurate modulations.<sup>4,5,9,10</sup> For uniaxial composites, such as host-guest systems, there is a single incommensurate direction ( $c$ ), and the reciprocal image is characterized by a four-dimensional superspace description,

$$\mathbf{Q}_{hklm} = h \mathbf{a}_0^* + k \mathbf{b}_0^* + l \mathbf{c}_h^* + m \mathbf{c}_g^*,$$

in which  $\mathbf{a}_0^*$ ,  $\mathbf{b}_0^*$ ,  $\mathbf{c}_h^*$ , and  $\mathbf{c}_g^*$  are the conventional reciprocal unit cell vectors, with  $c_h$  and  $c_g$  referring, respectively, to the host and guest repeat distances along the aperiodic direction. The ratio  $c_h/c_g$  is defined as the misfit parameter  $\gamma$ . Here, four indices are needed to describe four different types of Bragg peaks  $(h k l m)$ . A convenient but simplistic labeling is that  $(h k 0 0)$ ,  $(h k l 0)$ ,  $(h k 0 m)$ , and  $(h k l m)$ , with  $l$  and  $m$  different from zero, are the common, host, guest, and satellite Bragg peaks, respectively, with the recognition that both substructures contribute to each kind of Bragg peak due to the aforementioned interactions. Prototypical examples of such aperiodic composites are given by the  $n$ -alkane/urea inclusion compounds.<sup>11–14</sup> In these supramolecular systems, urea molecules form a helical, hydrogen-bonded network of parallel, hexagonal channels with internal diameters of 0.55–0.58 nm.<sup>15</sup> Such compounds exhibit the features of incommensurate composites since the repeat distances of host and guest along the channel axis ( $c_h$  and  $c_g$ ) do not satisfy the relation  $qc_h = rc_g$  for reasonably small integers  $q$  and  $r$ .<sup>16</sup> A large body of work has been dedicated to the phase transitions in this prototype family, but almost all treatments of these systems have ignored the role of aperiodicity.<sup>17–27</sup>

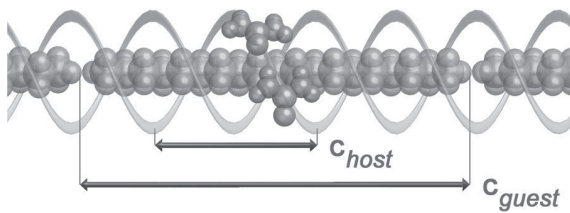


FIG. 1. A schematic representation of *n*-nonadecane/urea viewed perpendicular to the channel axis, revealing the urea host and the alkane guest periodicities.

This was the case in a previous study of the diffuse scattering in a different urea inclusion compound, *n*-hexadecane/urea.<sup>26</sup>

According to the superspace description of an *n*-alkane/urea aperiodic intergrowth structure, the parent phase (phase I) is described by the four-dimensional superspace group  $P6_122(00\gamma)$ .<sup>11,12</sup> Within the construction of four-dimensional superspace, group-subgroup phase transitions have been discussed in detail by van Smaalen and Harris from a theoretical point of view.<sup>12</sup> Recent studies have revealed, however, that the ferroelastic phase transition in *n*-nonadecane/urea (Fig. 1, with a misfit parameter  $\gamma = 0.418$ ) was beyond the scope of this discussion, since a transition from 4D to 5D superspace must be considered when describing the symmetry breaking in this system.<sup>7,8</sup> According to this study, the ordered phase II, which has superspace group  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$ , displays a mean ferro-ordering of the host substructure as projected onto the  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  plane; antiferro-ordering (i.e., an alternation from channel to channel) does exist, but it concerns only the host-guest intermodulation (Fig. 2). The order parameter associated with phase II is a complex number,  $\eta = Ae^{i\phi}$ , with

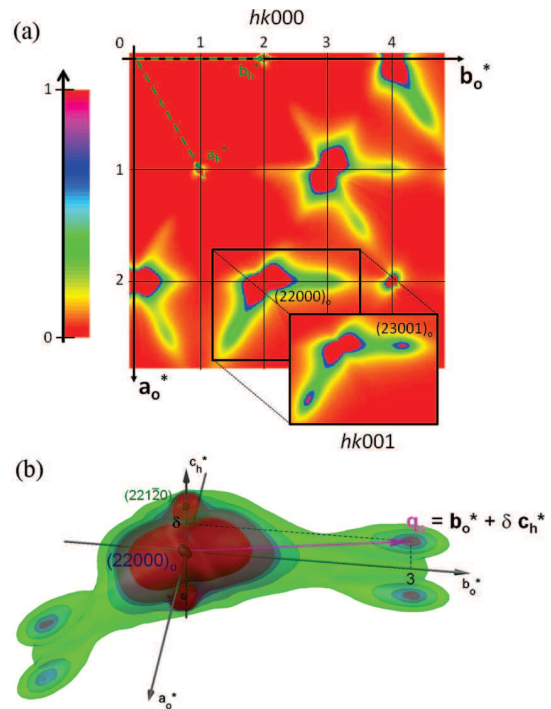


FIG. 3. (Color online) The critical diffuse scattering in the high-temperature phase as measured by very high-resolution synchrotron diffraction at  $T_{cl} + 4$  K ( $T_{cl} = 158.5$  K) in fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea: (a) False color  $(h k 0 0 0)$  and  $(h k 0 0 1)$  diffraction planes using the 5D low-symmetry notation; (b) False color reconstructed three-dimensional image of this pretransitional diffuse scattering, as seen from a general direction; the color palette goes from green to brown as intensities increase.

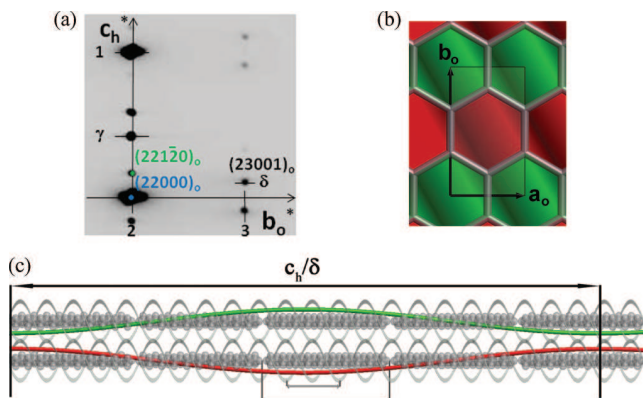


FIG. 2. (Color online) *n*-Nonadecane/urea low-symmetry phase II in reciprocal space and real space: (a) high-resolution reconstructed reciprocal plane  $(2, \mathbf{b}_o^*, \mathbf{c}_h^*)$  at  $T_{cl} - 4$  K, showing a basic structure line (with  $h+k$  even) and a superstructure line (with  $h+k$  odd) extending along the incommensurate direction  $\mathbf{c}^*$  and indexed in host urea units, as measured by synchrotron diffraction of fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea ( $T_{cl} = 158.5$  K). (b) Schematic representation in the  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  plane: the red and green antiphase modulations shown in (c) are represented by red and green regions. (c) Schematic representation of the ordering along the aperiodic direction  $\mathbf{c}$ , in which the intermodulation with period  $c_h/\delta$  is phase shifted by  $\pi$  from channel to channel. Here,  $\gamma = c_h/c_g = 0.418$ , and  $\delta = 0.090$ .

$A$  and  $\phi$  defining, respectively, the amplitude and the phase of this symmetry-breaking modulation.<sup>3,4</sup> In the high-symmetry phase, all channels are equivalently modulated, whereas in the ordered phase II, a phase shift of  $\pi$  relates the intermodulation in adjacent channels along  $\mathbf{b}_o$  [Figs. 2(b) and 2(c)].<sup>8</sup> In the following discussion, the low-symmetry notation will be used to assign the different Bragg peaks, even in the high-symmetry phase. Five indices  $(h k l m n)_o$  defined in the orthorhombic basis  $(\mathbf{a}_o^*, \mathbf{b}_o^*, \mathbf{c}_h^*, \mathbf{c}_g^*, \text{ and } \delta\mathbf{c}_h^*)$  are thus associated with each Bragg peak. The critical wave vector is  $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}_o^* + \delta\mathbf{c}_h^*$ , which is along  $(0 1 0 0 1)$ . The value of  $\delta$  was found to be  $0.090 \pm 0.005$  (Refs. 7 and 8), as shown in Fig. 2(a).

In order to analyze the critical diffuse scattering, high-resolution neutron and x-ray diffraction techniques were used. Neutron studies were performed on the triple-axis spectrometer 4F located on the cold source at the Laboratoire Léon Brillouin. Very high-resolution synchrotron diffraction measurements were done at beam line ID 29 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)<sup>28</sup> with a PILATUS 6M detector.<sup>29</sup> There, the sample-to-detector distance was 150 mm, and the incident wavelength was  $0.6895$  Å. Reciprocal planes were reconstructed using XCAVATE software.<sup>30</sup> Data were averaged over Laue symmetry to improve the signal-to-noise ratio and to remove the artifacts related to the gaps in the detector. Single crystals of *n*-nonadecane/urea were prepared by slow evaporation of a solution of urea and *n*-nonadecane in a mixture of ethanol and isopropyl alcohol.

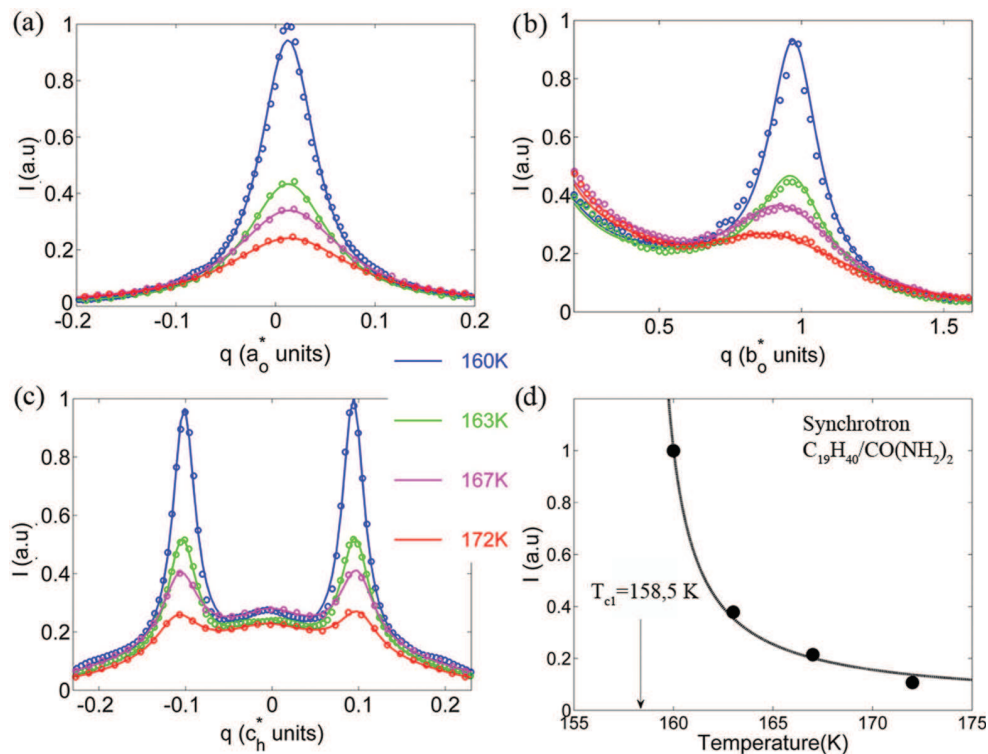


FIG. 4. (Color online) Temperature dependence of the diffuse scattering associated with the critical wave vector  $(0\ 1\ 0\ 0\ 1)$  along the directions (a)  $\mathbf{a}_o^*$ , (b)  $\mathbf{b}_o^*$ , and (c)  $\mathbf{c}^*$ , as measured in fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea at 160 K (blue), 163 K (green), 167 K (pink), and 172 K (red). The asymmetric background along  $\mathbf{b}^*$  and the broad quasielastic component along  $\mathbf{c}^*$  arise from diffuse scattering emerging from the  $(2\ 2\ 0\ 0\ 0)$  Bragg peak. (d) Temperature dependence of the intensity of the critical diffuse scattering as measured along  $\mathbf{c}^*$  in (c).

In order to obtain a full description of the static pretransitional phenomena in the three directions of physical space, complete x-ray data acquisitions were performed with nonaligned crystals of fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea. Figure 3(a) shows the  $(h\ k\ 0\ 0\ 0)$  and  $(h\ k\ 0\ 0\ 1)$  diffraction planes as determined from synchrotron diffraction measurements, using a pseudocolor palette. These figures show a rather complex pattern. The diffuse scattering reaches a maximum in the  $(h\ k\ 0\ 0\ 0)$  diffraction plane, appearing as a peanut shape around the strong Bragg peak, due mostly to low-frequency transverse acoustic (TA) phonons, whereas the pretransitional diffuse scattering (i.e., that not associated with a Bragg peak from the high-symmetry phase) is most intense in the  $(h\ k\ 0\ 0\ 1)$  plane. Figure 3(b) shows the iso-intensity surfaces of the diffuse scattering in three-dimensional reciprocal space. The analysis of this disc-shaped pretransitional x-ray diffuse scattering around the critical wave vector  $(0\ 1\ 0\ 0\ 1)$  allows the determination of the ellipsoid associated with the correlation lengths  $(\xi_a, \xi_b, \xi_c)$ , the principal axes of this ellipsoid being found along the directions  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ , and  $\mathbf{c}^*$  of the orthorhombic reciprocal cell:

$$S(q, T) \propto \frac{k_B T}{1 + \xi_a^2 q_a^2 + \xi_b^2 q_b^2 + \xi_c^2 q_c^2}.$$

Slices along these directions give the profiles shown in Fig. 4. In each case, the correlation length was extracted by fitting the data with a Lorentzian convoluted with a Gaussian function that describes the same satellite Bragg peak measured in

the ordered phase. It should be noted that the intensities of the transverse acoustic phonons that emerge from the strong  $(2\ 2\ 0\ 0\ 0)$  Bragg peak have not vanished in the superstructure reciprocal region  $(h + k = \text{odd})$ . This required a supplementary contribution to the background in the fitting procedures.

The extracted correlation lengths for the fully hydrogenated compound are shown in Fig. 5. These correlation lengths appear isotropic in the  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  plane in the limit of precision of the refinement, which is complicated by the contribution of

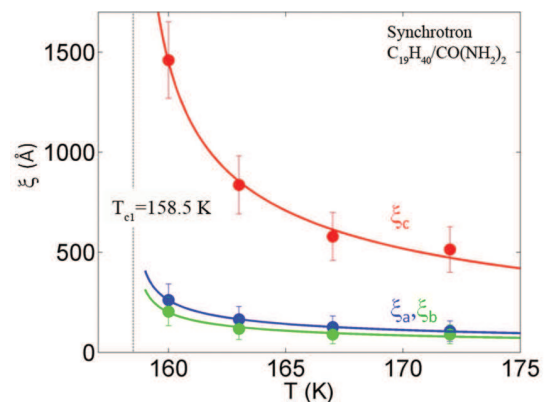


FIG. 5. (Color online) Temperature dependence of the correlation lengths  $\xi_a$ ,  $\xi_b$ , and  $\xi_c$ , respectively, along the directions  $\mathbf{a}_o$  (blue),  $\mathbf{b}_o$  (green), and  $\mathbf{c}$  (red) in fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea. The data are fit with a  $(T - T_{cl})^{-\nu}$  law with  $\nu = 0.4$  and  $T_{cl} = 158.5$  K.



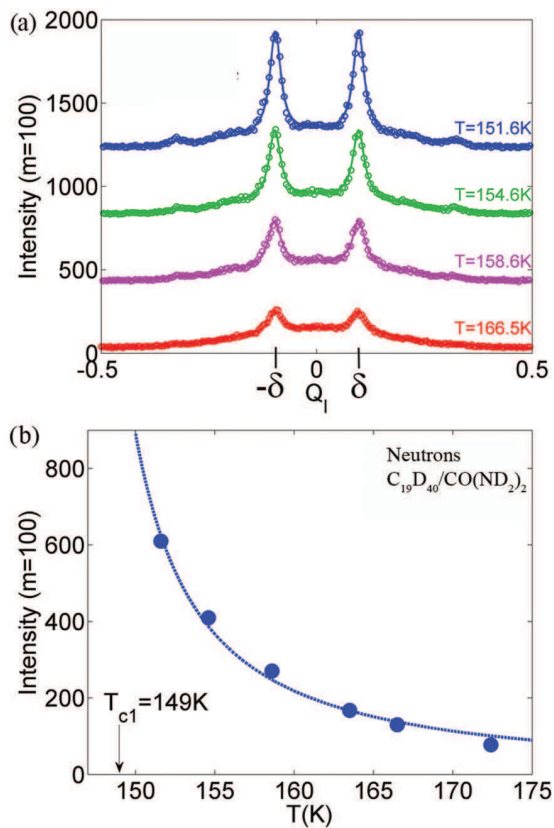


FIG. 6. (Color online) Temperature dependence of the diffuse scattering associated with the critical wave vector  $(0\ 1\ 0\ 0\ 1)$  along  $\mathbf{c}^*$  and referred to the Bragg  $(2\ 2\ 0\ 0\ 0)$ , as measured in fully deuterated *n*-nonadecane/urea at 151.6 K (blue), 153.6 K (green), 158.6 K (pink), and 166.5 K (red). The broad quasielastic component arises from diffuse scattering emerging from the  $(2\ 2\ 0\ 0\ 0)$  Bragg peak. (b) Temperature dependence of the intensity of the critical diffuse scattering as measured along  $\mathbf{c}^*$ .

other low-frequency phonons (mainly TA branches). Along the aperiodic direction  $\mathbf{c}$ , the extracted lengths are much larger. On approaching  $T_{c1}$ , they are very close to the experimental resolution limit even with this very high-resolution synchrotron diffractometer. The increase in the different correlation lengths as the temperature is lowered can be described by a critical power law  $(T - T_{c1})^{-\nu}$ , with  $\nu = 0.4 \pm 0.1$  and  $T_{c1} = 158.5$  K. The pretransitional effects appear to be associated with quasi-one-dimensional fluctuations along the aperiodic direction  $\mathbf{c}$  accompanied by a lateral ordering in the  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  plane upon approaching  $T_{c1}$ .

An equivalent study was performed by coherent neutron scattering on a fully deuterated crystal of *n*-nonadecane/urea, which revealed the original sequence of phases in this

crystal.<sup>7,8</sup> The best spatial resolution was used performing cold neutron diffraction measurements. The spectra measured along the aperiodic direction around the  $(2\ 3\ 0\ 0\ -1)$  and  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$  positions are reported in Fig. 6(a) at several temperatures in the high-symmetry phase. The temperature evolution of the integrated intensity measured at these critical wave vectors ( $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}_0^* + \delta\mathbf{c}_h$ ) is shown in Fig. 6(b). According to these data, in agreement with the previous diffraction analysis, the transition temperature  $T_{c1}$  in the fully deuterated compound is found to be  $149 \pm 1$  K. This transition temperature depends on the isotopic substitution. Hydrogenation has the same effect as the pressure,<sup>8</sup> that is, it increases the intermolecular potential and favors the low-symmetry phase. The isotope effect on the transition temperature is about 10 K for the 4D-hexagonal-to-5D-orthorhombic phase transition. Nevertheless, the same value of the parameter  $\delta = 0.090$  is found in both materials. In the neutron measurements reported in Fig. 6(a), diffuse scattering along the aperiodic direction appears as Bragg peaks at all temperatures. These results are consistent with the ones reported by synchrotron diffraction in the fully hydrogenated *n*-nonadecane/urea since the actual correlation lengths are always larger than 500 Å, which is the typical resolution limit with the best neutron diffraction experiments.

The critical phenomena in both fully hydrogenated and fully deuterated compounds could be explained as a result of low-frequency excitations in the high-symmetry phase that soften at  $T_{c1}$ . This result is corroborated by the increase in the diffuse scattering intensity measured around  $\mathbf{q}_s$  [Figs. 4(d) and 6(b)]. Phase II would therefore appear to be the result of the condensation of the collective mode, in an analogous way reported in three-dimensional crystals when approaching incommensurately modulated phases.<sup>3</sup> In the latter case, the softening concerns phonons, which are the only excitations present in the periodic high-symmetry phase. In a four-dimensional aperiodic composite, a phason branch is additionally present in the high-symmetry phase. The specific feature of the correlation lengths, almost infinite along the aperiodic direction, raises the possibility of a phase fluctuation leading to the antiferro-ordering along the supplementary internal space of the superspace. Simple models can be used to implicate either a phonon branch (acoustic or optical) or such a phason branch.<sup>31</sup> However, future inelastic scattering experiments are needed to distinguish these branches; here the phason branch should be overdamped as the critical fluctuations lead to the five-dimensional structure. Below  $T_{c1}$ , a new hydrodynamic phason mode will appear, namely, the pseudo-Goldstone mode associated with the fifth dimension.

The experimental work reported here generalizes in higher-dimensional space the treatment of pretransitional phenomena, which was previously elaborated for phase transitions that take periodic structures to either commensurate or incommensurate ones.

\*Author to whom correspondence should be addressed: bertrand.toudic@univ-rennes1.fr

<sup>1</sup>E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Physical Kinetics. Course of Theoretical Physics*, Vol. 10 (Pergamon, Oxford, 1981).

<sup>2</sup>P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).

<sup>3</sup>R. Blinc and A. P. Levanyuk, *Incommensurate Phases in Dielectrics*, Vols. 1 and 2 (North Holland, Amsterdam, 1986).

- <sup>4</sup>T. Janssen, G. Chapuis, and M. de Boissieu, *Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- <sup>5</sup>T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, and P. M. de Wolff, in *International Tables for Crystallography*, edited by A. J. C. Wilson, Vol. C (Kluwer Academic, Dordrecht, 2006), p. 907.
- <sup>6</sup>T. Janssen, *Acta Crystallogr. A* **68**, 667 (2012).
- <sup>7</sup>B. Toudic, P. Garcia, C. Odin, P. Rabiller, C. Ecolivet, E. Collet, P. Bourges, G. J. McIntyre, M. D. Hollingsworth, and T. Breczewski, *Science* **319**, 69 (2008).
- <sup>8</sup>B. Toudic, P. Rabiller, L. Bourgeois, M. Huard, C. Ecolivet, G. J. McIntyre, P. Bourges, T. Breczewski, and T. Janssen, *Europhys. Lett.* **93**, 16003 (2011).
- <sup>9</sup>P. Coppens, *Acta Crystallogr. B* **51**, 402 (1995).
- <sup>10</sup>S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- <sup>11</sup>K. D. M. Harris and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 2985 (1990).
- <sup>12</sup>S. van Smaalen and K. D. M. Harris, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **452**, 677 (1996).
- <sup>13</sup>R. Lefort, J. Etrillard, B. Toudic, F. Guillaume, T. Breczewski, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4027 (1996).
- <sup>14</sup>T. Weber, H. Boysen, F. Frey, and R. B. Neder, *Acta Crystallogr. B* **53**, 544 (1997).
- <sup>15</sup>M. D. Hollingsworth and K. D. M. Harris, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, edited by D. D. MacNicol, F. Toda, and R. Bishop (Elsevier Science, Oxford, 1996), p. 177.
- <sup>16</sup>H. U. Lenné, H. C. Mez, and W. Schlenk, Jr., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **732**, 70 (1970).
- <sup>17</sup>Y. Chatani, H. Anraku, and Y. Taki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 219 (1978).
- <sup>18</sup>R. Forst, H. Boysen, F. Frey, H. Jagodzinski, and C. Zeyen, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 1089 (1986).
- <sup>19</sup>R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen, and F. Frey, *Acta Crystallogr. B* **43**, 187 (1987).
- <sup>20</sup>R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen, and F. Frey, *Acta Crystallogr. B* **46**, 70 (1990).
- <sup>21</sup>K. Fukao, *J. Chem. Phys.* **92**, 6867 (1990).
- <sup>22</sup>K. Fukao, T. Horiuchi, S. Taki, and K. Matsushige, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. B* **180**, 405 (1990).
- <sup>23</sup>K. D. M. Harris, I. Gameson, and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 3135 (1990).
- <sup>24</sup>A. J. O. Rennie and K. D. M. Harris, *J. Chem. Phys.* **96**, 7117 (1992).
- <sup>25</sup>R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **79**, 313 (1993).
- <sup>26</sup>T. R. Welberry and S. C. Mayo, *J. Appl. Crystallogr.* **29**, 353 (1996).
- <sup>27</sup>T. Weber, H. Boysen, and F. Frey, *Acta Crystallogr. B* **56**, 132 (2000).
- <sup>28</sup>D. de Sanctis, A. Beteva, H. Caserotto, F. Dobias, J. Gabadinho, T. Giraud, A. Gobbo, M. Guijarro, M. Lentini, B. Lavault, T. Mairs, S. McSweeney, S. Petitedemange, V. Rey-Bakaikoa, J. Surr, P. Theveneau, G. A. Leonard, and C. Mueller-Dieckmann, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 455 (2012).
- <sup>29</sup>C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, R. Horisberger, G. Hülsen, E. Pohl, B. Schmitt, C. Schulze-Briese, M. Suzuki, T. Tomizaki, H. Toyokawa, and A. Wagner, *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 120 (2006).
- <sup>30</sup>M. Estermann and W. Steurer, *Phase Trans.* **67**, 165 (1998).
- <sup>31</sup>T. Janssen, *Ferroelectrics* **412**, 4 (2011).



## B. Transition de phase avec multiples diffusions diffuses

Les premiers résultats présentés ici sont des résultats de mesures élastiques (c'est-à-dire à transfert d'énergie nul), qui ont révélé l'exceptionnelle résolution spatiale de la ligne de lumière ID28 (ESRF). Nous avons effectué le suivi en température de la ligne de surstructure (3 0 3 0 n) en notation de basse symétrie. Sur la figure IV-11 présentant la ligne de surstructure dans la phase intermédiaire du *n*-nonadécane/urée, les deux pics les plus intenses correspondent effectivement aux positions  $\delta = \pm 0.092$  suivant  $c^*$ . On observe cependant en plus de ces deux pics intenses de nombreux pics ne pouvant être indexés à l'aide des 5 vecteurs de base définis jusqu'ici (soit  $\mathbf{a}_o^*$ ,  $\mathbf{b}_o^*$ ,  $\mathbf{c}_h^*$ ,  $\mathbf{c}_g^*$  et  $\delta'c_h^*$ ), le paramètre  $\delta'$  étant égal à  $0.0054 \pm 0.0005$ . Ceci correspond à une modulation de longueur d'onde  $2000 \text{ \AA}$ . Notons que la largeur de ces fonctions gaussiennes est trouvée égale à  $0.0020$ , ce qui correspond à une résolution spatiale de l'ordre de  $5500 \text{ \AA}$ . Ce résultat ne remet pas en question le groupe de superespace, qui reste centré, la condition de centrage  $h+k+n$  pair étant respectée pour tous les pics de Bragg observés dans cette phase ( $h=3, k=0, l=3, m=0, n=1, 7, 9, 11, 17, 23, 27, 33$  et  $35$  sur la figure V-IIIa). Bien sûr se pose maintenant la question du sens physique d'une telle intermodulation. Comme nous l'avons déjà mentionné lorsque nous discutons l'apparition des pics de Bragg d'ordre 3 fois  $p$  avec  $p=2,4$ , voire  $6$ , nous devons ici nous poser la question, de l'origine réelle de ces pics de Bragg plus faibles. Dans le cadre des domaines, nous avons imaginé une seconde solution liée à une image de diffraction reflétant un arrangement à grande distance des domaines, les raies d'ordre  $p$  supérieur à  $2$  n'étant alors que des composantes de Fourier de cet arrangement. Nous pouvons naturellement envisager un problème similaire dans le cas présent, l'extrême densité de pics de Bragg pouvant éventuellement aussi refléter un arrangement sur une grande échelle ( $2000 \text{ \AA}$ ) d'une modulation plus courte (de période  $c_h/0.092=120 \text{ \AA}$ ). Cette description conserve évidemment strictement la symétrie discutée dans le cas précédent. Il n'existe aucun argument en faveur d'une telle hypothèse et seule une résolution de la structure avec la même qualité de données pourrait répondre à cette question. Dans tous les cas, cette observation ne remet aucunement en cause l'analyse structurale et dynamique présentée autour de la raie de Bragg très intense en  $\pm 0.092c_h^*$ . En effet toute raie de surstructure de type  $(h k 0 0 n)$  avec  $h+k+n$  pair est équivalente par symétrie de translation dans le superespace de rang 5. Il n'importe absolument pas que cette raie se nomme  $(h k 0 0 1)$  comme mentionné dans le chapitre IV ou  $(h k 0 0 17)$  comme annoncé ici. Par soucis de simplification pour les notations et par cohérence avec la nomenclature utilisée dans le chapitre précédent, nous continuerons lors de la présentation des études dynamiques réalisées sur le spectromètre ID28 à conserver la notation  $(h k 0 0 1)$  pour la raie en position  $0.092$  suivant  $c_h^*$ , seul endroit où l'intensité est suffisamment forte pour des analyses en énergie. Comme souligné précédemment, la transition de la phase II vers la phase III est marquée par l'apparition de la raie d'urée en position  $(3 0 3 0 0)$  dans la notation de basse symétrie, confirmant la perte du centrage dans la phase III (figure IV-11).

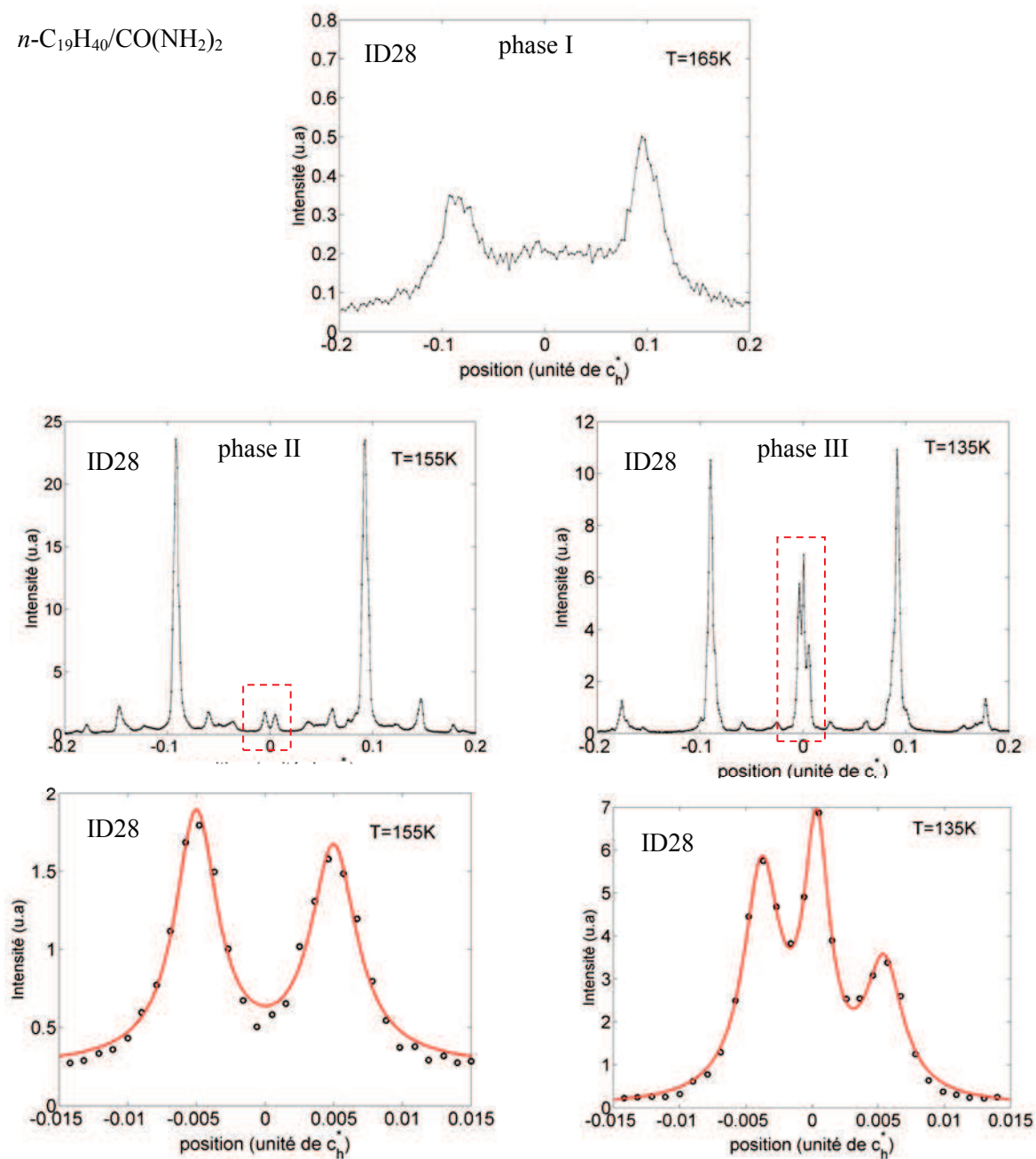
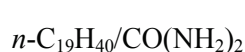


FIG. IV-11 : Profils élastiques suivant la ligne (3 0 3 0 n) en notation de basse symétrie, mesurés sur le spectromètre ID28 pour le  $n$ -nonadécane/urée totalement hydrogéné à  $T=165\text{K}$  (phase I),  $T=155\text{K}$  (phase II) et  $T=135\text{K}$  (phase III).

Deux aspects orthogonaux sont à considérer pour cette transition de phase :

- un aspect ferroélastique impliquant un cisaillement dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) conduisant de la phase hexagonale à la phase orthorhombique
- une augmentation de la dimension de superspace induisant une modulation statique incommensurable supplémentaire sans composante dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ )

Ce caractère très spécifique du paramètre d'ordre conduisant de la phase haute symétrie de dimension 4, de groupe de superspace  $P6_122(00\gamma)$ , à la phase de basse symétrie (II) de dimension 5, de groupe  $C22_1(00\gamma)(10\delta)$ , induit une complexité dans les fluctuations prétransitionnelles associées. Ceci se traduit en diffraction par 2 maxima distincts sur les lignes de surstructure, définies par  $h+k$  impair, l'un en  $(h\ k\ l\ 0\ 0)$  et de façon équivalente en  $(h\ k\ 0\ m\ 0)$ , l'autre en  $(h\ k\ l\ 0\ n)$ , et de façon équivalente en  $(h\ k\ 0\ m\ n)$ , avec  $n=\pm 1$ , ceci quelque soit  $l$  et  $m$ . Les maxima de diffusion diffuse en position satellites  $\pm \mathbf{q}_s$  bordent tous les pics de Bragg de la phase de haute symétrie  $(h\ k\ l\ m\ n)$ .

Les figures IV-12 présentent la reconstruction tridimensionnelle de la diffusion diffuse au voisinage des raies  $(2\ 2\ 0\ 0\ 0)$  et  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$  obtenus à partir des mesures par rayonnement synchrotron sur ID29. Les trois profils de diffusion présentés figure IV-19 sont des profils suivant les directions  $\mathbf{a}_o^*$ ,  $\mathbf{b}_o^*$  et  $\mathbf{c}^*$  passant chacune non pas par  $\mathbf{q}_s$  soit  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$  mais passant par un vecteur que nous appellerons  $\mathbf{q}_c$ ,  $(2\ 3\ 0\ 0\ 0)$ . La coupe suivant  $\mathbf{c}^*$  en particulier montre qu'une diffusion importante et très large contribue de façon significative en  $\pm \mathbf{q}_s$ . Cette étude en température révèle l'augmentation de l'intensité en diminuant la température. Cette diffusion diffuse a donc bien un caractère prétransitionnel, mais comme nous l'avons déjà montré ne se condense pas en pic de Bragg en ce point (pas de raies de surstructure en  $(h\ k\ 0\ 0\ 0)$  ni en  $(h\ k\ l\ 0\ 0)$  comme le montre tous les profils dans la phase dite II). Ceci est interprété par le fait que la transition de phase ferroélastique conduisant de la phase I vers la phase II n'est pas antiferrodistorsive (en bord de zone) comme l'annonçait systématiquement la littérature mais serait ferrodistorstive.

Nos études mettent ainsi en évidence l'existence d'une diffusion diffuse maximum au point critique  $\mathbf{q}_c$   $(h\ k\ l\ 0\ 0)$ , avec  $h+k$  impair. Cette diffusion diffuse de type antiferro est associée à des longueurs de corrélations dépendantes linéairement de la température et relativement courtes. Suivant la direction  $\mathbf{a}_o^*$ , cette longueur  $\xi'_a$  est égale à  $45\text{\AA}$  à  $T=300\text{K}$ ,  $105\text{\AA}$  à  $T=160\text{K}$  et  $120\text{\AA}$  à  $T=140\text{K}$ , d'après nos études sur ID29 (voir figure IV-13). La dynamique apparaît très similaire quelque soit l'endroit de l'espace réciproque analysé, le processus est donc de nature non-dispersif et serait associé à des fluctuations locales antiferrodistorsives. Ces fluctuations sont non divergentes à  $T_c$ .



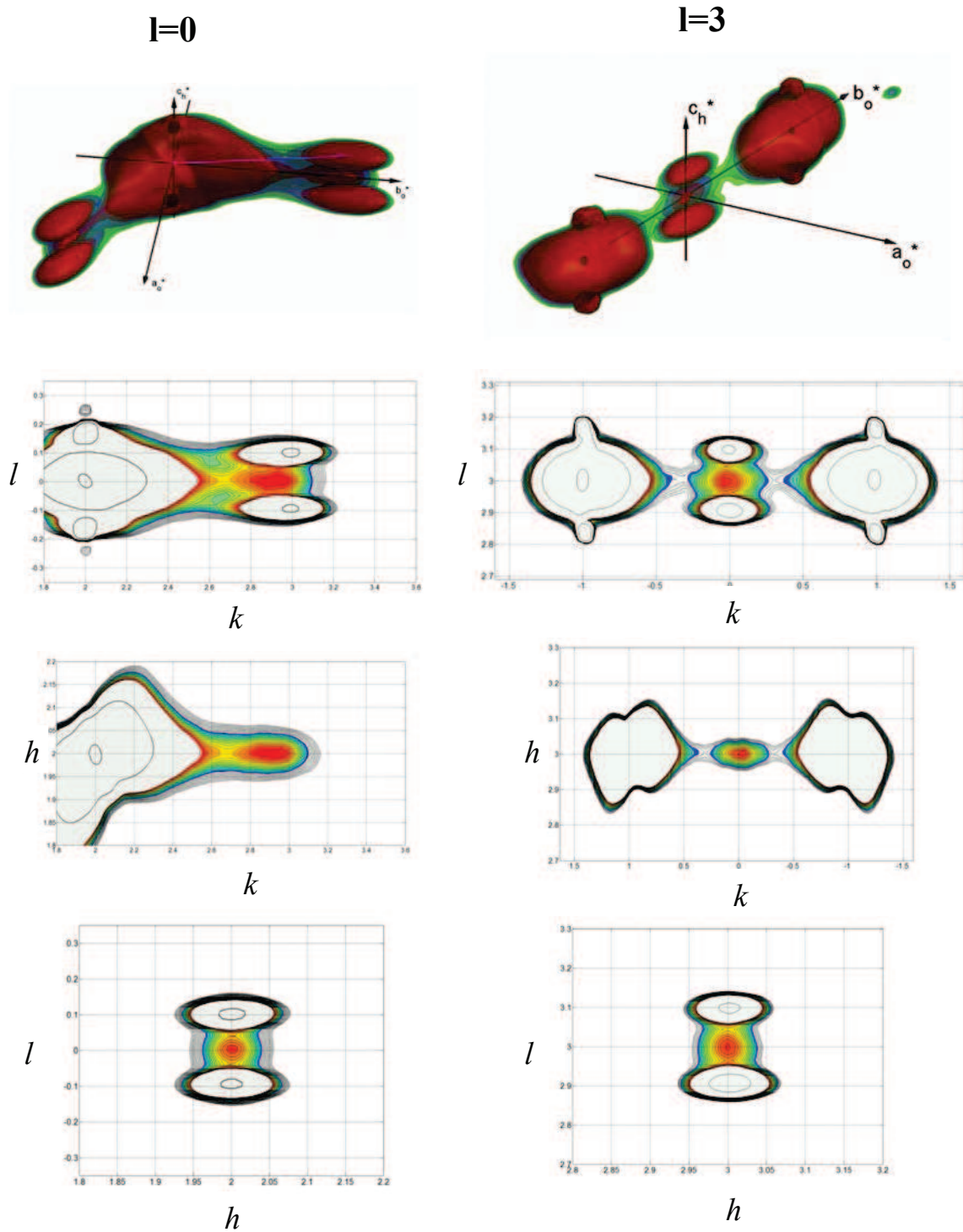


FIG IV-12 : Diffusion diffuse autour du vecteur d'onde critique mesurée sur la ligne de lumière ID29 (ESRF) à  $T_{c1}+2\text{K}$ . A gauche, diffusion diffuse autour de la position (2 3 0 0) en notation de basse symétrie. A droite, diffusion diffuse autour de la position (3 0 3 0).

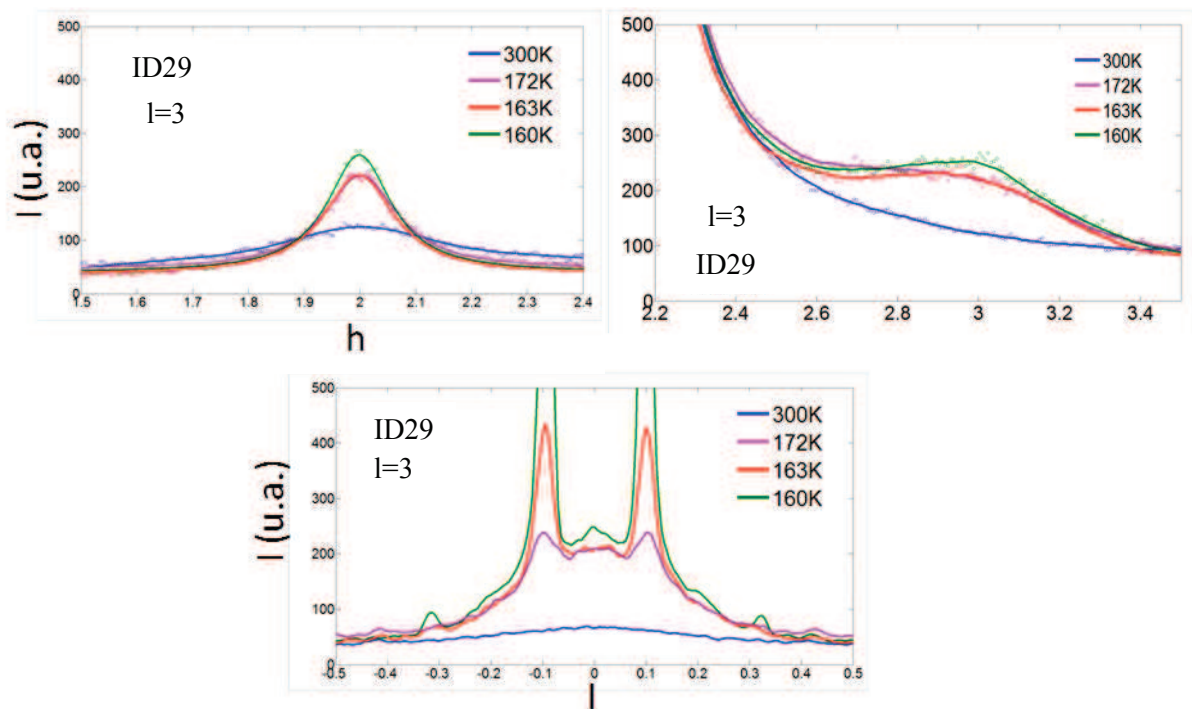


FIG. IV-13 : Evolution en température au dessus de  $T_{c1}$  des profils de diffusion diffuse mesurés sur la ligne de lumière ID29 (ESRF) autour de la position (3 0 3 0 0) dans la notation de basse symétrie, suivant  $\mathbf{a}_o^*$  (a), suivant  $\mathbf{b}_o^*$  (b) et suivant  $\mathbf{c}_h^*$  (c).

## C. Phénomènes prétransitionnels associés à l'augmentation de la dimensionnalité : aspects dynamiques.

Dans le paragraphe précédent nous avons présenté l'étude par diffusion de rayons X des fluctuations critiques associées à la transition d'un superspace de dimension 4 vers un superspace de dimension 5 dans le *n*-nonadécane/urée. L'étape suivante consiste en l'analyse des excitations associées à cette transition. Pour cette étude, nous avons effectué des études résolues en énergie sur le spectromètre 3 axes D10 (ILL).

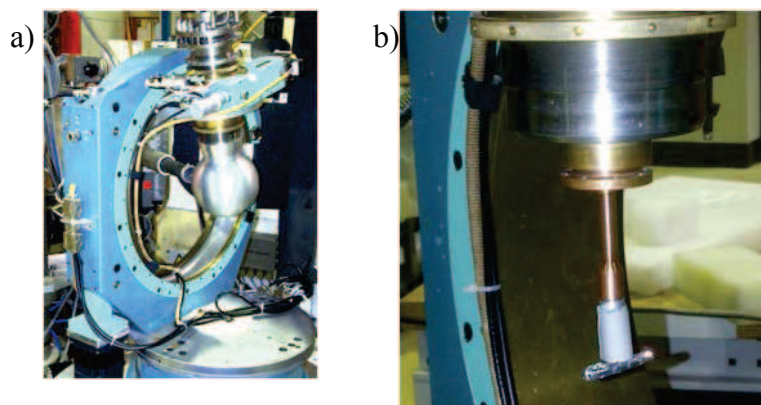


FIG IV-14: (a) Cryostat sphérique monté sur le cercle d'Euler du spectromètre 4 cercles D10. (b) Monocristal de *n*-nonadécane/urée totalement deutérié  $C_{19}D_{40}/CO(ND_2)_2$  dans sa papillote d'aluminium (taille  $2,5*0,4*0,4 \text{ cm}^3$ )

Sur ce spectromètre, la définition de la fonction de résolution est complexe et celle-ci est relativement mal connue. La première étape a donc consisté en l'évaluation de cette fonction de résolution autour de la zone d'intérêt dans l'espace réciproque. La figure IV-15 montre les profils à énergie nulle de pics de Bragg suivant les directions cristallographiques  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  de l'échantillon. Les pics de Bragg sont des fonctions gaussiennes de largeur à mi-hauteur respectivement  $13.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ,  $42.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  et  $6,6.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Ces largeurs correspondent à des longueurs dans l'espace réel de  $770 \text{ \AA}$ ,  $240 \text{ \AA}$  et  $1500 \text{ \AA}$ , ce qui constitue une excellente résolution pour un spectromètre à neutrons thermiques. Notons que la résolution est nettement moins bonne suivant la direction  $\mathbf{b}^*$ . Ceci n'est pas préjudiciable à l'étude, qui nécessite la plus grande résolution suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ . D'autre part, le pic de Bragg est une fonction gaussienne de l'énergie, de largeur à mi-hauteur 10GHz. Bien évidemment, les directions de ces balayages sont arbitraires et la connaissance complète de l'ellipsoïde à 4 dimensions de la résolution nécessiterait des balayages en  $\mathbf{q}$  dans toutes les directions ainsi que des mesures en énergie en différents points  $\mathbf{q}$  autour d'un pic de Bragg.

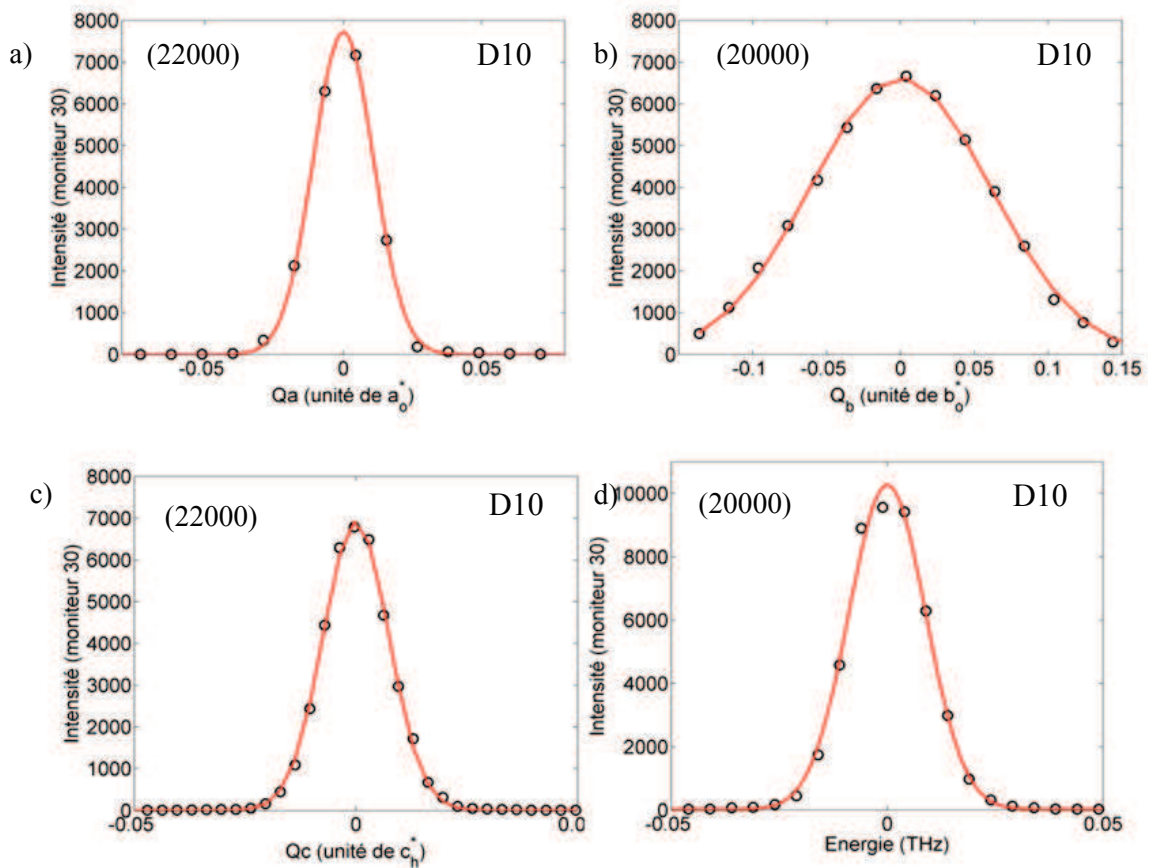


FIG IV-15: Profil du pic de Bragg (2 2 0 0) suivant les directions  $\mathbf{a}^*$  (a) et  $\mathbf{c}^*$  (c) et (b) profil du pic de Bragg (2 0 0 0) suivant la direction  $\mathbf{b}^*$ . (d) balayage inélastique sur le pic de Bragg (2 0 0 0)

Afin d'obtenir une image dynamique de ces fluctuations hors point critique présentées dans le paragraphe précédent, nous avons analysé en énergie cette diffusion diffuse sur le spectromètre D10. Les spectres en énergie mesurés aux points (2 2.75 0 0 0) et (2 2.5 0 0) révèlent le caractère totalement dynamique de la diffusion (voir figure IV-16). Ces données sont décrites par la fonction réponse d'un oscillateur harmonique amorti plus une composante centrale dont l'intensité a été fixée par une mesure faite ailleurs dans l'espace réciproque (voir plus loin). La mauvaise connaissance de l'ellipsoïde de résolution à quatre dimensions sur D10 ne nous autorise pas à tirer des conclusions quantitatives trop précises de ces premières mesures. Elles ne semblent pas néanmoins montrer une dispersion de la branche phononique introduite mais plutôt une modulation complexe de sa norme.

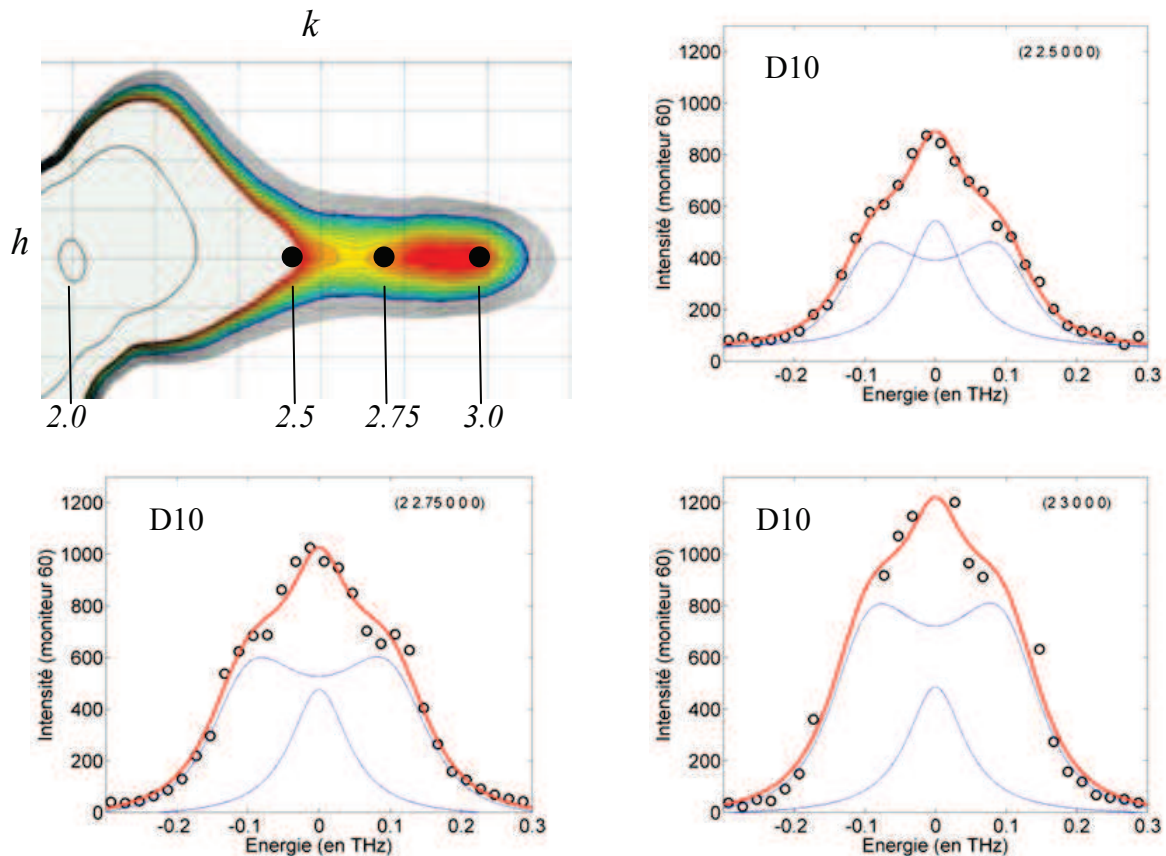


FIG. IV-16. Les spectres en énergie mesurés sur le spectromètre D10 à  $T_{c1}+2K$  aux points (b) (2 2.5 0 0), (c) (2 2.75 0 0) et (d) (2 3 0 0), points présentés par des disques noirs sur la figure (a).

Compte-tenu de l'hypothèse de non dispersion du mode phononique, il est possible de déterminer de façon approximative l'évolution de sa norme par une mesure de la réponse inélastique en faisant un balayage à énergie constante (en l'occurrence 45GHz) en fonction des trois directions de l'espace. Ces balayages montrent un maximum d'intensité en (2 3 0 0) avec un minimum en (2 2.5 0 0) suivi d'une remontée en s'approchant de la Bragg (2 2 0 0), Bragg qui selon notre interprétation définirait le vecteur d'onde critique pour ce cisaillement en centre de zone. Les dépendances des normes inélastiques dans les différentes directions de l'espace réciproque sont en total accord avec les dépendances de la composante dite large mesurée par diffraction X sur rayonnement synchrotron (Figure IV-12). Ceci nous permet d'affirmer l'existence d'un caractère dynamique autour des points  $(h k 0 0 0)$ , non divergents (et donc non critique) en ce point. Par diffusion inélastique des neutrons, nous n'avons pas eu le temps de montrer que cette observation était vraie pour l différent de zéro, là où le rayonnement synchrotron révèle des maxima similaires, par exemple clairement en  $(h k 3 0 0)$  comme le montre la figure IV-12. Mais pour de simples raisons de symétrie de translation, le résultat obtenu en  $(h k 0 0 0)$  est certainement naturellement généralisable aux autres points équivalents avec l ou m différents de zéro. Cette hypothèse sera vérifiée dans une prochaine étude sur trois axes neutronique.



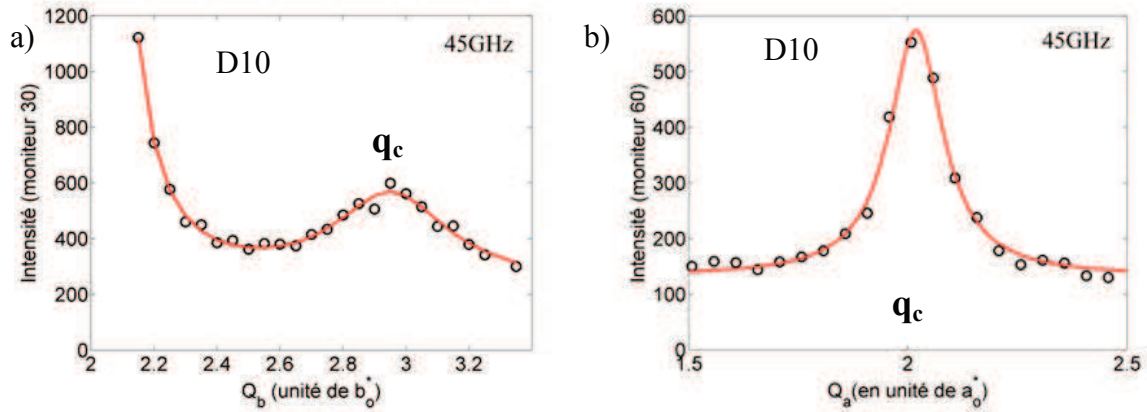


FIG. IV-17: balayage à énergie constante ( 45GHz) autour de la ligne de surstructure a) ligne 2k000 et b) ligne h3000, c'est à dire passant par le vecteur  $\mathbf{q}_c$  (2 3 0 0) et non pas par le vecteur  $\mathbf{q}_s$  (2 3 0 1).

L'ensemble de nos résultats nous confortent dans notre interprétation de l'ordre à grande distance s'installant dans la phase II, basée sur l'hypothèse d'un cisaillement de type ferro (c'est à dire en centre de zone). L'outil expérimental adapté pour analyser un cisaillement ferroélastique est la diffusion de lumière analysée sur un spectromètre Brillouin (Ollivier 1997). D'abord, ces études ont montré que le cisaillement des plans (**a**, **b**) ne coutait pas très cher en énergie puisque, même à température ambiante, la constante de force de cisaillement dans ce plan est très faible (1,2 GPa). De plus, un amollissement notable (40%) de cette constante est observé à la transition, faisant penser à un mode mou acoustique comme dans les ferroélastiques propres. Un tel mode se signale par une anomalie critique de la vitesse du son, et donc de la constante élastique, qui peut être décrite par une loi de puissance en  $|T_c - T|^{-\gamma}$  avec le même exposant dans les deux phases. Toutefois, la variation en température de l'amollissement observé est assez différente de celle d'un mode mou acoustique puisque dans la phase haute température la vitesse du mode décroît linéairement jusqu'à  $T_c$ , alors qu'elle croît très vite en dessous de  $T_c$  avec un exposant de 0,25 de façon similaire au carré du paramètre d'ordre. Manifestement, un tel comportement ne provient pas d'un couplage linéaire entre la déformation de cisaillement et le paramètre d'ordre. Soit le mode acoustique n'est pas mou ou alors il s'amollit ailleurs qu'en centre de zone.



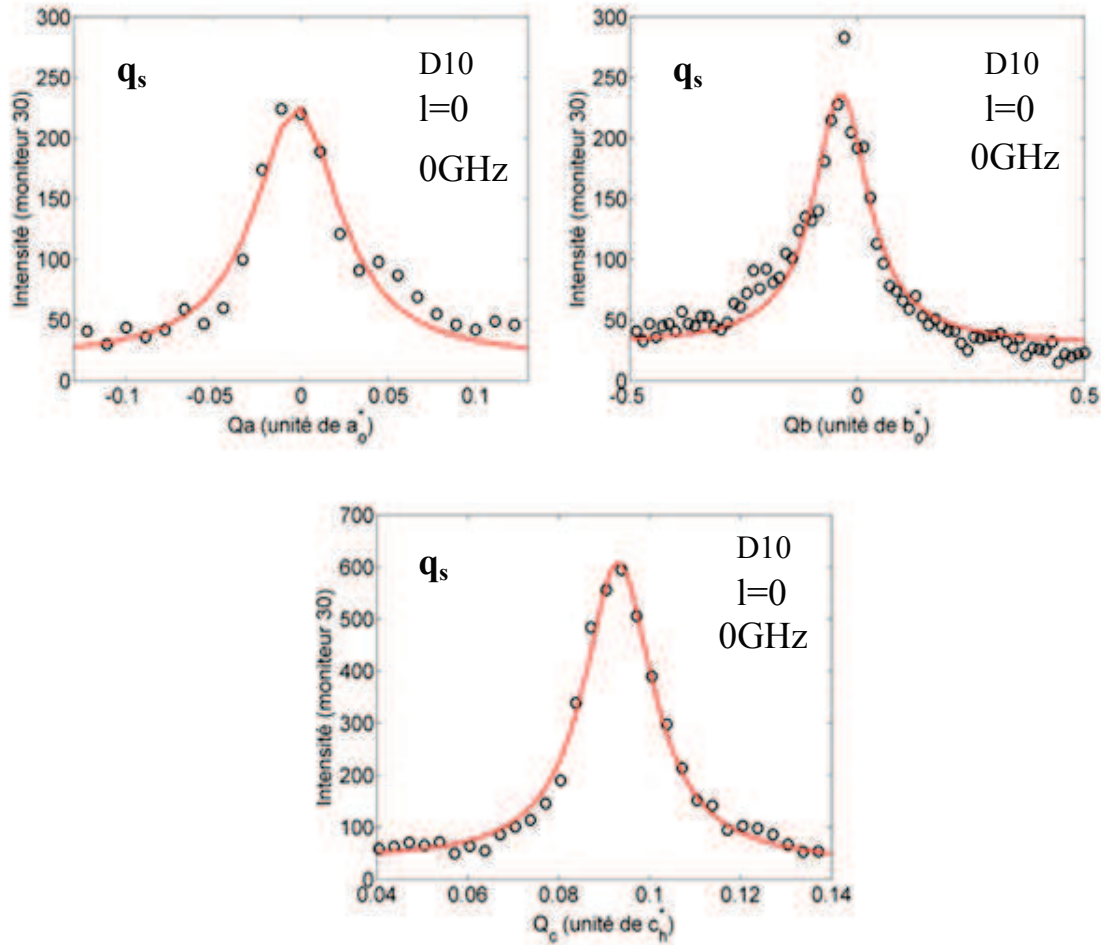


FIG IV-18: Profils sur la position critique au vecteur  $\mathbf{q}_s$  (2 3 0 0 1) suivant les directions cristallographique  $\mathbf{a}_0^*$ ,  $\mathbf{b}_0^*$  et  $\mathbf{c}^*$ , mesurés sur le spectromètre D10 (ILL).

L'étude en diffusion de rayons X a été faite autour du plan (hk00), sur la ligne de surstructure  $h=2$ ,  $k=3$ . Nous présentons ici l'analyse en énergie autour de cette position critique (2 3 0 0 1). Les balayages élastiques (à énergie nulle) en fonction de  $q$  autour de (2 3 0 0 1), respectivement selon  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  sont représentés sur la figure IV-14. De ces mesures sont extraites des longueurs de corrélation dans les directions  $\mathbf{a}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ , après déconvolution de la fonction de résolution expérimentale. Ces longueurs sont respectivement 350Å et 1500Å à  $T_c+3K$ . Compte-tenu de la mauvaise résolution suivant  $\mathbf{b}^*$ , il est difficile d'extraire une valeur fiable suivant cette direction. Les valeurs des longueurs de corrélation sont en très bon accord avec celles mesurées par diffusion de rayons X sur la ligne de lumière ID29. Ces mesures confirment ainsi la très grande longueur de corrélation suivant  $\mathbf{c}^*$  pour la modulation doublant uniquement la variable interne du superspace, c'est-à-dire la longueur de corrélation associée à la fluctuation interne au superspace. L'analyse en énergie a été effectuée en ce point (2 3 0 0 1) et révèle une réponse totalement élastique (en rouge dans la figure IV-19). La composante quasi-élastique apparente dans cette mesure est en fait maximum en autre point

de l'espace réciproque, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, et ne doit donc pas être attribuée à une signature dynamique en  $\mathbf{q}_s$ .

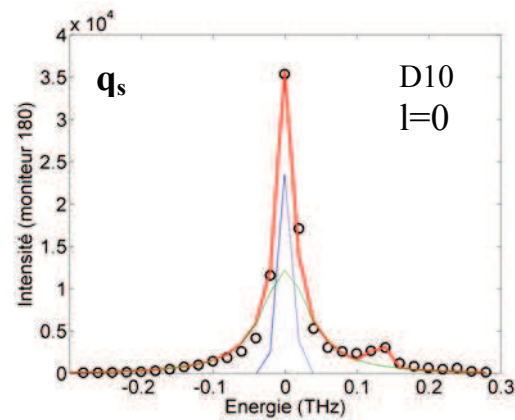


FIG. IV-19: Balayage inélastique en position critique (2 3 0 0 1), mesuré sur le spectromètre D10 (ILL). Le pic visible à 130THz résulte d'une contamination élastique provenant du maximum en (2 3 0 0 0).

Aucune réponse dynamique n'est donc observable sur le point critique (2 3 0 0 1). Néanmoins en cette position proche du plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ), seuls des modes de réseau polarisés dans le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) peuvent être observés. En effet, le produit scalaire  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}^*$  est quasiment nul en ce point. Afin de sonder les modes polarisés suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ , la même étude a été effectuée en un point critique ayant une composante  $l$  non-nulle. Pour des raisons d'intensité, le point retenu est (3 0 3 0 1). La figure IV-20 montre les isosurfaces de diffusion diffuse reconstruites à partir de mesures de diffusion de rayons X (non-résolue en énergie) sur la ligne de lumière ID29. Cette figure révèle une signature diffuse comparable à celle observée autour du point critique (2 3 0 0 1). Dans le cas présent, cependant, la position satellite est bordée de deux pics de Bragg d'égale intensité et la diffusion diffuse centrée dans le plan ( $h k 3 0 0$ ) est donc symétrique par rapport au plan ( $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ).

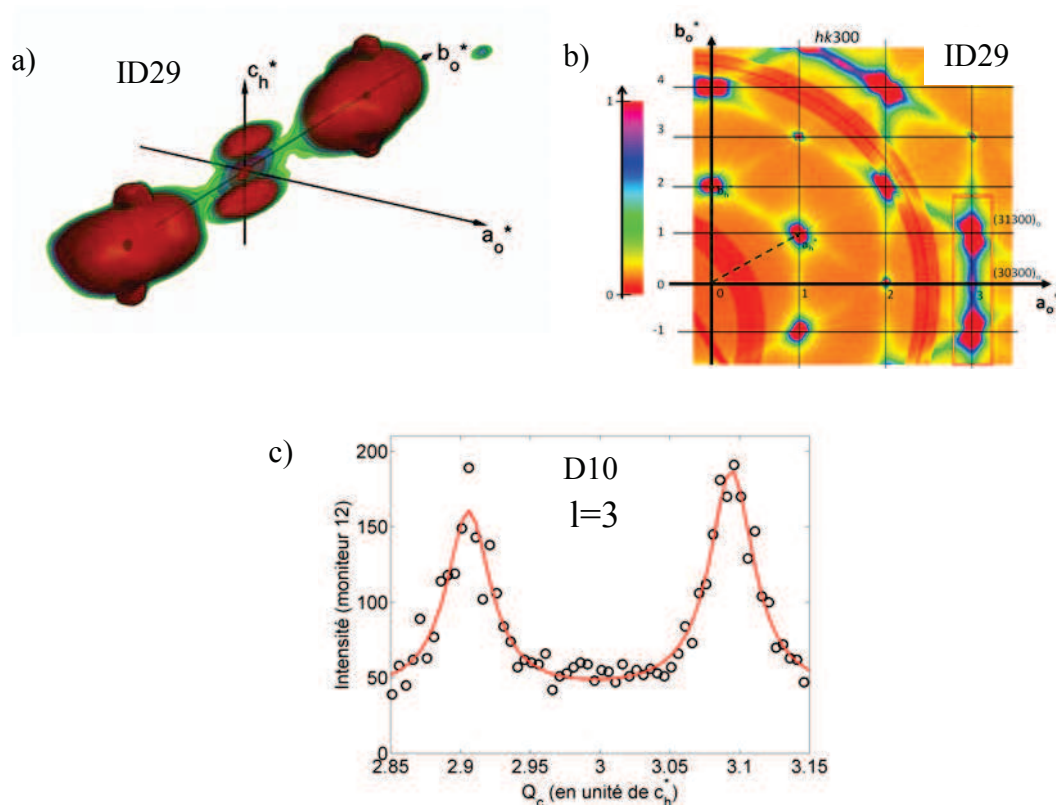


FIG IV-20: (a) isosurfaces de diffusion diffuse autour de la position  $(3\ 0\ 3\ 0)$  en notation de basse symétrie extraites de mesures de diffusion de rayon X (ID29, ESRF). (b) coupe dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ . (c) profil de diffusion diffuse à énergie nulle suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  sur la ligne de surstructure  $(3\ 0\ l\ m\ n)$  autour de la position  $l=3$ , mesuré sur le spectromètre D10 (ILL).

Le résultat de l'étude inélastique au point critique  $(3\ 0\ 3\ 0\ 1)$  est présenté figure IV-21. Le poids de la composante quasiélastique est beaucoup plus important qu'autour du plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ . Le profil est bien décrit par une fonction lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur de 53 GHz. La contribution de la diffusion incohérente est prise en compte par l'introduction d'une fonction lorentzienne de largeur fixée à 50 GHz et d'intensité fixée par la contribution autour de  $\mathbf{q}_s$ , tel qu'observable sur le balayage à énergie nulle montré sur la figure IV-16.

Ces deux études montrent qu'il est nécessaire d'avoir une composante importante selon  $\mathbf{c}^*$ , en l'occurrence  $l=3$  au point  $(3\ 0\ 3\ 0\ 1)$  pour que la signature critique fasse apparaître une composante dynamique. Le fait que cette signature soit totalement élastique lorsque le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  est quasiment orthogonal au vecteur  $\mathbf{q}_s$ , ce qui est le cas pour  $l=0$  au point  $(2\ 3\ 0\ 0\ 1)$ , corrobore très fortement notre hypothèse de fluctuations critiques de type glissement selon la direction d'incommensurabilité. En ce sens, l'observation dynamique en  $(3\ 0\ 3\ 0\ 1)$  pourrait être interprétée comme la mise en évidence d'un amollissement de type phason conduisant à la nouvelle phase de dimension 5.

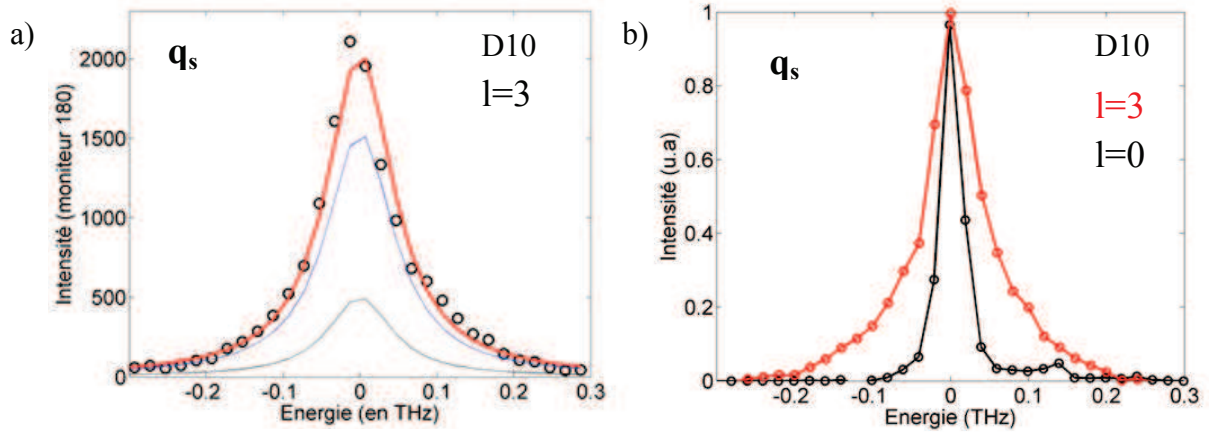


FIG IV-21: (a) balayage inélastique en position critique (3 0 3 0 1) et (b) comparaison des balayages inélastiques en positions (2 3 0 0 1) et (3 0 3 0 1), normalisés à leur maximum respectif.

## D. Conclusion

Ce chapitre constitue une étude complète de la brisure de symétrie dans un superspace, considérant une transition d'une phase hexagonale de rang 4 vers une phase orthorhombique de rang 5. La transition de phase étudiée est particulièrement complexe en ce sens qu'elle associe deux paramètres d'ordre « orthogonaux », l'un concernant l'espace physique, cisaillement que nous avons montré ferroélastique c'est-à-dire sans doublement de maille pour la structure moyenne de dimension 4, l'autre ne doublant que l'espace interne du superspace. La détermination de la séquence de phases dans le superspace, phase I  $P6_122(00\gamma)$  et phase II  $C222_1(00\gamma)(10\delta)$ , permet de conclure à une relation de groupe/sous-groupe entre ces phases. Les paramètres d'ordre ont ainsi pu être définis, l'un centre de zone l'autre en  $\mathbf{q}_s = \mathbf{b}_o^* + \delta \mathbf{c}_h^*$  (voir figure III-5). Dans le superspace de dimension 5, qui caractérise cette phase II, tous les vecteurs critiques de type (0 0 0 0 n) sont évidemment équivalents. A ce stade de notre étude, le plus petit vecteur critique observé dans la maille réciproque de rang 5 est caractérisé par  $\delta = 0.092$ . C'est autour de ce point qui correspond à l'intensité la plus forte, que toutes nos études de phénomènes critiques statiques ou dynamiques ont été réalisées. L'augmentation de la dimensionnalité du superspace est liée à l'apparition d'une modulation incommensurable supplémentaire caractérisée par la longueur réciproque  $\delta \mathbf{c}_h^*$ . Cette modulation est en antiphase d'un canal à l'autre du composite. Les aspects statiques des fluctuations critiques des paramètres d'ordre ont été étudiés essentiellement par diffraction X sur rayonnement synchrotron par mesure tridimensionnelle de la diffusion diffuse critique. En  $\mathbf{q}_s$ , ces études statiques ont révélé des longueurs de corrélation extrêmement élevées dans la direction d'incommensurabilité ( $\xi \sim 1500 \text{ \AA}$  à  $T_{c1} + 2K$ ), les longueurs de corrélation associées à ce paramètre d'ordre étant plus habituelles dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) :  $\xi_a$  et  $\xi_b \sim 250 \text{ \AA}$ . Ce résultat a été interprété comme pouvant résulter d'un mode de phonon ou de phason mou conduisant à

cette mise en ordre en antiphase de cette longue modulation incommensurable supplémentaire. Dans cette hypothèse, les composantes des fluctuations du paramètre d'ordre en  $\mathbf{q}_s$  auraient essentiellement des contributions de déplacement selon la direction incommensurable  $\mathbf{c}$ . Pour valider cette hypothèse, il était essentiel de faire l'analyse dynamique des fluctuations du paramètre d'ordre. Ces études sont particulièrement complexes car elles nécessitent d'explorer des zones très différentes de l'espace réciproque. Ceci n'est pas possible sur un spectromètre trois axes habituel qui est limité à un plan réciproque de diffusion (plus ou moins une dizaine de degrés). L'unique instrument adapté à une telle étude est le spectromètre D10 à l'ILL qui couple spectromètre trois axes et diffractomètre quatre cercles donnant ainsi l'opportunité unique d'analyser en énergie n'importe où dans l'espace réciproque. Malheureusement, le flux sur cet instrument est faible et peut-être plus gênant encore les programmes d'analyse de données intégrant la fonction de résolution à quatre dimensions ( $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  et énergie) n'existent pas. Ces réserves étant mises, les analyses sur le spectromètre D10 se sont révélées particulièrement intéressantes. Elles montrent qu'avec une composante importante selon  $\mathbf{c}^*$ , en l'occurrence  $l=3$  au point  $(3 \ -1 \ 3 \ 0 \ 1)$ , la signature critique en  $\mathbf{q}_s$  est purement dynamique. Le fait que cette signature soit totalement élastique lorsque le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  est quasiment orthogonal à ce vecteur  $\mathbf{q}_s$ , ce qui est le cas pour  $l=0$  au point  $(2 \ 3 \ 0 \ 0 \ 1)$ , corrobore très fortement notre hypothèse de fluctuations critiques de types glissement selon la direction d'incommensurabilité. En ce sens, l'observation dynamique en  $(3 \ 0 \ 3 \ 0 \ 1)$  pour être interprétée comme la mise en évidence d'un amollissement de type phason conduisant à la nouvelle phase de dimension 5. En parallèle, nous avons mis en évidence de façon indiscutable le caractère dynamique de la fluctuation du paramètre d'ordre conduisant au cisaillement. Suivant notre propre analyse, cette étude n'étant pas (et ne pouvant pas être) réalisée directement sur la Bragg de structure, c'est-à-dire en centre de zone, cette diffusion diffuse dynamique n'est pas critique (divergente) aux points de l'espace réciproques analysés. Il est à priori surprenant qu'une telle diffusion diffuse existe avec un maximum indiscutable aux points  $(h \ k \ l \ 0 \ 0)$  avec  $h+k$  impairs et  $l$  quelconques sachant qu'il n'apparaît pas de Bragg de surstructure en ces points là dans la phase ordonnée dite phase II. Cela reflète sûrement le faible coût énergétique pour créer des fluctuations de cisaillement dans une structure hexagonale. Ce résultat était finalement sous-tendu par les simulations de dynamique moléculaires où les deux types de cisaillement ferro et antiferro-distorsifs sont assez proches énergétiquement (*Wellberry1996*). Cela est aussi consistant avec les observations expérimentales que nous faisons pour l'ensemble de la famille des alcane/urées où de faibles changements induisent tantôt l'une tantôt l'autre des solutions structurales.

# **Chapitre V**

## **Etude par diffusion X inélastique de la dynamique dans le *n*-nonadécane/urée**





## A. Etudes sur le spectromètre de diffusion inélastique des rayons X sur la ligne de lumière ID28 à l'ERSF

Le spectromètre ID28 a été présenté brièvement dans le chapitre II. A l'ERSF le flux de rayonnement synchrotron étant très élevé, il autorise d'avoir encore suffisamment de flux pour mesurer des processus inélastiques par des méthodes de rétrodiffusion sur des plans hhh du silicium, pour des valeurs de  $h$  allant jusqu'à  $h=13$ . Toutefois, le flux étant 5 fois plus fort pour  $n=12$ , c'est cette configuration qui nous est apparue optimum pour concilier statistique suffisante et bonne résolution en énergie (voir chapitre II p.56). Pour obtenir un signal suffisant dans un cristal organique, l'utilisation de gros cristaux est absolument indispensable. Des cristaux hydrogénés de  $n$ -nonadécane/urée de  $8*5*5\text{mm}^3$  nous ont été fournis par T. Breczewski de l'université de Bilbao (Espagne). Cette taille est optimum pour des cristaux organiques, l'échantillon absorbant alors environ la moitié du rayonnement X qui le traverse. La technique basée sur la rétrodiffusion réduisant le flux de rayonnement synchrotron reçu par le cristal, celui-ci n'est aucunement abîmé même après une semaine entière de mesure. L'utilisation de cristaux de très grande taille étant inhabituelle, elle a nécessité une adaptation de l'environnement échantillon, en l'occurrence la réalisation d'un cryostat ad hoc, qui a été effectuée par A. Bosak, scientifique de la ligne de lumière ID28.

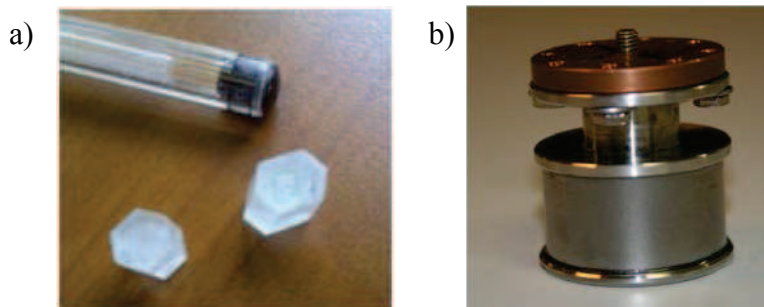


FIG. V-1 : (a) Photographie des cristaux totalement hydrogénés de  $n$ -nonadécane/urée utilisés lors de l'expérience sur la ligne de lumière ID28 (forme hexagonale et de taille comparable à un stylo). (b) Chambre fermée du cryostat réalisée pour les expériences sur ID28.

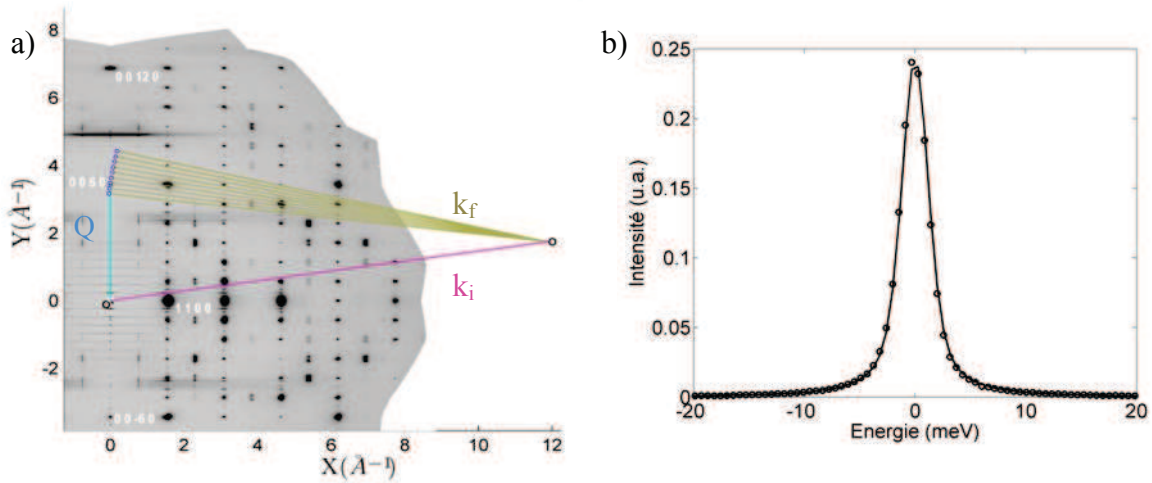


FIG. V-2 : (a) Représentation schématique d'une configuration de mesures inélastiques sur le spectromètre ID28 avec la longueur d'onde incidente  $\lambda_i=0.54\text{\AA}$  (Si (12 1 2 12)), illustré pour le plan de diffraction ( $\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) du *n*-nonadécane/urée. Neufs détecteurs, schématisés par des ronds, sont utilisés. (b) Fonction de résolution mesurée sur le détecteur 2 du spectromètre ID28 en configuration Si (12 12 12) sur du plexiglas. Ces données sont analysées par une pseudo fonction de Voigt.

La fonction de résolution en énergie du spectromètre ID28 est présentée sur la figure V-2b. Elle a été mesurée en Janvier 2013, soit 3 mois avant notre expérience, dans les mêmes conditions expérimentales sur un échantillon de plexiglas. La fonction de résolution n'est pas une gaussienne et présente des pieds importants. Elle est correctement décrite par une fonction de type pseudo-Voigt avec les coefficients suivant: 0.68 pour le poids de la fonction lorentzienne, 1.16 pour la largeur de la fonction gaussienne et 1.76 pour la largeur de la fonction lorentzienne. Si l'on devait caractériser cette fonction par sa demi-largeur à mi-hauteur, elle serait de  $\Delta E=1.5$  meV. Cette fonction est meilleure que celle obtenue lors d'une première expérience en 2012 qui était de  $\Delta E=1.75$  meV. Au vu de l'analyse de nos données en particulier des contributions élastiques la valeur plus élevée de  $\Delta E=1.75$  meV est mieux adaptée. Afin de ne pas amplifier artificiellement les amortissements des excitations, cette dernière valeur sera utilisée pour l'analyse de nos données. Bien évidemment, on ne peut pas espérer analyser des fréquences inférieures typiquement à la moitié de la valeur de la largeur de la fonction de résolution soit typiquement 200 GHz. Cette largeur de la fonction de résolution est nettement supérieure à celle obtenue sur un spectromètre trois axes sur neutrons froids (c'est à dire avec une faible valeur du vecteur d'onde incident  $k_i \sim 1.5 \text{\AA}^{-1}$ ):  $\Delta E \approx 30 \text{GHz}$ . Il est donc exclu d'espérer faire des analyses si précises en énergie. Signalons toutefois que si par diffusion de neutrons, on souhaite atteindre des valeurs élevées de vecteurs d'onde de transfert ( $Q \sim 10 \text{\AA}^{-1}$ ), comme c'est le cas sur le spectromètre ID28 grâce à la très courte longueur d'onde des rayons X ( $\lambda=0.5\text{\AA}$ ), la résolution en énergie est fortement dégradée, typiquement on doit utiliser un vecteur d'onde  $k_i \sim k_f \sim 4 \text{\AA}^{-1}$  avec une largeur de la résolution variant comme  $k_f^3$ .

Toutes nos études ont été effectuées dans le plan (hhl) du *n*-nonadécane/urée (en notation de la phase haute symétrie). L'observation de la diffusion diffuse mesurée en diffraction très haut flux/haute résolution permet de localiser les zones de l'espace réciproque où sont potentiellement attendus des excitations basse fréquence. Le plan (hhl) reconstruit à partir de mesures sur la ligne de lumière ID29 (ESRSF) à température ambiante est présenté figure V-3. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la présentation des résultats obtenus selon la direction d'incommensurabilité  $c^*$ .

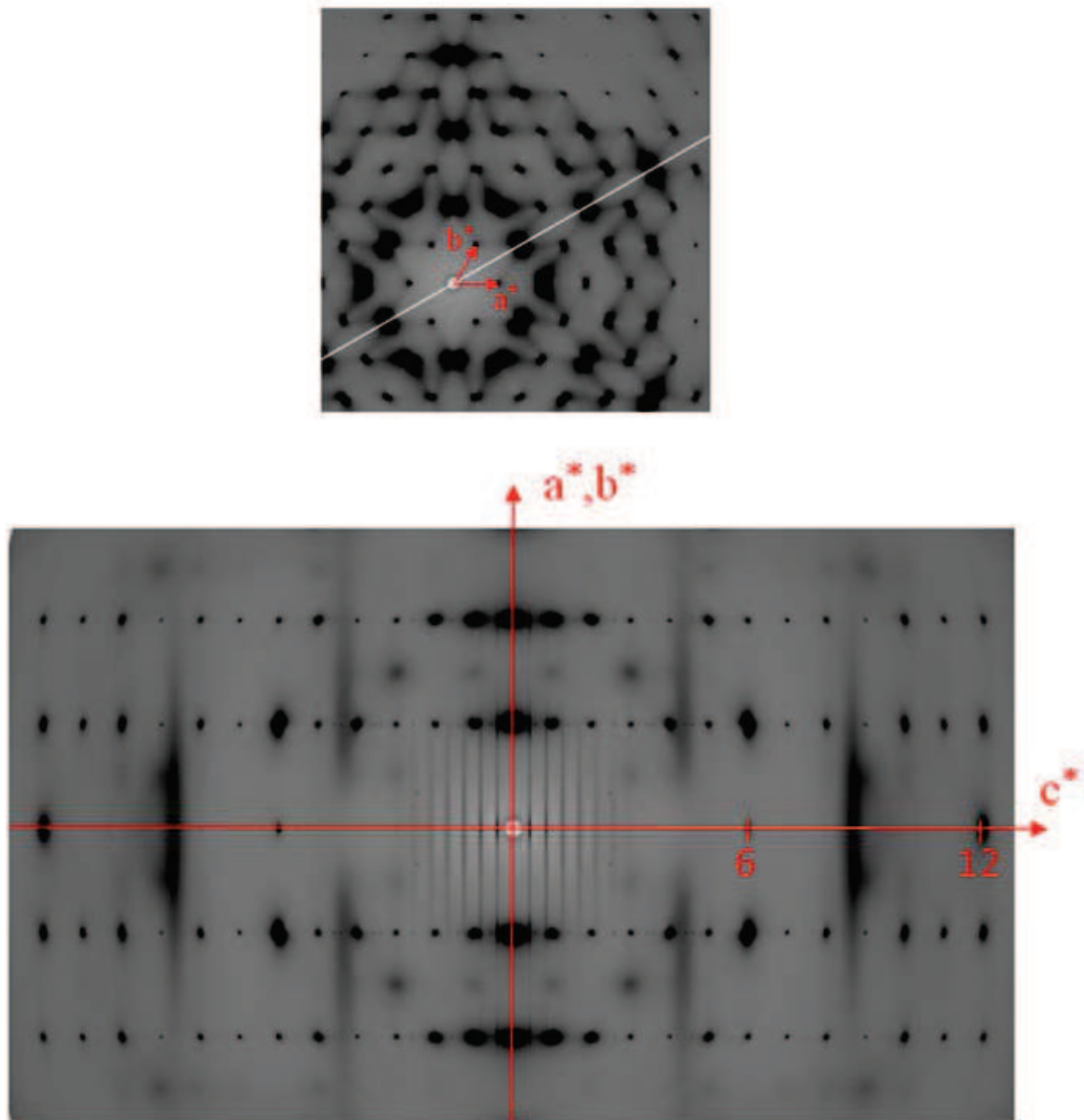


FIG V-3: Plans réciproques (hk0) (en haut) et (hhl) (en bas) du *n*-nonadécane/urée à température ambiante, reconstruits à partir de mesures de diffraction sur la ligne de lumière ID29 (ESRF). Dans le plan (hk0), la ligne blanche indique la direction du plan (hhl).

## B- Dynamique collective dans un cristal sans zone de Brillouin

La description des modes de vibration dans un cristal aperiodique reste une gageure compte-tenu de l'absence de zone de Brillouin comme discuté dans l'introduction de ce mémoire. La majorité des études antérieures s'est focalisée sur les branches de phonons acoustiques émergeant des Bragg fortes dans la direction d'incommensurabilité. Les figures V-4 montrent de telles courbes avec des branches de dispersion spécifiques pour chaque sous-réseau réciproque dans des composites aperiodiques. Dans tous les cas, le comportement des branches de phonon était celui attendu dans la limite hydrodynamique, c'est à dire une loi linéaire (sans gap) pour la fréquence  $\omega = vq$  et un amortissement tendant vers zéro sur les pics de Bragg ( $\Gamma_q = Dq^2$  dans cette limite acoustique). Les études par diffusion de neutrons réalisées sur le composé d'inclusion de *n*-nonadécane/urée avaient précédemment révélé un résultat doublement différent: d'une part l'amortissement était constant en fonction de  $q$  et d'autre part un gap en énergie apparaissait sur la branche de phonon acoustique mesurée sur une Bragg forte du sous-réseau d'urée (Toudic 2011). Les conditions d'extinction systématiques du groupe de superspace  $P6_122(00\gamma)$  implique l'extinction systématique de toutes les raies  $(0\ 0\ l\ 0)$  sauf pour  $l=6n$ . La première raie de Bragg accessible est donc la raie  $(0\ 0\ 6\ 0)$  et elle s'est révélée bien trop faible pour mesurer par diffusion de neutrons la branche de phonon acoustique longitudinale associée. La raie de Bragg  $(0\ 0\ 12\ 0)$  était inaccessible même avec des neutrons thermiques. L'étude avait donc été réalisée autour d'une raie de Bragg hors axe  $c^*$ , c'est à dire avec une composante  $h \neq 0$ , en l'occurrence la raie  $(1\ 0\ 4\ 0)$  dans la notation de haute symétrie. Ainsi une composante de phonon acoustique transverse était mesurée simultanément. La diffusion X inélastique offre une opportunité unique de mesurer la branche de phonon longitudinale acoustique pure suivant la direction d'incommensurabilité  $c^*$ , y compris dans les phases ordonnées ferroélastiques.

### B. 1. Branches de phonons acoustiques mesurées autour du pic de Bragg du sous-réseau d'urée $(0\ 0\ 12\ 0)$ .

Différentes études ont été réalisées autour de la raie de Bragg  $(0\ 0\ 12\ 0)$ , à différentes températures. Les mesures réalisées à température ambiante reproduisent les résultats discutés ci-après avec un amortissement élevé et ils ne seront pas montrés ici. Dans ce paragraphe, nous présenterons uniquement les résultats obtenus dans la phase II du *n*-nonadécane/urée, à  $T=145K$ . Ces mesures ont pu être réalisées en-dessous de la température de transition de phase ferroélastique puisque les raies de Bragg sur l'axe  $c^*$  ne sont pas éclatées par l'apparition des domaines induits par la brisure de symétrie. Une telle mesure n'était pas possible par diffusion de neutrons puisque la raie retenue était hors axe  $c^*$ . L'intérêt d'abaisser la température est de réduire l'amortissement naturel des modes de phonons, valeur typiquement proportionnelle à la température ( $\Gamma_q \propto k_B T$ ). Les mesures à plus basses températures sont apparues fortement canulées par la très forte densité de pics de Bragg en positions combinatoires apparaissant dans la phase III.

(0 0 12 0) LA

*n*-nonadécane/urée (*n*-C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>/CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

T=145K

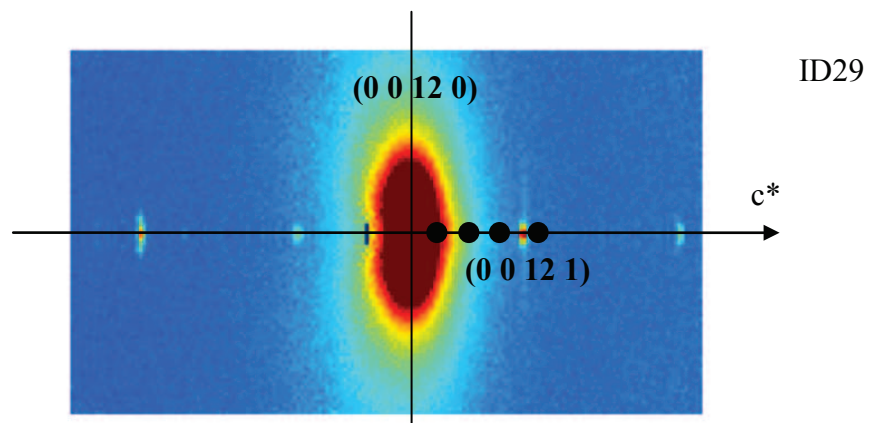
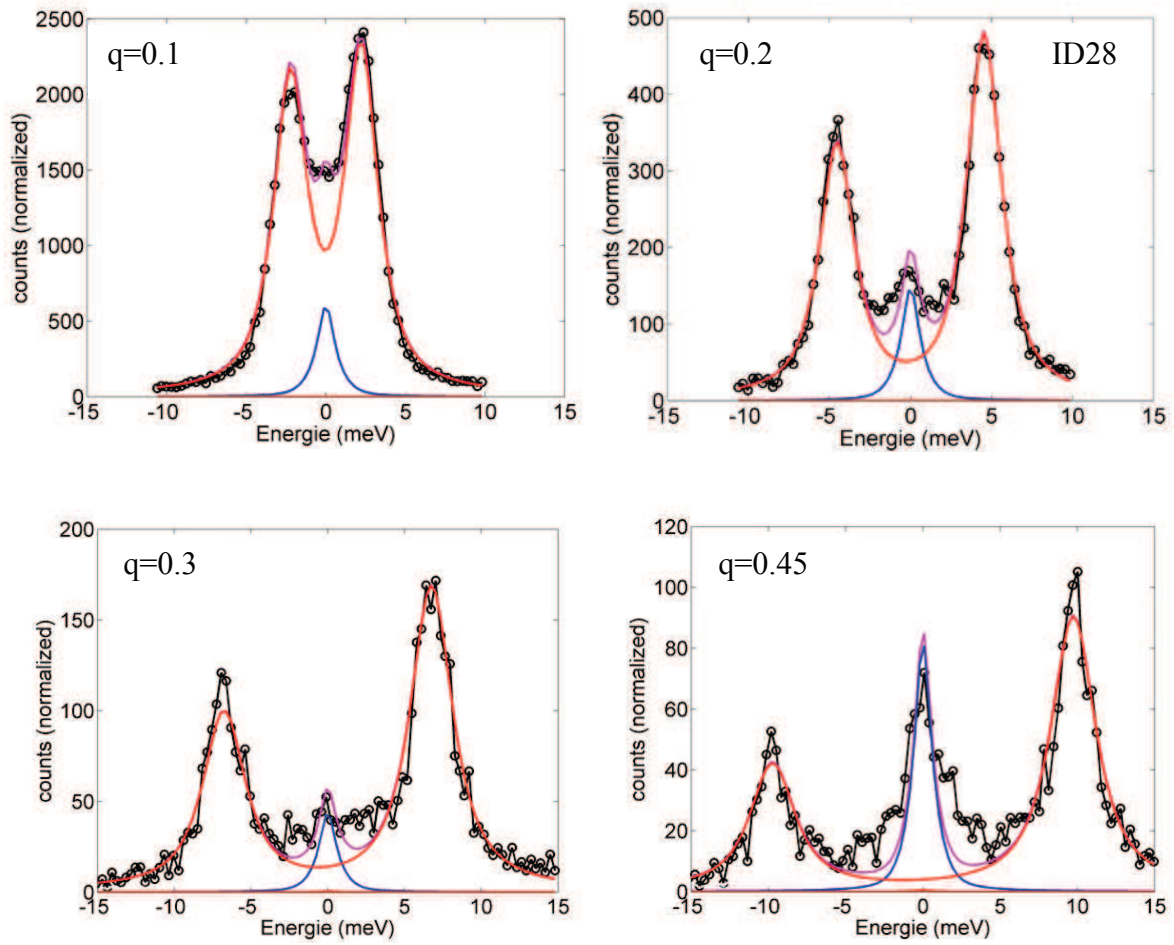


FIG V-4: Spectres en énergie du mode longitudinal acoustique du *n*-nonadécane/urée mesurés sur le spectromètre de ID28 à T=145K, en positions (0 0 12+q 0), avec q=0.1, 0.2, 0.3 et 0.45. Les positions des spectres sont indiquées par des disques noirs sur l'image de diffraction mesurée sur la ligne de lumière ID29.



Les spectres mesurés à 145K autour de la raie de Bragg (0 0 12 0) soit aux points (0 0 12+q 0) avec q=0.1, 0.2, 0.3 et 0.45 sont montrés figure V-4. Les données sont décrites par la fonction réponse de l'oscillateur harmonique amorti, introduite dans le chapitre II:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \sim \frac{\omega \Gamma_q |F_v(\mathbf{Q})|^2}{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) [(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \omega^2 \Gamma_q^2]}$$

avec  $F_v(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{f_j}{m_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_v) e^{-W_j} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j}$  le facteur de structure inélastique,  $\mathbf{Q}$  le vecteur de transfert ( $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_n + \mathbf{q}$ ),  $\Gamma_q$  est l'amortissement du mode de phonon, et  $\omega_q$  sa fréquence. Le vecteur de polarisation du phonon  $\mathbf{e}_v$  définit une règle de sélection pour l'intensité du phonon au point  $\mathbf{Q}$  suivant le produit scalaire  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_v$ . Dans la procédure d'affinement, la fonction d'oscillateur harmonique amorti est convoluée par la fonction de résolution de l'appareil, fonction discutée précédemment ( $\Delta E_{\text{HWHM}} = 1.75$  meV).

La figure V-5 présente la dépendance en vecteur d'onde de la fréquence et de l'amortissement de la branche de phonons longitudinale. La fréquence est ajustée par la fonction  $\omega_q = \omega_{\text{max}} \sin \frac{qa}{2}$ . De cette fonction une vitesse de phonons associée au sous-réseau d'urée est trouvée égale à  $5,1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce résultat est à comparer à celui déterminé par diffusion Brillouin (en centre de zone) pour le composite soit  $4.8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  (voir Figure IV-6), et par diffusion cohérente de neutrons dans le composé totalement deutéré de *n*-nonadécane/urée autour de la raie de Bragg de l'urée (1 0 4 0) soit  $6.2 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  (Toudic 2011). L'amortissement de la branche de phonon en fonction de  $\mathbf{q}$  a pu être mesuré bien au-delà de ce qui était mesurable par diffusion de neutrons ( $q \approx 0.2$ ). Nos données expérimentales présentent deux plateaux de part et d'autre de  $q \approx 0.25$ : le premier plateau de l'ordre de 300 GHz et le deuxième plateau de l'ordre de 500 GHz. Sur la figure V-5 est présenté en pointillés rouges le comportement attendu pour un mode hydrodynamique de type acoustique en  $Dq^2$  avec la valeur de  $D$  extrapolées à partir de données de diffusion Brillouin. Ici l'absence de dépendance en  $q^2$  pour les plus grandes valeurs de  $q$  s'interprète comme la perte du caractère acoustique de cette branche, l'amortissement tendant alors vers la valeur naturelle à cette température de ce mode à caractère devenu plutôt optique. Pour les faibles valeurs de  $q$ , la valeur constante de l'amortissement est en accord avec celle observée par diffusion de neutrons froids. Ceci confirmerait donc l'hypothèse avancée dans ce cas d'un couplage possible entre le mode longitudinal acoustique du sous-réseau d'urée et le mode de fluctuation de phase ("sliding mode") du composite. Ces deux modes sont en effet polarisés dans la même direction (la direction d'incommensurabilité) et ont des fréquences proches, le "sliding mode" ayant de plus *a priori* un amortissement non-nul comme tout phason. L'aspect dissipatif de cette branche de phason vient du fait que contrairement à un phonon acoustique de très grande longueur d'onde, un phason implique un déplacement relatif des atomes des différents sous-réseaux entre eux (le "sliding mode" correspond en  $Q=0$  au mode d'anti-translation des deux sous-réseaux en conservant le centre de masse (voir introduction, figure I-15)). La résolution sur ID28 ne permet pas de discuter une ouverture de gap de la branche de

phonon longitudinal acoustique comme annoncé par diffusion de neutrons. En effet cette valeur de 80GHz est bien trop faible par rapport à la résolution utilisée ( $\Delta E \approx 400GHz$ ) soit une valeur limite observable pour l'élargissement de l'ordre de  $\frac{\Delta E}{2}$ . Cette limite est représentée par un trait horizontal en pointillé bleu sur la figure V-5.

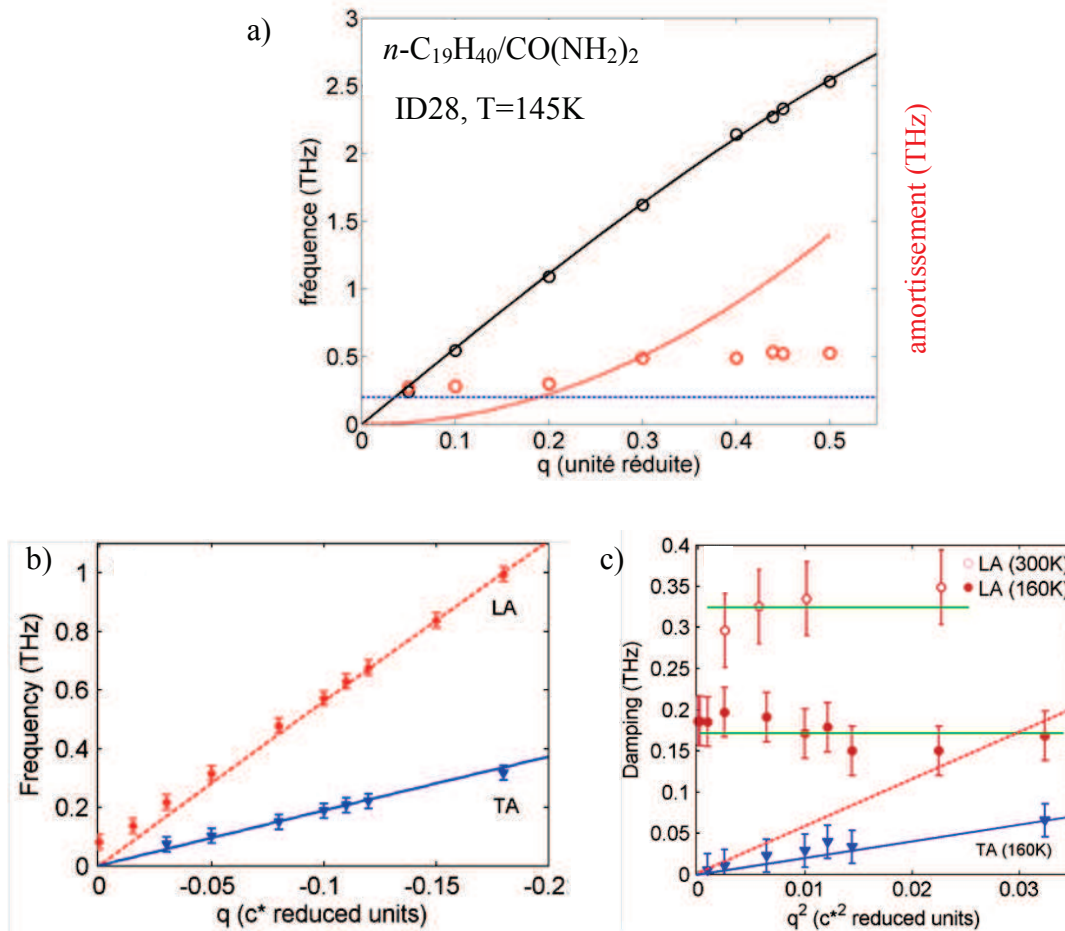


FIG V-5: (a) Etude par diffusion X inélastique sur le *n*-nonadécane/urée totalement hydrogéné: dépendance en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de la fréquence  $\omega_q$  du mode de phonon longitudinal acoustique, mesuré près de la raie de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 12 0) (cercles noirs). Ces données sont décrites par une loi  $\omega_q = \omega_{\max} \sin \frac{qa}{2}$ . Les cercles rouges présentent le comportement de l'amortissement de cette branche de phonon. La courbe rouge en pointillés décrit la dépendance attendue dans une description hydrodynamique d'un mode de type acoustique. Une limite de résolution ( $\approx \frac{\Delta E}{2}$ ) est indiquée par une ligne pointillée bleue. (b) (c) Etude par diffusion cohérente de neutron (Toudic 2011) sur le *n*-nonadécane/urée totalement deutéré, montrant respectivement la dépendance de la fréquence et de l'amortissement du mode longitudinal (en rouge) et d'un mode transverse (en bleu). Ces mesures sont réalisées dans la phase I autour de la raie de Bragg (1 0 4 0).

Un autre test de la limite en résolution de cet instrument peut être effectué en mesurant une branche de phonon transverse acoustique qui pourrait avoir un comportement standard  $\Gamma_q = Dq^2$  autour du même pic de Bragg. Une telle étude a été réalisée aux points ( $q'$ ,  $q'$ , 12 0) avec  $q'=0,1, 0,2, 0,3$  et  $0,4$ . Les spectres mesurés sont présentés sur la figure V-6. La même analyse des données a été effectuée que pour les phonons longitudinaux acoustiques. Les valeurs des fréquences en vecteur d'onde sont présentées sur la figure V-7. La pente de cette branche de phonon acoustique transverse propageant dans la direction  $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$  et polarisée suivant  $\mathbf{c}^*$ , mesurée auprès d'une Bragg du sous-réseau d'urée, est trouvée égale à  $1.8 \text{ km.s}^{-1}$ . Cette valeur est à comparer à celle mesurée dans le composite par diffusion Brillouin, valeur trouvée de l'ordre de  $2 \text{ km.s}^{-1}$  (voir figure IV-6). L'évolution de l'amortissement, présentée sur la même figure, suit une loi en  $\Gamma_q = Dq^2$  pour les plus grandes valeurs de  $q$ ,  $D$  étant dans le rapport annoncé par la diffusion Brillouin (2,5 fois plus faible que pour le phonon longitudinal acoustique). A nouveau une limite est observée pour les plus petites valeurs de  $q$  à cause de la résolution en énergie. La ligne en pointillés bleus indique la valeur correspondante (200 GHz), valeur en dessous de laquelle les barres d'erreurs sur la valeur d'amortissement déterminée deviennent très grandes.

(0 0 12 0) TA

*n*-nonadécane/urée (*n*-C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>/CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

T=145K

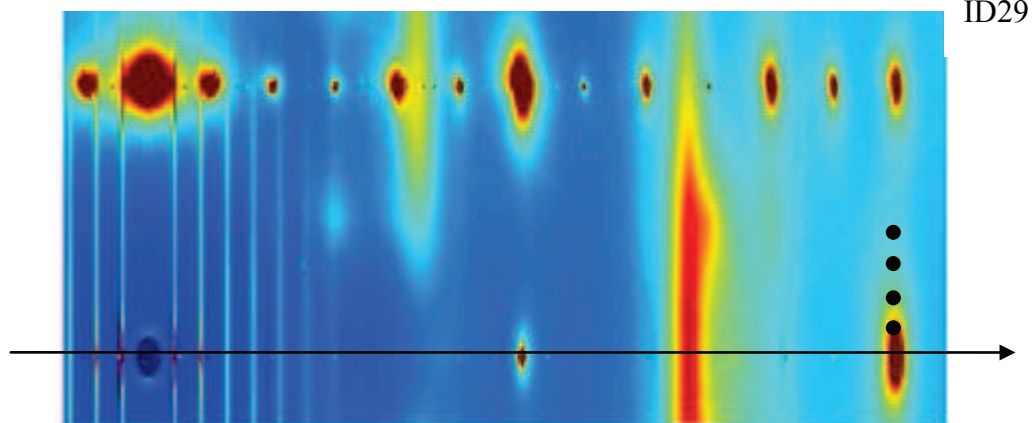
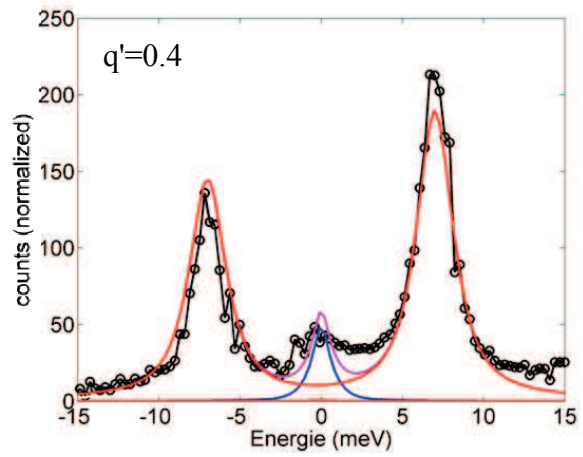
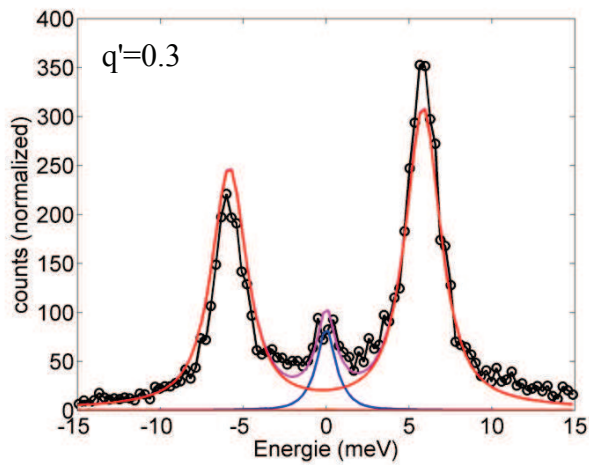
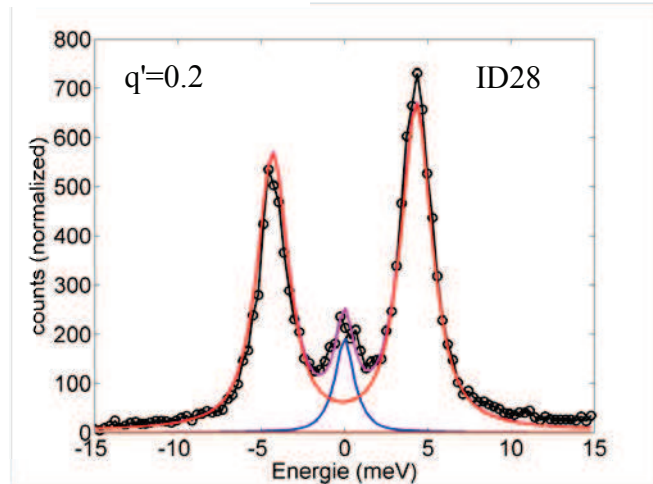
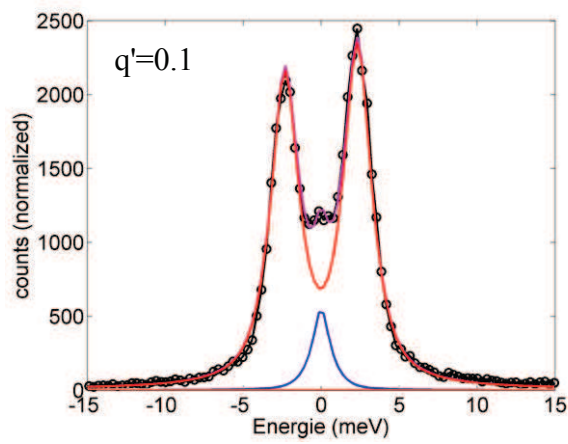


FIG V-6: Spectres en énergie d'un mode transverse acoustique du *n*-nonadécane/urée mesurés sur le spectromètre de ID28 à T=145K, en positions ( $q'$   $q'$  12 0), avec  $q=0.1, 0.2, 0.3$  et  $0.4$ . Les positions des spectres sont indiquées par des disques noirs sur l'image de diffraction mesurée sur la ligne de lumière ID29.

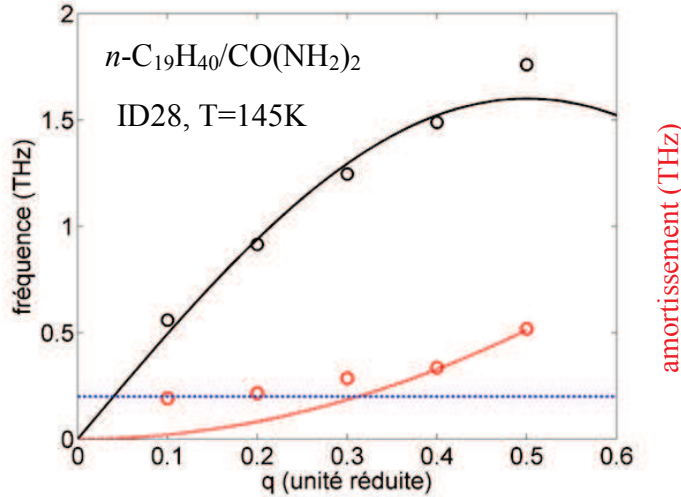


FIG V-7: Dépendance en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de la fréquence  $\omega_q$  du mode de phonon transverse acoustique, mesuré près de la raie de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 12 0) (cercles noirs). Ces données sont décrites par une loi  $\omega_q = \omega_{\max} \sin \frac{qa}{2}$ . Les cercles rouges présentent le comportement de l'amortissement de cette branche de phonon. La courbe rouge en pointillés décrit la dépendance attendue dans une description hydrodynamique d'un mode de type acoustique. Une limite de résolution ( $\approx \frac{\Delta E}{2}$ ) est indiquée par une ligne pointillée bleue.

## B. 2. Excitations collectives mesurées autour des raies de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 6 0) et de la position combinatoire (0 0 6 1).

Le flux sur la source synchrotron permet des mesures de la branche de phonon longitudinale y compris autour de la raie de Bragg (0 0 6 0), raie bien plus faible que la raie de Bragg (0 0 12 0). On rappelle que l'intensité d'un phonon acoustique est proportionnelle au facteur de structure de la raie de Bragg dont il est issu. En effet en ce point réciproque, la longueur d'onde du mode acoustique devient infinie et donc tous les atomes se traduisent en phase. Alors, le facteur de structure inélastique  $F_y(\mathbf{Q} \approx \mathbf{G}_n)$  se calcule de façon triviale et sa valeur est trouvée directement proportionnelle au facteur de structure du pic de Bragg  $F_{\mathbf{G}_n}$ .

Les études présentées ci-après ont été réalisées dans la phase II du *n*-nonadécane/urée à la température  $T=145\text{K}$ . Les spectres sont mesurés suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  aux points (0 0 6+q 0), avec  $q=0.22, 0.46, 0.63$  et  $0.78$ . Ils sont montrés sur la figure V-8. Sur cette figure est aussi présentée l'image de diffraction autour de ces positions mesurées dans cette phase II. Elle révèle une forte densité de pic de Bragg au voisinage de la raie (0 0 6 0). Le choix des positions  $q$  où les mesures ont été réalisées a été contraint par la nécessité de réduire au maximum la contribution élastique due à ces nombreux pics de Bragg dans les spectres mesurés. Les spectres mesurés aux plus faibles valeurs de  $q$  font apparaître la contribution de



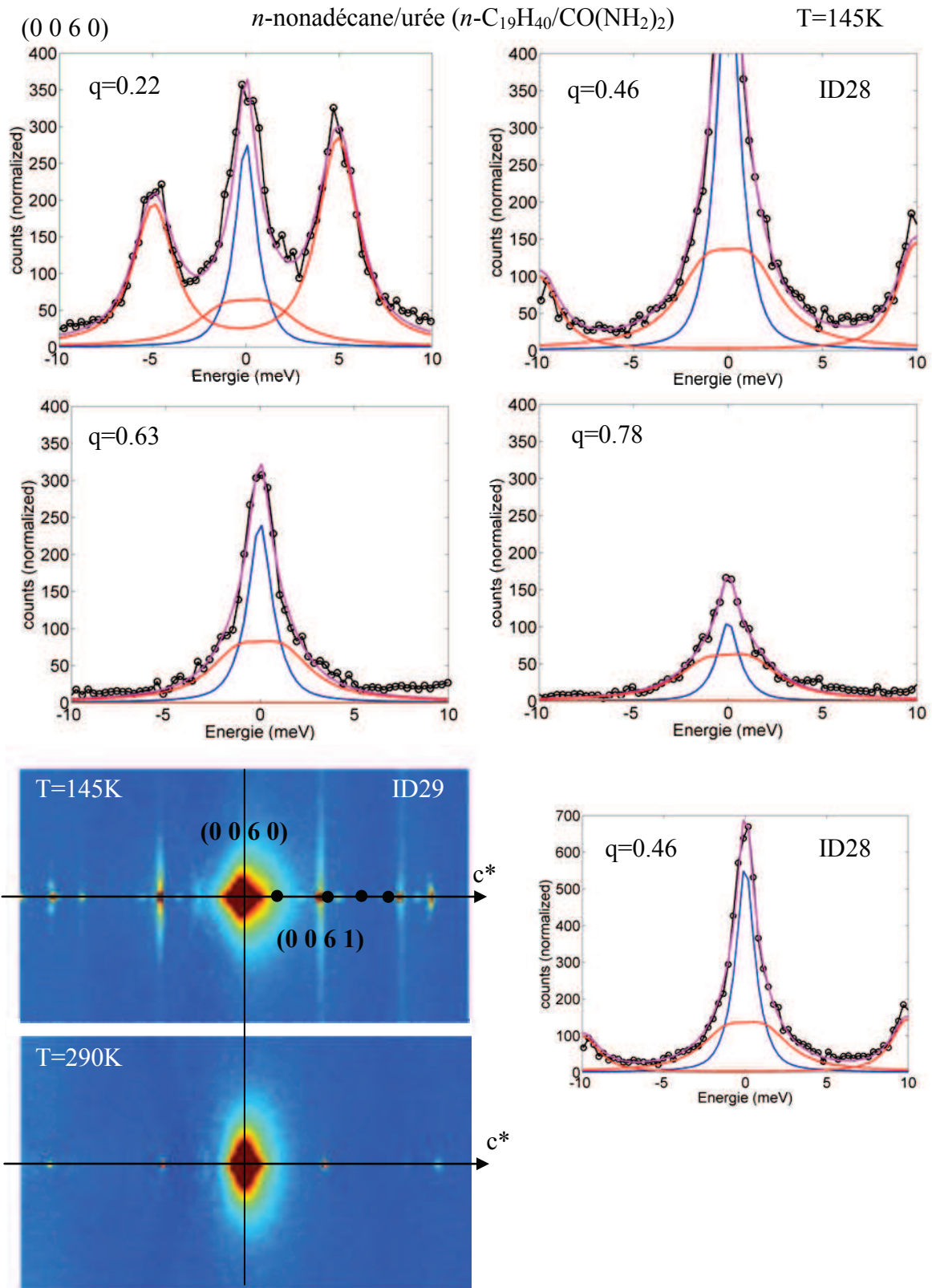


FIG V-8: Spectres en énergie du  $n$ -nonadécane/urée mesurés sur le spectromètre de ID28 à T=145K, en positions (0 0 6+q 0), avec q=0.22, 0.46, 0.63 et 0.78 (disques noirs): pour comparaison, la même échelle en ordonnée est choisie. En bas à droite, spectre en q=0.46 à pleine échelle. En bas à gauche, images de diffraction mesurée autour de ces points à T=145K et à température ambiante sur la ligne de lumière ID29.



la branche de phonon longitudinal acoustique partant de ce pic de Bragg, précédemment discuté autour du point (0 0 12 0) (voir figures V-4 et V-5). Les valeurs des fréquences extraites des mesures effectuées autour de la raie (0 0 6 0) sont présentées sur la figure V-9a. Ces fréquences sont décrites par la loi  $\omega_q = \omega_{\max} \sin \frac{qa}{2}$ , avec la même pente que celle déterminée lors de l'étude effectuée autour de la raie de Bragg (0 0 12 0). L'amortissement de cette branche de phonon a été contraint à la valeur déterminée aux points équivalents autour de la raie (0 0 12 0).

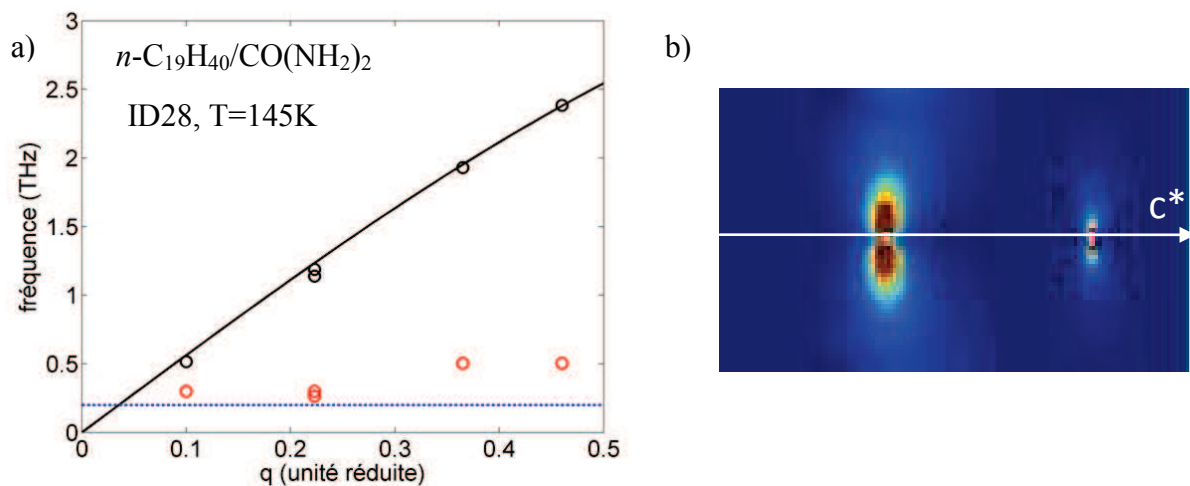


FIG. V-9: (a) Dépendance en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de la fréquence  $\omega_q$  du mode de phonon longitudinal acoustique, mesuré près de la raie de Bragg du sous-réseau d'urée (0 0 6 0) (cercles noirs). Ces données sont décrites par une loi  $\omega_q = \omega_{\max} \sin \frac{qa}{2}$ . Les cercles rouges présentent le comportement de l'amortissement de cette branche de phonon, ces valeurs étant contraintes à celles déterminées autour de la raie (0 0 12 0). Une limite de résolution ( $\approx \frac{\Delta E}{2}$ ) est indiquée par une ligne pointillée bleue. (b) Forme calculée de la diffusion diffuse associée aux phonons acoustiques longitudinaux et transverses (Thermal Diffuse Scattering), autour de pics Bragg situé sur un axe de symétrie du composite de *n*-alcane/urée (voir figure IV-5).

Les images de diffraction présentées sur la figure V-8 à température ambiante et à  $T=145\text{K}$  révèlent la diffusion diffuse de type TDS autour de la raie de Bragg (0 0 6 0). Cette remarque vaut aussi pour la figure V-4 pour la raie de Bragg (0 0 12 0) à 145K. Pour cette raie, ainsi que pour la raie (0 0 6 0) à température ambiante, la forme de cette diffusion diffuse est allongée dans la direction perpendiculaire à la direction de propagation, comme prédit par la simple prise en compte des contribution provenant des modes longitudinaux et transverse usuels (voir figure V-9b). Par contre une contribution plus forte suivant l'axe  $c^*$  apparaît dans la phase II autour de la raie (0 0 6 0). Ce résultat pourrait signifier la contribution suivant cette direction d'une excitation longitudinale acoustique de plus basse fréquence que la branche de phonon acoustique longitudinale. L'observation des spectres présentés sur la figure V-8 montre que l'affinement des données par un simple pic élastique n'est pas satisfaisant pour

décrire la partie centrale des spectres mesurés. Une difficulté dans la comparaison de ces spectres est liée à la variation de la contribution élastique d'un point à l'autre. Cette variation de la contribution élastique est liée à la contribution de pics de Bragg même très faibles mais en grande densité dans cette phase. Cette variation ne contiendrait *a priori* pas d'information physique en lien avec la dynamique discutée ici. Dans ce cas, on peut se focaliser uniquement sur la composante quasiélastique au pied de ce pic élastique. Pour illustrer cela, la même échelle est en ordonnée ( $y_{\max}=400$ ) a été retenue sur la figure V-8. La composante centrale quasiélastique peut être décrite dans une première approximation par une fonction d'oscillateur harmonique suramorti de demi-largeur à mi-hauteur de l'ordre de 130 GHz ( $\omega_c = 1.2 \text{ meV}, \Gamma_c = 2.5 \text{ meV}$  soit  $\frac{\omega_c^2}{\Gamma_c} = 0.55 \text{ meV}$ ). De façon peut-être fortuite, cette valeur est comparable à la valeur de l'amortissement mesuré pour la branche de phonon longitudinale acoustique de même polarisation. L'observation de la figure V-10 montre que la composante quasiélastique est maximum autour de la valeur  $q=\gamma$ , ce qui est en faveur d'une contribution que l'on pourrait associer à la position combinatoire (0 0 6 1). L'origine de cette composante quasiélastique reste pour l'instant inconnue. Sa position dans l'espace réciproque proche d'une raie combinatoire, c'est-à-dire près d'un pic de Bragg avec une composante  $Q_{\text{perp}}$  selon la direction perpendiculaire (ou interne) du superespace, pourrait faire penser à une mesure directe de la branche de phason.

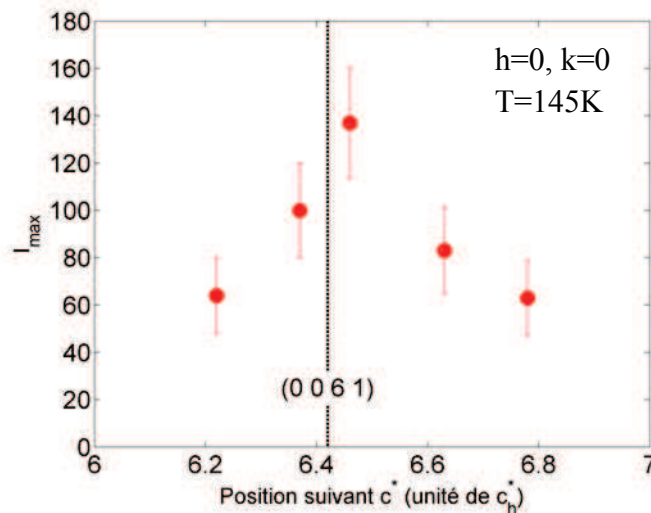


FIG. V-10: Dépendance de l'intensité de la composante quasiélastique mesurée à 145K sur le spectromètre ID28 en fonction de la position suivant  $c^*$ .

Une différence notable apparaît dans les images de diffraction autour des points (0 0 6 0) et (0 0 12 0) à  $T=145\text{K}$ , tels qu'ils ont été mesurés sur la ligne de lumière ID29 (ESRF). Clairement, une signature assez forte apparaît en position combinatoire (0 0 6 1) sous la forme d'un pic de Bragg et d'un plan diffus perpendiculaire à  $c^*$ . La figure V-11 présente les spectres mesurés sur le plan diffus en position combinatoire (0.11 0.11 6 1) et à la même côte

hors de ce plan (0.11 0.11 6.32 0). Ces spectres révèlent la dépendance attendue pour la branche de phonons longitudinale acoustique. Ces mesures n'étant pas effectuée sur l'axe, on ne peut pas exclure une mesure simultanée à plus basse fréquence d'une branche de phonon transverse acoustique. La mesure effectuée en position (0.11 0.11 6 1) aurait pu être un test de la polarisation de notre composante quasiélastique. En effet si le mode de vibration associé à la composante de type oscillateur harmonique suramorti était polarisé suivant  $c^*$ , ce qui serait attendu pour un mode de type "sliding mode" dans ce matériaux, sa contribution dans une direction orthogonale devrait être nulle.

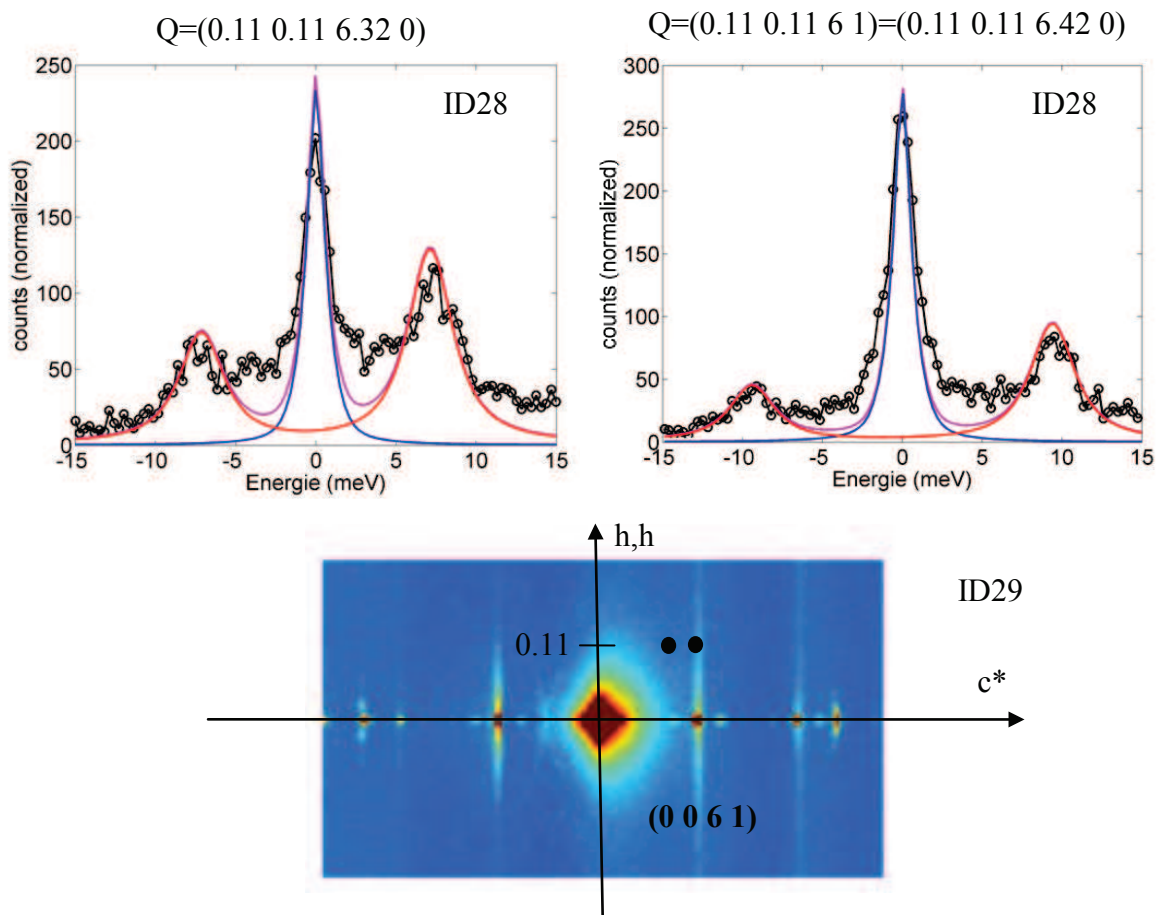


FIG V-11 : Spectres en énergie des excitations du *n*-nonadécane/urée mesurés sur le spectromètre de ID28 à  $T=145K$ , en positions (0.11 0.11 6.32 0) et (0.11 0.11 6 1). Les positions des spectres sont indiquées par des disques noirs sur l'image de diffraction mesurée sur la ligne de lumière ID29.

L'observation de la figure V-11 au point (0.11 0.11 6 1) montre la persistance d'une composante quasiélastique du même ordre de grandeur que suivant l'axe  $c^*$ . Toutefois, ce test n'est pas probant, car la signature en position combinatoire n'est pas un pic de Bragg seul mais un plan orthogonal à  $c^*$ . Ainsi, la mesure que nous avons effectuée est une mesure faite sur ce plan. La mesure faite hors plan semble indiquer une contribution plus faible de la composante

quasiélastique. Ces mesures sont évidemment très préliminaires et nécessiteront d'être reprises avec une meilleure statistique et si possible une bien meilleure résolution en énergie. Signalons qu'une telle observation n'avait jusqu'à présent jamais été réalisée sur ces matériaux. Ce résultat nécessite cependant d'être confirmé.

### C. Analyse de la dynamique individuelle des alcanes.

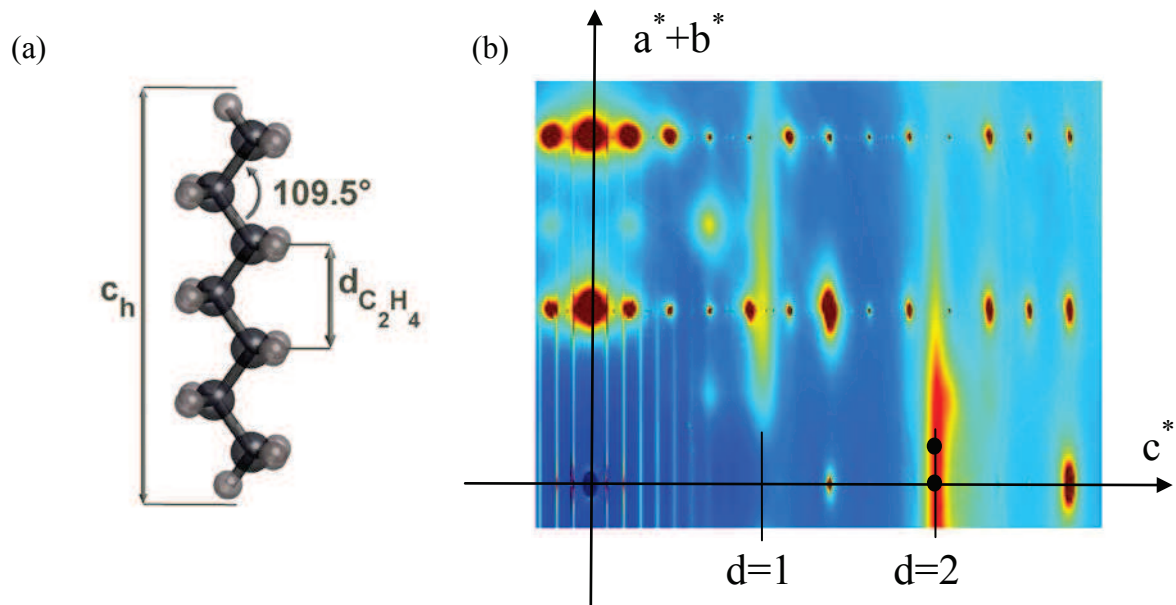


FIG. V-12 : (a) molécule d'alcane, (b) plan de diffraction du *n*-nonadécane/urée à  $T=300K$ .

La molécule d'alcane possédant une grande symétrie interne (répétition de l'objet  $C_2H_4$ , voir figure V-12a), elle a la particularité de concentrer sa diffusion diffuse moléculaire en des zones très précises de l'espace réciproque (comme les sphères de diffusion diffuse dans le cas de la molécule sphérique de  $C_{60}$  par exemple (*Neumann 1991*)). Toutes les molécules étant parallèles suivant la direction des canaux par construction, les plans de diffusion sont périodiques de période  $\frac{2\pi}{d_{C_2H_4}}$  soit  $2.47 \text{ \AA}^{-1}$ . L'objet diffractant étant de longueur finie  $L \approx c_g$ , la largeur de cette diffusion diffuse suivant la direction  $c^*$  est de l'ordre de  $\frac{2\pi}{c_g}$  soit  $c_g^*$ . L'existence d'un axe de symétrie  $2_1$  dans la construction de cette molécule implique une extinction sur l'axe pour les plans diffus d'ordre impair. Ceci est observé sur une mesure de diffraction réalisée sur le *n*-nonadécane/urée sur le diffractomètre de la ligne de lumière ID29 (voir figure V-12b). Le plan diffus d'ordre 2 est maximum en intensité sur l'axe  $c^*$ . En ce point, les modes analysés en énergie sont polarisés suivant la direction  $c^*$  et correspondent donc à des modes de translation le long des canaux. Les spectres en énergie mesurés en ces points sont présentés sur la figure V-13.

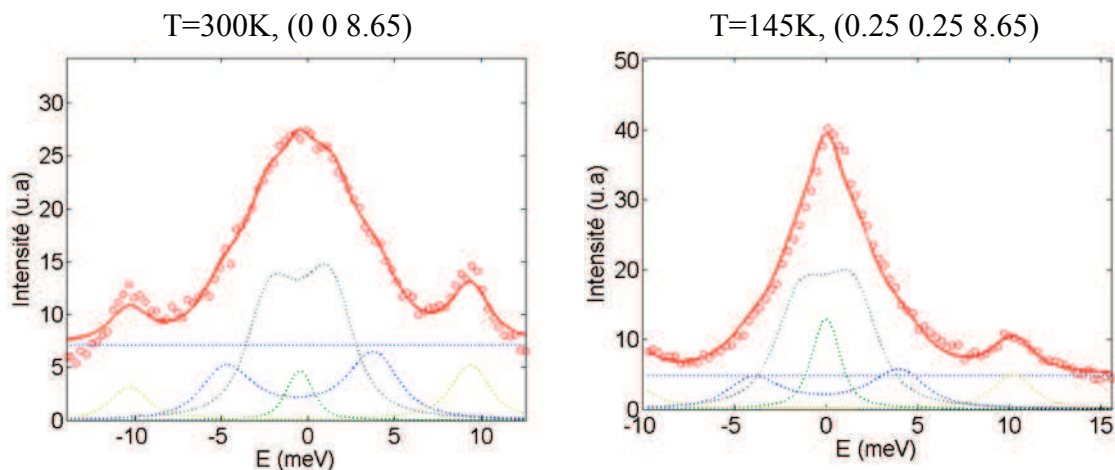


FIG. V-13: Spectres en énergie mesurés sur le second plan "d" (a) A T=300K en position (0 0 8.65). (b) A T=145K en position (0.25 0.25 8.65).

Ces données sont analysées par des fonctions réponses de type vibration-translation. Signalons tout d'abord la présence à haute fréquence (autour de 10meV soit 2.4THz) d'un mode de phonon indépendant du plan de diffusion diffuse. Nous nous intéressons ici exclusivement aux modes de vibration associés au plan de diffusion moléculaire. L'affinement des spectres nécessite l'introduction de deux modes de vibration. Ces modes ont été décrits par la fonction de l'oscillateur harmonique amorti. Afin de réduire les paramètres d'affinement, une même valeur pour l'amortissement a été utilisée pour l'ensemble des modes, soit 500GHz. Une petite composante élastique est introduite à température ambiante ( $I(E=0)=4$ ) et à T=145K ( $I(E=0)=12$ ). Cette description peut évidemment influencer la valeur déterminée des autres paramètres. Les fréquences trouvées pour les deux modes sont respectivement de l'ordre de 1THz et 600 GHz. A cause de la proximité de ces modes avec une telle résolution en énergie, il est difficile de déterminer plus précisément les paramètres caractérisant ces vibrations translationnelles. Une étude par diffusion cohérente de neutrons thermiques avait conduit à l'observation de ces deux réponses translationnelles, malgré une résolution en énergie médiocre compte-tenu du grand module du vecteur de transfert en ce point (*Lefort 2001*). Aucune interprétation n'avait alors été avancée pour expliquer ces deux excitations. Ces modes sont associés à un désordre moléculaire dynamique des molécules d'alcane considérées comme des objets non déformables. Nous ne possédons pas de modèles expliquant l'existence de deux modes de vibration translationnels avec des constantes de rappel pour ces molécules. Toutefois nous pouvons introduire une solution possible pour chacun de ces modes:

a) Considérons deux molécules voisines dans le même canal: ces molécules vibrent avec une constante de force a priori la plus élevée, expliquant ainsi le mode à plus haute fréquence.

b) Les études qui seront développées dans le chapitre VI vont introduire l'idée d'une forte corrélation entre molécules dans des canaux voisins. Cette hypothèse peut être reprise pour

considérer ici un mouvement translationnel entre deux molécules liées par des constantes de force a priori plus faible expliquant le mode de vibration de plus basse fréquence.

Ces interprétations nécessitent évidemment une bien meilleure connaissance des interactions pour être validées.

## D-Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les études dynamiques effectuées par diffusion inélastique de rayons X sur source synchrotron. Ces mesures effectuées sur le composite aperiodique de *n*-nonadécane/urée totalement hydrogéné ont été réalisées sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF. Elles ont tiré bénéfice de la connaissance des localisations de la diffusion diffuse dans ce matériau par des mesures faites en parallèle sur le diffractomètre de la ligne de lumière ID29, doté d'un détecteur bidimensionnel de très haute qualité (Pilatus 6M). Les points majeurs concernent l'analyse des branches de phonon longitudinales acoustiques directement sur l'axe d'incommensurabilité en l'occurrence autour de la raie de Bragg (0 0 12 0). Ces mesures corroborent les résultats précédemment obtenus par diffusion cohérente de neutrons froids, les généralisant dans la phase ferroélastique, dite phase II, du *n*-nonadécane/urée. Une telle mesure dans les phases de basse symétrie était exclue par diffusion de neutrons compte-tenu de l'éclatement des pics de Bragg lors du passage de la phase hexagonale vers les phases orthorhombiques de rang 5. La très bonne statistique obtenues en des temps courts permet d'envisager de poursuivre des mesures de diffusion inélastique de rayons X à des températures beaucoup plus basses dans ces matériaux, réduisant ainsi l'amortissement naturel des différentes excitations collectives présentes.

L'étude réalisée autour de la raie de Bragg (0 0 6 0) s'est révélée particulièrement positive. Outre les modes de phonons longitudinaux acoustiques mesurés auprès de la raie de Bragg (0 0 12 0), une composante quasiélastique supplémentaire est mise en évidence. Elle peut être décrite par la fonction d'oscillateur harmonique sur-amorti de demi-largeur à mi-hauteur de l'ordre de 500GHz. L'origine de cette contribution quasiélastique reste inconnue. L'hypothèse d'une contribution de type phason ("sliding mode", mode de glissement en antiphase des sous-réseaux suivant la direction d'incommensurabilité) devrait être infirmée ou confirmée par des études systématiques en fonction de la température et en d'autres points de l'espace réciproque.

Dans ce chapitre, nous analysons aussi la diffusion diffuse d'origine moléculaire, mettant en évidence deux modes propres de vibration. Ces deux modes de vibration sont décrits par des interactions d'une part entre deux molécules dans un même canal et d'autre part entre deux molécules dans des canaux voisins.

Le succès de ces mesures a nécessité l'utilisation d'un monocristal organique de grande taille (typiquement  $0.5 \times 0.5 \times 1 \text{ cm}^3$ ). La mosaïcité exceptionnelle de ces cristaux a permis



d'obtenir à la fois des informations structurales et dynamiques de grande qualité. Ces travaux montrent les nombreuses perspectives dans le domaine de l'étude du désordre dans des systèmes organiques complexes.

## **Chapitre VI**

**Les molécules invitées les plus courtes:  
des phases confinées "quasi-liquides"  
au cristal composite.**



Dans les chapitres précédents, nous avons établi les brisures de symétrie dans les composés des molécules invitées ayant une phase de haute symétrie de type « solide », de rang 4 (en l'occurrence en générale  $P6_122(00\gamma)$ ). Dans ce cas, la température de transition décroît de manière relativement monotone en fonction du nombre  $n$  de carbones dans la molécule d'alcane (voir chapitre III). Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux composés présentant une phase de type « liquide » jusqu'à de relativement basses températures (soit  $n$  variant de 7 à 12). En ce sens, la problématique traitée se rapproche de celle rencontrée dans le cadre de confinement d'ions dans des matrices rigides ( $HgAsF_6$ , chaînes d'iodes dans une matrice organique). Le caractère « liquide » du sous-système invité signifie une forte décorrélation spatiale entre canaux voisins ainsi qu'une possible forte composante translationnelle le long des canaux. Ce degré de liberté supplémentaire va être à l'origine de solutions structurales spécifiques en lien particulier avec l'apparition de déphasages non-nuls entre des canaux voisins.

## A. De la phase « liquide confiné » au composite aperiodique monoclinique intermodulé

### A.1. Le $n$ -heptane/urée: une succession de phases monocliniques

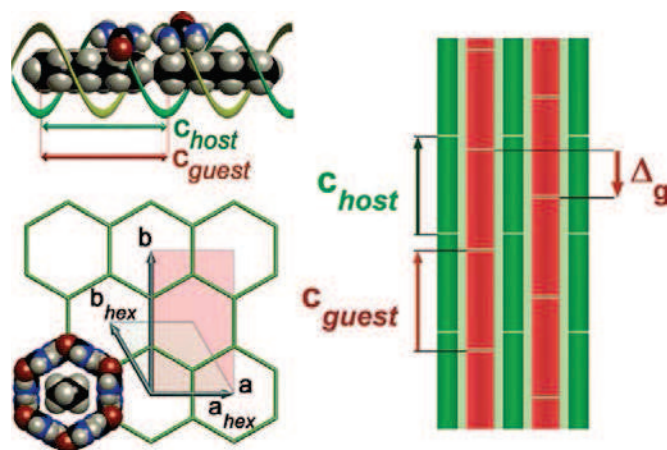


FIG VI-1: Représentation schématique de la structure du  $n$ -heptane/urée. (a)  $n$ -Heptane/urée avec des molécules d'heptane positionnées de façon arbitraire suivant l'axe des canaux (dans ce cas,  $c_h=11$  Å et  $c_g=c_h/\gamma$  avec  $\gamma=0,98$ ). (b) Projection suivant la direction des canaux montrant les vecteurs  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  de la phase hexagonale et de la phase de basse symétrie. (c) Représentation bidimensionnelle du composé définissant les paramètres  $c_h$ ,  $c_g$  et  $\Delta_g$  (déphasage entre les molécules invitées de canal à canal).

L'heptane est la molécule la plus courte pouvant co-cristalliser avec la molécule d'urée. Dans ce cristal, le pas du sous-réseau d'alcane est à peine plus long que le pas du sous-réseau d'urée, ce qui en fait un composé particulièrement difficile à synthétiser et très instable à température ambiante. La figure VI-1 montre un cliché de diffraction en cristal tournant sur  $60^\circ$  obtenu dans la phase de haute symétrie à 290K. On observe que le sous-réseau d'alcane ne présente aucune signature réciproque discrète, l'image réciproque étant constituée uniquement de plans diffus fins de type « s » perpendiculaires à l'axe des canaux, en position (hk0l) dans une notation à 4 dimensions. Ceci signifie qu'il n'existe pas de corrélations à longue portée entre la position des chaînes d'alcane des différents canaux. D'autre part, on voit clairement les deux périodicités suivant  $c^*$ , les plans diffus n'étant pas confondus avec des raies de Bragg du sous-réseau d'urée. La position de ces plans diffus suivant  $c^*$  permet de déterminer un rapport d'incommensurabilité approximatif  $\gamma=0,98$ . Dans cette phase où il n'existe par ailleurs aucune signature en position combinatoire suivant  $c^*$ , le composé peut être vu comme résultant de l'imbrication d'une matrice tridimensionnelle d'urée confinant dans ses canaux des alcanes sans interaction mesurable avec elle. Le groupe d'espace de la structure de type « solide » ne peut alors être associé qu'au sous réseau hôte. Ce groupe d'espace est ainsi de rang 3 et il est trouvé hexagonal  $P6_122$ . Les travaux concernant la transition de phase du *n*-heptane/urée ont fait l'objet d'une publication sous la référence suivante : *C. Mariette et al., The Journal of Chemical Physics 136, p. 104507 (2012)*. Cette publication est jointe à ce manuscrit et seuls les résultats majeurs seront discutés dans ce paragraphe.

Lorsque l'on abaisse la température, le cristal du *n*-heptane/urée subit une première transition de phase à  $T_{c1}=145K$ . Cette transition concerne uniquement la matrice solide d'urée, l'image de diffusion du sous-réseau d'alcane étant toujours uniquement composée de plans diffus. Le groupe d'espace de cette phase dite phase II est donc à nouveau de rang 3. Les conditions de présence des raies du réseau hôte indiquent que le groupe d'espace maximale est monoclinique  $P2_111$  pour l'urée dans cette phase II. Une deuxième transition de phase à  $T_{c2}=130K$  est caractérisée par l'apparition de pics de Bragg sur les plans diffus « s » du sous-réseau d'alcane (voir figure VI-2c). Ces pics de Bragg peuvent être indexés en introduisant un quatrième vecteur de base  $c_g=\beta b^*+\gamma c_h^*$ . Par conséquent dans cette phase, le sous-réseau d'alcane présente un ordre à grande distance et le cristal devient un cristal composite de type « solide ».

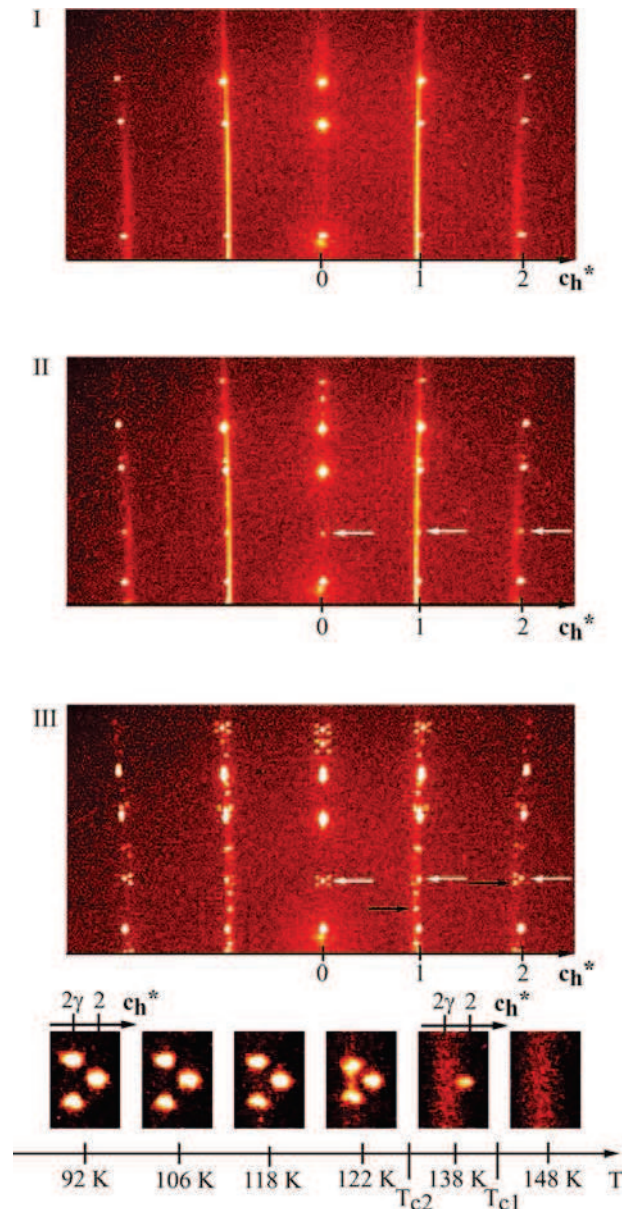


FIG VI-2: clichés de cristal oscillant ( $60^\circ$  de rotation, cristal aligné suivant la direction  $c$ ) du  $n$ -heptane/urée, mesuré sur la plateforme Mar345 à une distance échantillon détecteur  $d=150$  mm. En bas : zoom autour de la position  $(2\ 3\ 2\ 0)$  (en notation de basse symétrie) à différentes températures.

L'originalité de cette phase, dite III, est l'apparition d'un déphasage non-nul entre les chaînes d'alcane de canaux voisins. Le paramètre  $\beta$  dont la valeur est proche de  $\frac{1}{2}$  est irrationnel et varie continument avec la température dans la phase III (voir figure VI-4). Le paramètre  $\gamma$  reste quant à lui constant à toute température. Simultanément apparaissent des raies de Bragg en position combinatoire suivant  $c^*$ , témoignant de l'intermodulation entre les deux sous-réseaux. Le composé de  $n$ -heptane dans cette phase III est donc un composite a périodique intermodulé de rang 4 et de groupe de superspace  $P2_111(0\beta\gamma)$ .



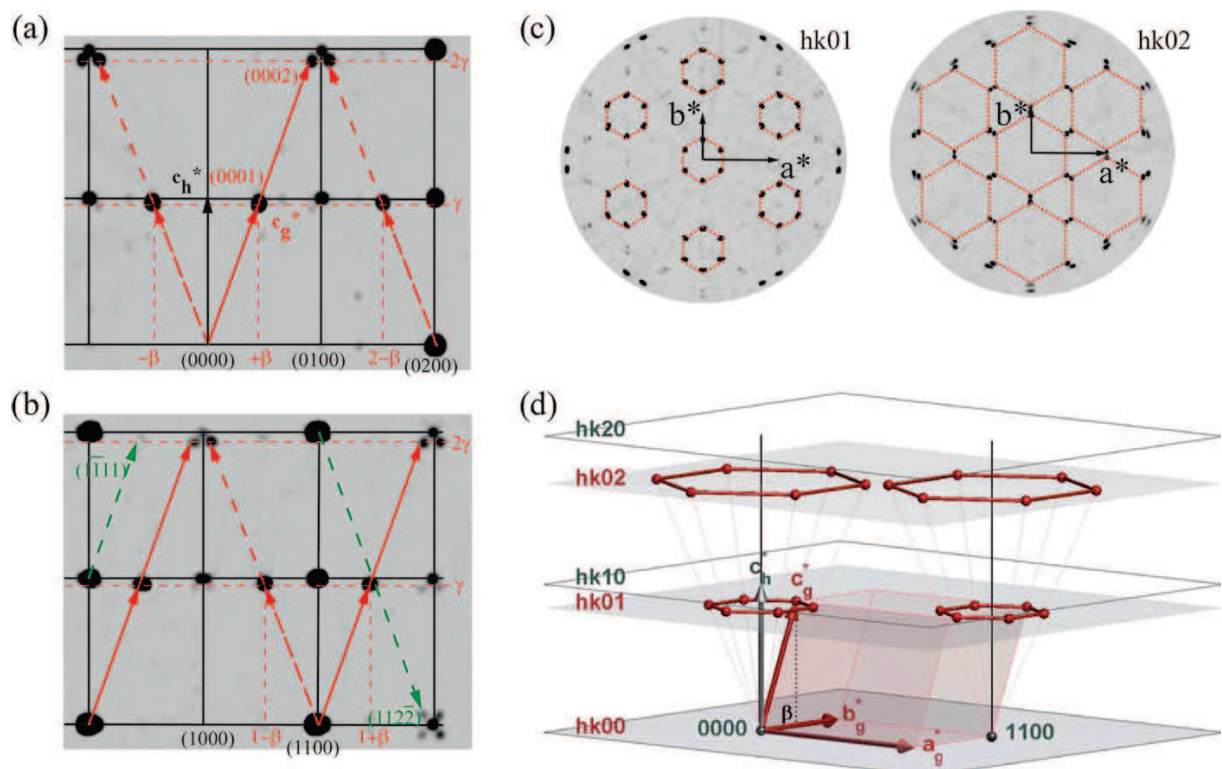


FIG VI-3: (a) et (b) plans réciproques respectivement (0kl) et (1kl) reconstruits à partir de mesures dans la phase de basse symétrie du *n*-heptane/urée (plateforme Mar345, distance échantillon détecteur 150mm). Sur ces figures les lignes rouges sont associées au sous-réseau d'alcane, les lignes noires au sous-réseau d'urée, les flèches vertes pointent vers les satellites d'intermodulation. (c) plans réciproques hk01 et hk02. Les hexagones rouges sont des guides pour l'œil. (d) représentation schématique du réseau réciproque du *n*-heptane/urée, montrant la maille réciproque monoclinique associée au sous-réseau d'alcane (en rouge), et les plans réciproques associés au sous-réseau d'urée (en gris).

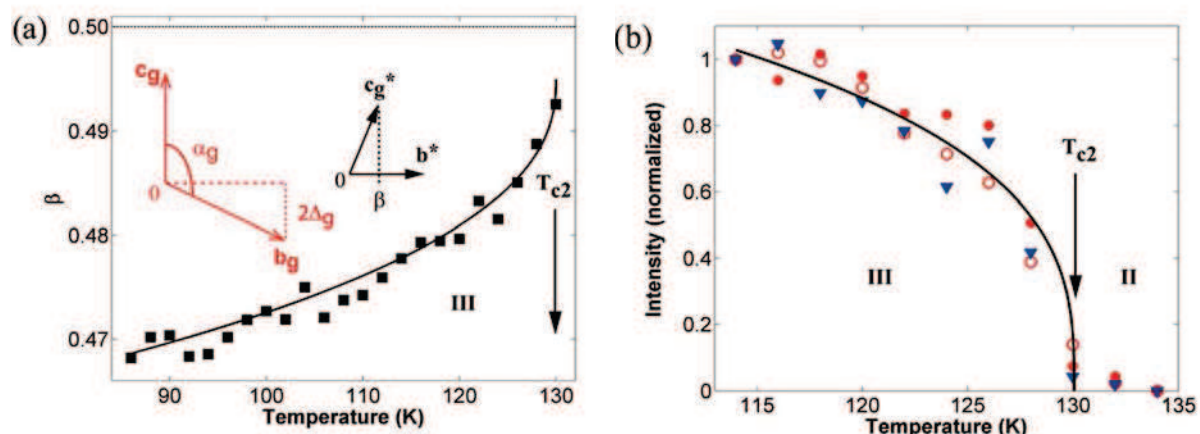


FIG VI-4: (a) Evolution en température du paramètre  $\beta = 2\Delta_g/c_g$  (rectangles noirs) dans la phase de basse symétrie du *n*-heptane/urée. (b) Evolution en température des raies de surstructure associées au sous-réseau d'alcane caractérisées par  $l=0$  et  $m=1$  (ronds rouges pleins),  $l=0$  et  $m=2$  (cercles rouges) et des pics satellites caractérisés par  $l=1$  et  $m=1$  (triangles bleus). Les intensités sont normalisées à leur valeur à  $T=114\text{K}$ .

## A molecular “phase ordering” phase transition leading to a modulated aperiodic composite in *n*-heptane/urea

C. Mariette<sup>1</sup>, M. Huard<sup>1</sup>, P. Rabiller<sup>1</sup>, S. M. Nichols<sup>2</sup>, C. Ecolivet<sup>1</sup>, T. Janssen<sup>3</sup>, K. E. Alquist III<sup>2</sup>, M. D. Hollingsworth<sup>2</sup> et B. Toudic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de Physique de Rennes, UMR UR1-CNRS 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

<sup>2</sup>Department of Chemistry, 213 CBC Building, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-0401, USA

<sup>3</sup>Institute for Theoretical Physics, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands

The Journal of Chemical Physics 136; 104507 (2012)

Le *n*-heptane/urée est un composé d’inclusion aperiodique dans lequel le rapport entre les périodicités du sous-réseau hôte et du sous-réseau invité suivant l’axe des canaux est très proche de l’unité, cette valeur étant trouvée constante (0,981) de 280K à 90K. En-dessous de 280K, deux transitions de phase sont observées. La première (à  $T_{c1}=145K$ ) est une transition de phase ferroélastique qui génère des réflexions de surstructure pour le sous-réseau hôte tout en laissant le sous-réseau invité dans un ordre unidimensionnel. La deuxième (à  $T_{c2}=130K$ ) est une transition du type « mise en ordre de phases » vers une structure à 4 dimensions de groupe de superspace  $P2_111(0\beta\gamma)$ , avec une forte intermodulation hôte/invité et une dépendance en température du déphasage entre molécules invitées de canaux voisins.



## A molecular “phase ordering” phase transition leading to a modulated aperiodic composite in *n*-heptane/urea

C. Mariette,<sup>1</sup> M. Huard,<sup>1</sup> P. Rabiller,<sup>1</sup> Shane M. Nichols,<sup>2</sup> C. Ecolivet,<sup>1</sup> Ted Janssen,<sup>3</sup> Keith E. Alquist III,<sup>2</sup> Mark D. Hollingsworth,<sup>2,a)</sup> and B. Toudic<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Physique de Rennes, UMR URI-CNRS 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, 213 CBC Building, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-0401, USA*

<sup>3</sup>*Institute for Theoretical Physics, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands*

(Received 19 October 2011; accepted 18 February 2012; published online 14 March 2012)

*n*-Heptane/urea is an aperiodic inclusion compound in which the ratio of host and guest repeats along the channel axis is very close to unity and is found to have a constant value (0.981) from 280 K to 90 K. Below 280 K, two phase transitions are observed. The first ( $T_{c1} = 145$  K) is a ferroelastic phase transition that generates superstructure reflections for the host while leaving the guest with 1D order. The second ( $T_{c2} = 130$  K) is a “phase ordering” transition to a four-dimensional structure ( $P2_111(0\beta\gamma)$ ) with pronounced host-guest intermodulation and a temperature dependent phase shift between guests in adjacent channels. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3692329>]

### INTRODUCTION

The emergence of aperiodic crystals<sup>1–3</sup> has expanded the concept of a “crystal” from one in which the building blocks are related by translational symmetry to a broader class of materials with long-range order but no translational symmetry. Although the phase transitions of periodic materials are by now quite well understood, those of aperiodic crystals<sup>4,5</sup> continue to defy expectations as the crystals utilize degrees of freedom not available in ordinary 3D crystals.<sup>6–8</sup> Supramolecular assemblies provide ideal platforms for the systematic studies of phase transitions in aperiodic materials. In particular, channel inclusion compounds of urea containing linear alkanes have been studied extensively. Here, we show how crystals of *n*-heptane/urea undergo a “phase ordering” phase transition in which a high temperature phase containing one-dimensionally ordered guest molecules leads directly to a modulated aperiodic composite. Similar problems were discussed years ago, most notably in the phase ordering in chains of ions (mercury<sup>9–13</sup> or halogen atoms<sup>1,14–16</sup>) in confined host matrices. The aperiodicity of these materials reflects their non-stoichiometry:  $Hg_{3-8}AsF_6$ ,  $TTF-Br_{0.70}$ ,  $TTF-I_{0.7076}$ , and tetraphenyldithiopyranylidene iodide [ $DIPS\phi_4(I_3)_{0.76}$ ]. In this article we focus on long-chain molecular guests. Here, strong interactions in the ordered phase induce prominent host-guest intermodulations, as illustrated by the appearance of satellite Bragg peaks.

### EXPERIMENTAL DETAILS

Crystals of *n*-heptane/urea were formed by dissolving a mixture of *n*-heptane (1.5 ml, 11.48 mmol, Aldrich 99+%), urea (2.4 g, 40 mmol, Sigma Ultra), and methanol (25 ml) at 20 °C and then cooling overnight to 3 °C. To avoid

desolvation, these crystals were coated at 3 °C immediately with a methacrylate polymer. <sup>1</sup>H NMR spectra (in DMSO-*d*<sub>6</sub>) show that the upper limit for the molar ratio of included methanol to guest is ~0.028. Most of the x-ray diffraction measurements were performed using monochromated Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406$  Å) from a Nonius FR591 rotating anode source with a high resolution Mar345dtb imaging plate (Marresearch GmbH). The Ge-111 bend monochromator that was used suppresses the  $\lambda/2$  diffraction, but it leaves, however, weak, higher order contaminants, which are easily discriminated in the diffracted images. Large 60° phi rotations of crystals aligned with their needle axes along the phi axis of the goniostat were used to capture both large regions of the diffraction pattern and signals from the diffuse planes. Here, the sample-detector distance was 300 mm in order to resolve closely spaced Bragg peaks and diffuse bands. The diffraction planes were reconstructed, using CRYCALIS PRO software from Oxford Diffraction, from full data acquisitions on arbitrarily oriented crystals with either 1° or 2° phi rotations and sample-detector distances of 150 mm and 300 mm, respectively. To obtain access to larger reciprocal zones, some x-ray diffraction measurements were performed with Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.7107$  Å) and a sample to detector distance of 50 mm on an Xcalibur 3 four-circle diffractometer (Oxford Diffraction) equipped with a two-dimensional Sapphire 3 CCD detector. In all cases, the crystals were cooled with flowing nitrogen stream from an Oxford Cryostream from Oxford Cryosystems Ltd.

### SEQUENCE OF PHASES

In the urea inclusion compounds (UICs) of *n*-alkanes,<sup>17–19</sup> urea host molecules are connected by hydrogen bonds to form helical ribbons, which repeat every six urea molecules to form a honeycomb-like network of linear, non-intersecting tunnels that contain the *n*-alkane guest molecules

<sup>a)</sup>Authors to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: bertrand.toudic@univ-rennes1.fr and mdholl@ksu.edu.



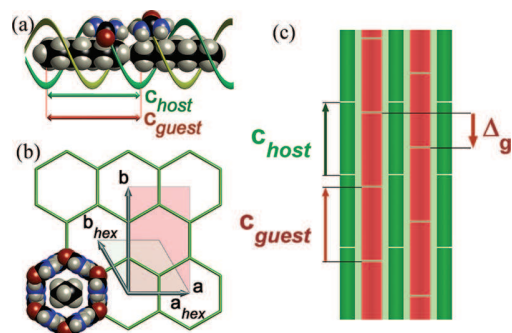


FIG. 1. Schematic structure of an *n*-alkane/urea. (a) *n*-Heptane/urea containing arbitrarily positioned guests along the channel axis. (Here,  $c_h = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $c_g = c_h/\gamma$  with  $\gamma = 0.981$ ). (b) (a,b) Plane projection of a hexagonal UIC showing the basic vectors  $\mathbf{a}_{\text{hex}}$  and  $\mathbf{b}_{\text{hex}}$  of the hexagonal phase and basic vectors  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$  of the low symmetry phases. (c) Two-dimensional representation of a UIC indicating the definitions of  $\mathbf{c}_h$ ,  $\mathbf{c}_g$ , and  $\Delta_g$ , the offset between guest molecules in adjacent channels.

(Figure 1). Because the channels are wider than the hydrocarbon chains, the guests are held loosely and undergo substantial motions, including translations and rotations about the channel axis.<sup>17</sup> Although there are few complete structure determinations of UICs, many aspects of those containing guests with a variety of functional groups have been characterized by different tools.<sup>7,8,17–34</sup> X-ray diffraction gives the repeat distances of host and guest along the channel axis, as well as the offset  $\Delta_g$  between guest molecules in adjacent channels (Figure 1(c)).<sup>18</sup> Such offsets (relative displacements between neighboring chains along  $\mathbf{c}$ ) may depend on both  $a$ - and  $b$ -coordinates. Because the channel centers are separated by  $8.2 \text{ \AA}$ , the intermolecular forces between guests in adjacent channels are quite weak. However, in all studies of *n*-alkane UICs reported thus far,<sup>17,21</sup> guests that exhibit discrete (Bragg) scattering display a  $\mathbf{c}_g^*$  vector parallel to  $\mathbf{c}_h^*$ , implying that the offset  $\Delta_g$  between guests in adjacent channels is zero. At low temperatures, alkane UICs undergo ferroelastic phase transitions.<sup>7,8,17,20–22,34</sup> In the *n*-alkane/urea series, ferroelastic phase transition temperatures decrease more or less monotonically as the guest chain lengths are shortened.<sup>17,20,21</sup> Extrapolation from longer chain lengths suggests that the ferroelastic phase transition of *n*-heptane/urea should appear near  $80 \text{ K}$ .

For these structures, which have a single incommensurate direction ( $\mathbf{c}$ ), the reciprocal images are characterized in four-dimensional superspace:<sup>3,6,7,26,27</sup>

$$\mathbf{Q}_{hklm} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + m\mathbf{c}_g^*.$$

Here four indices are needed to describe the whole diffraction pattern. One may distinguish four different kinds of  $(h, k, l, m)$  Bragg peaks; a convenient but simplistic labeling is that  $(h, k, 0, 0)$ ,  $(h, k, l, 0)$ ,  $(h, k, 0, m)$ , and  $(h, k, l, m)$ , with  $l$  and  $m$  being different from zero, are the common, host, guest, and satellite Bragg peaks, respectively. Depending on the system, guest molecules exhibit one-dimensional (1D) and/or three-dimensional (3D) order. In the latter case,  $(h, k, 0, m)$  Bragg peaks from the guest occur at values that are multiples of the misfit parameter, which is defined as  $\gamma = c_g^*/c_h^*$ . When only 1D guest ordering occurs, the absence

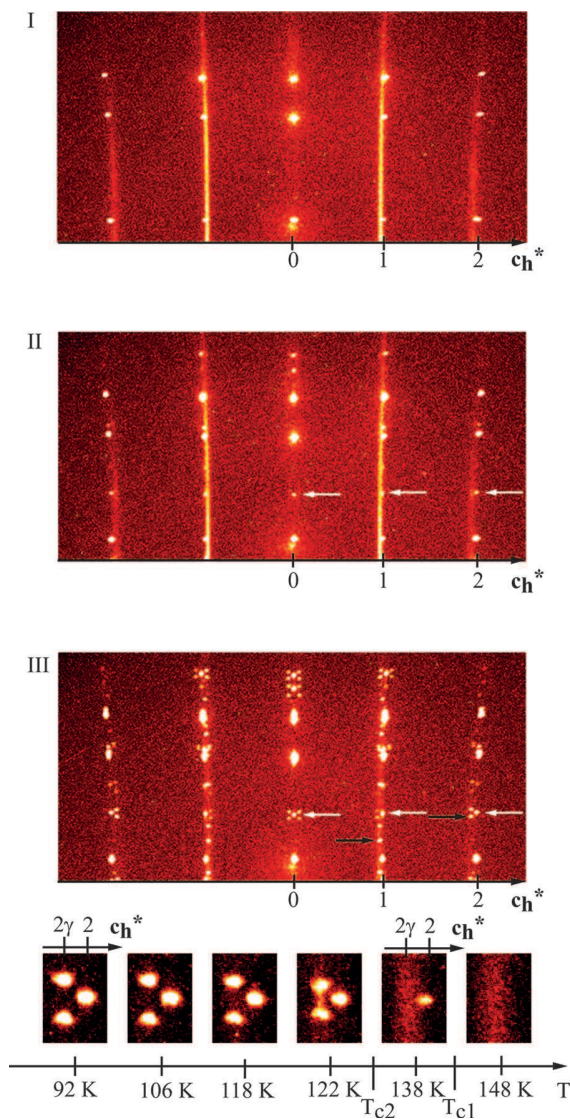


FIG. 2. Section of a channel axis oscillation x-ray image of *n*-heptane/urea in phases I ( $T = 200 \text{ K}$ ), II ( $T = 140 \text{ K}$ ), and III ( $T = 90 \text{ K}$ ). The detector distance is  $300 \text{ mm}$ . In phases I (host: hexagonal  $P6_122$ ) and II (host: monoclinic  $P2_111$ ), the guest diffraction image appears as diffuse bands perpendicular to  $\mathbf{c}_g^*$ . In phase II, white arrows indicate host superstructure Bragg peaks with indices  $h = 1, k = 2, l = 0, 1, \text{ and } 2$  in the low symmetry notation. In phase III, black arrows indicate guest Bragg peaks  $(1, 1, 0, 1)$  and  $(1, 1, 0, 2)$  appearing on the diffuse bands. Bottom: enlargement of the reciprocal zone around the  $(1, 2, 2, 0)$  and  $(1, 1, 0, 2)$  Bragg peaks showing the host periodicity (at 2) and guest periodicity (at  $2\gamma = 1.962$ ) along the aperiodic  $\mathbf{c}^*$  direction.

of significant interchannel correlations gives rise to diffuse sheets perpendicular to  $\mathbf{c}^*$  in reciprocal space. Although *n*-heptane/urea is unstable at  $290 \text{ K}$ , we chose to study this system because the anticipated guest repeat ( $c_g$ ) of  $11.1\text{--}11.2 \text{ \AA}$  was very close to the known host repeat of  $11.0 \text{ \AA}$ . As shown in Figure 2, at  $T = 200 \text{ K}$  the two different periodicities are evident along the incommensurate  $\mathbf{c}^*$  direction in the high symmetry phase (phase I). In this phase, the pattern for the guest substructure is composed of diffuse sharp planes with their own periodicity  $\mathbf{c}_g^*$ , signifying the absence of long-range lateral ordering of guests between channels. Higher resolution studies of other alkane UICs revealed quadratic broadening

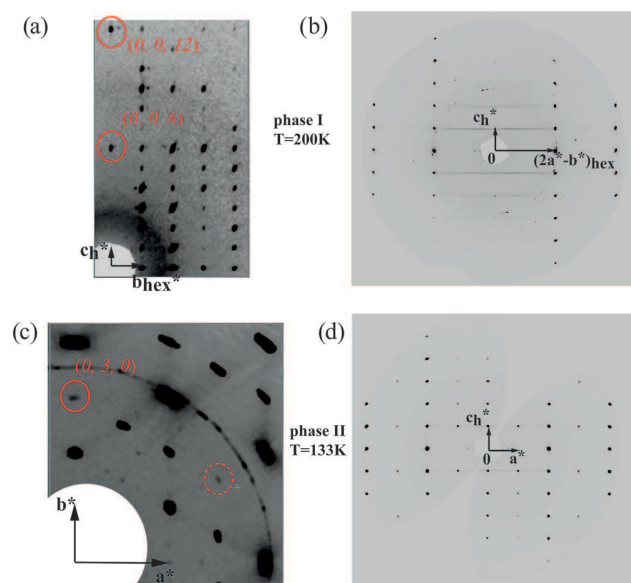


FIG. 3. (a) and (b) Diffraction images in the high symmetry phase (phase I) at  $T = 200$  K. (a)  $(b^*, c^*)$  diffraction image obtained with Mo  $K\alpha$  radiation and a sample to detector distance of 50 mm. The red circles indicate the  $(0, 0, 6)$  and  $(0, 0, 12)$  Bragg peaks. (b)  $(a^*, c^*)$  diffraction image obtained with Cu  $K\alpha$  radiation and a sample to detector distance of 150 mm. (c)  $(a^*, b^*)$  and (d)  $(a^*, c^*)$  diffraction images of phase II at  $T = 133$  K obtained with Cu  $K\alpha$  radiation and a sample to detector distance of 150 mm. In Figure (c), dashed and plain red circles indicate the  $(0, 3, 0)$  Bragg peaks from two different domains ( $2\pi/6$  rotation about  $c_h^*$ ).

of these diffuse planes with increasing  $l$  index,<sup>27</sup> which could mean a liquid-like or paracrystalline one-dimensional ordering of guest molecules within the channels. In *n*-heptane/urea, higher order diffuse planes are broader than the one from  $l = 1$ ; however, the line broadening does not appear to follow a simple quadratic function with increasing  $l$  index.<sup>35</sup> The measured value of  $\gamma$  is 0.981, which gives a real space value of  $c_g$  (11.2 Å) that is only 0.2 Å longer than  $c_h$ .

According to the diffraction patterns (and the crystal structure of the host, which we determined from synchrotron data at 200 K,<sup>36</sup> phase I has hexagonal symmetry with the three-dimensional space group  $P6_122$ , as evidenced by the systematic absences of  $l \neq 6n$  for the  $(0, 0, l)$  line (Figures 3(a) and 3(b)).<sup>37</sup> This space group is solely assigned to the host subsystem since the guest subsystem does not present any Bragg peaks out of the common plane. The oscillation image in Figure 2(b) shows the appearance in phase II of new Bragg peaks with the periodicity of the host along the incommensurate direction (white arrows in Figure 2(b)), whereas the diffraction pattern for the guest subsystem remains exclusively comprised of diffuse planes, indicating again only 1D ordering of the guest. This phase is characterized by a small ferroelastic distortion. Here, the basic vector  $\mathbf{a}$  is defined to be parallel to  $\mathbf{a}_{\text{hex}}$  (see Figure 1). According to this definition, the relations between the real and reciprocal basic vectors of the two phases are as follows:  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_{\text{hex}}$ ,  $\mathbf{b} = 2\mathbf{b}_{\text{hex}} + \mathbf{a}_{\text{hex}}$ ;  $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}_{\text{hex}}^* - (1/2)\mathbf{b}_{\text{hex}}^*$ ,  $\mathbf{b}^* = (1/2)\mathbf{b}_{\text{hex}}^*$ .

Figures 3(c) and 3(d) depict reconstructed images of phase II. We note here that the sixfold pseudo-merohedral twinning about the  $\mathbf{c}$  axis makes it difficult, if not impossible, to use the intensities of symmetry-related reflections to assess

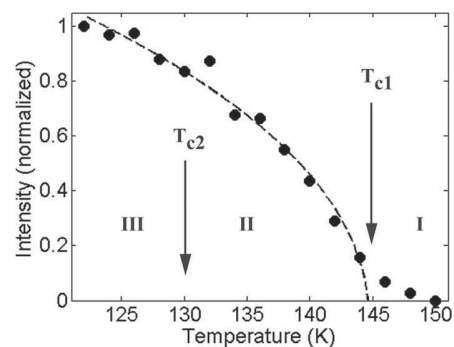


FIG. 4. Temperature evolution of a host superstructure Bragg peak  $(1, 2, 2)$  appearing in phase II, defining the transition temperature of  $T_{c1} = 145$  K.

the Laue symmetry (e.g., either  $mmm$  or  $2/m$ ) of the pattern. However, systematic absences and the known helical structure of the host, which restricts us to chiral space groups, allow an assessment of the space group of this phase. Here, there are no systematic extinctions for C-centering, but systematic extinctions for  $(h, 0, 0)$  with  $h$  being odd demonstrate the existence of a  $2_1$  screw axis along the  $\mathbf{a}$  direction. In Figure 3(d), all of the Bragg peaks are present in the  $(0, 0, l)$  line, indicating the absence of a screw axis along the channel direction in this phase. For primitive space groups, the existence of a twofold symmetry axis along  $\mathbf{c}_h$  is forbidden by construction of the urea framework as a DNA-like double helix. Consequently, no primitive orthorhombic space groups (i.e.,  $P222$ ,  $P2_122$ ) are compatible with these data, and the maximal 3D space group, again solely assigned to the host subsystem, is monoclinic  $P2_111$ .

In the limit of precision of our data, however, the monoclinic angle  $\alpha_h$  of the host is  $90^\circ$ : the host subsystem exhibits monoclinic Laue symmetry while keeping an orthorhombic metric. As expected for this monoclinic space group  $P2_111$ , there is no  $2_1$  screw along  $\mathbf{b}$ , as indicated by the appearance below  $T_{c1}$  of a weak  $(0, 3, 0)$  Bragg peak (Figure 3(c)). The temperature dependence of the host superstructure Bragg peak  $(1, 2, 2)$ , shown in Figure 4, permits the determination of the transition temperature of  $T_{c1} = 145$  K. The temperature of this ferroelastic phase transition is much higher than the value of 80 K found by extrapolation from other longer-chain alkane UICs.<sup>18,20,21</sup>

### A PHASE ORDERING PHASE TRANSITION LEADING TO MODULATED COMPOSITE AT 130 K

An oscillation x-ray diffraction image of the third phase (phase III) at 90 K is shown in Figure 2(c). This figure reveals the collapse of the diffuse scattering at guest Bragg positions and the appearance of additional Bragg peaks at positions that do not match either host or guest periodicity along the channel axis. Figure 5 shows reconstructed  $(0, k, l, m)$  and  $(1, k, l, m)$  images of *n*-heptane/urea at 90 K. The mean urea host structure is monoclinic ( $P2_111$ ), again with an orthorhombic metric in the limit of precision of our measurements. The principal result is the “phase ordering” phase transition of the guest subsystem, which leads to a monoclinic mean structure characterized by the reciprocal vector  $\mathbf{c}_{g+}^* = \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}_h^*$



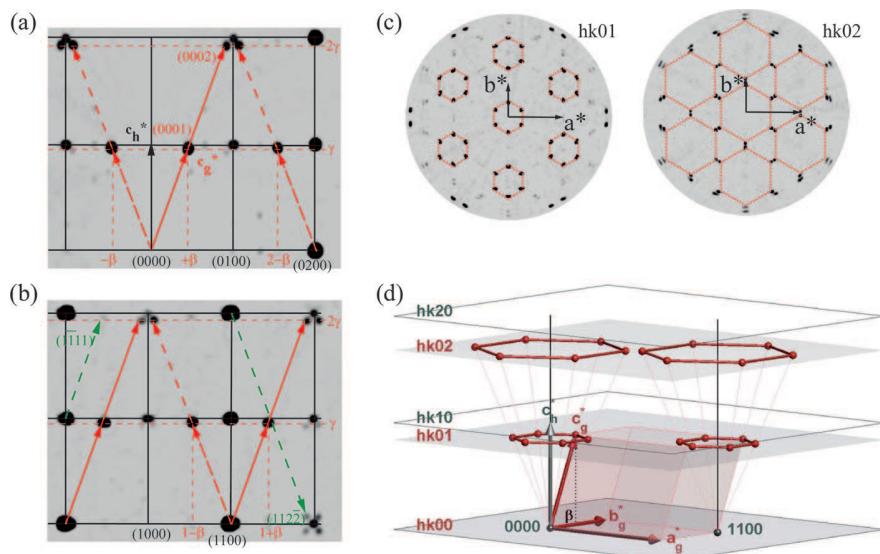


FIG. 5. Reconstructed  $(0, k, l, m)$  (a) and  $(1, k, l, m)$  (b) images for phase III of *n*-heptane/urea at 90 K (detector distance = 150 mm). As shown by the red lines, which refer to the mean reciprocal lattice of the alkane guest, the guest subsystem is monoclinic. Solid and dashed red lines refer to two different domains with  $\mathbf{c}_{g\pm}^* = \pm\beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}_h^*$ . In a given domain, systematic extinctions for  $(h+k)$  odd indicate a C-centered monoclinic lattice for the guest. Supplementary Bragg peaks appear by virtue of the intermodulation (satellite reflections  $(h, k, l, m)$  with  $l$  and  $m$  being different from 0; see green arrows). Satellites with higher order components (up to  $l = 5$  and  $m = 3$ ) have been observed with laboratory equipment (not shown). (c) Reconstruction of the  $(h, k, 0, 1)$  and  $(h, k, 0, 2)$  layers at 90 K. Hexagons are guides for the eyes and refer to six equivalent domains ( $2\pi/6$  rotation about  $\mathbf{c}^*$ ). The 3D reciprocal pattern of these six domains is schematized in (d).

(Figures 5(a) and 5(b), solid red line). Thus, in the present case, for guests that lie in channels translated along  $\mathbf{b}$ , the offset  $\Delta_g$  is non-zero. In this low temperature phase, symmetry reduction gives rise to multiple twinning, as demonstrated in the  $(h, k, 0, 1)$  and  $(h, k, 0, 2)$  layers shown in Figure 5(c), which reveals six  $\mathbf{c}_g^*$  vectors. One of them,  $\mathbf{c}_{g-}^* = -\beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}_h^*$ , is shown with dashed red lines in Figures 5(a) and 5(b). The six  $\mathbf{c}_g^*$  vectors are independent, and a single domain is associated with each one. Indeed a domain characterized by a pair of vectors  $\mathbf{c}_{g+}$  and  $\mathbf{c}_{g-}$  is excluded since it would have generated a Bragg peak at position  $\mathbf{c}_{g+}^* + \mathbf{c}_{g-}^* = 2\gamma\mathbf{c}_h^*$  in the  $(h, k, 0, 2)$  position, which is not the case (Figure 5(a)). In a given domain, a mean C-centered monoclinic lattice (space group C2) for the guest (Figure 6(c)) is demonstrated by the systematic absence of  $(h+k)$  odd for the  $(h, k, 0, m)$  Bragg peaks in the monoclinic guest sublattice.

The interaction between the host and guest subsystems increases in this phase as evidenced by the appearance of numerous satellite diffraction peaks indexed by summation of the different non-collinear basis vectors  $\mathbf{c}_h^*$  and  $\mathbf{c}_g^* = \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}_h^*$  (see green arrows in Figure 5). A four-dimensional description is needed to describe the whole diffraction pattern, according to the above formula, and the maximal superspace group is monoclinic  $P2_111(0\beta\gamma)$ .<sup>2,6</sup> Figure 6(d) gives a schematic example of one of the six domains. For the sake of simplicity, this image was constructed with a hexagonal metric and not the real ferroelastic structure. It is important to note that since the crystal is aperiodic, the numbers in this figure indicate only the mean relative positions of the guest molecules along the tunnel direction since a supplementary host-guest modulation exists in phase III. Indeed, the existence of a misfit parameter, even if it is very close to the ratio-

nal number 1 ( $\gamma = 0.981$ ), generates a spatial frustration that favors a superspace crystallographic phase.

In phase III, essentially the same temperature dependence is exhibited by guest and satellite Bragg peaks (Figure 6(b)). The critical exponent for the order parameter is found to be 0.16, which could indicate a weakly first order character for this phase transition occurring at  $T_{c2} = 130$  K.

In this phase, a supplementary degree of freedom is given by the possible change of the relative phase shift  $\Delta_g$  of neighboring guest molecules, which is *a priori* not fixed. This is simply related to the indeterminacy of the angle  $\alpha_g$  of the monoclinic guest substructure (Figure 6(c)) and consequently to the value  $\beta = 2\Delta_g/c_g$  in reciprocal space (inset of Figure 6(a)). The temperature dependent phase shift in *n*-heptane/urea stands in contrast with the behavior of mercury chains in  $\text{AsF}_6$  matrices, which constitutes one of the prototype examples of a phase ordering phase transition.<sup>9,10</sup> There, no such supplementary degree of freedom was observed, and the small temperature dependence of the Bragg positions was analyzed as a change in the host-guest stoichiometry, which arose from a lattice contraction of the host.<sup>10</sup>

In this aperiodic crystal, an unusual effect is that the host-guest intermodulation becomes effective in the transition leading to phase III. Here, the sharp diffuse scattering weakens, as seen by comparing panels II and III in Figure 2, showing that fluctuations in the guest offset  $\Delta_g$  become heavily diminished. Given that the Laue symmetry of the host in phase II is monoclinic, not orthorhombic as ordinarily observed below the ferroelastic transition in alkane UICs, it appears that some host-guest interaction persists into this phase and may be related to the unusually high ferroelastic phase transition temperature observed for *n*-heptane/urea.

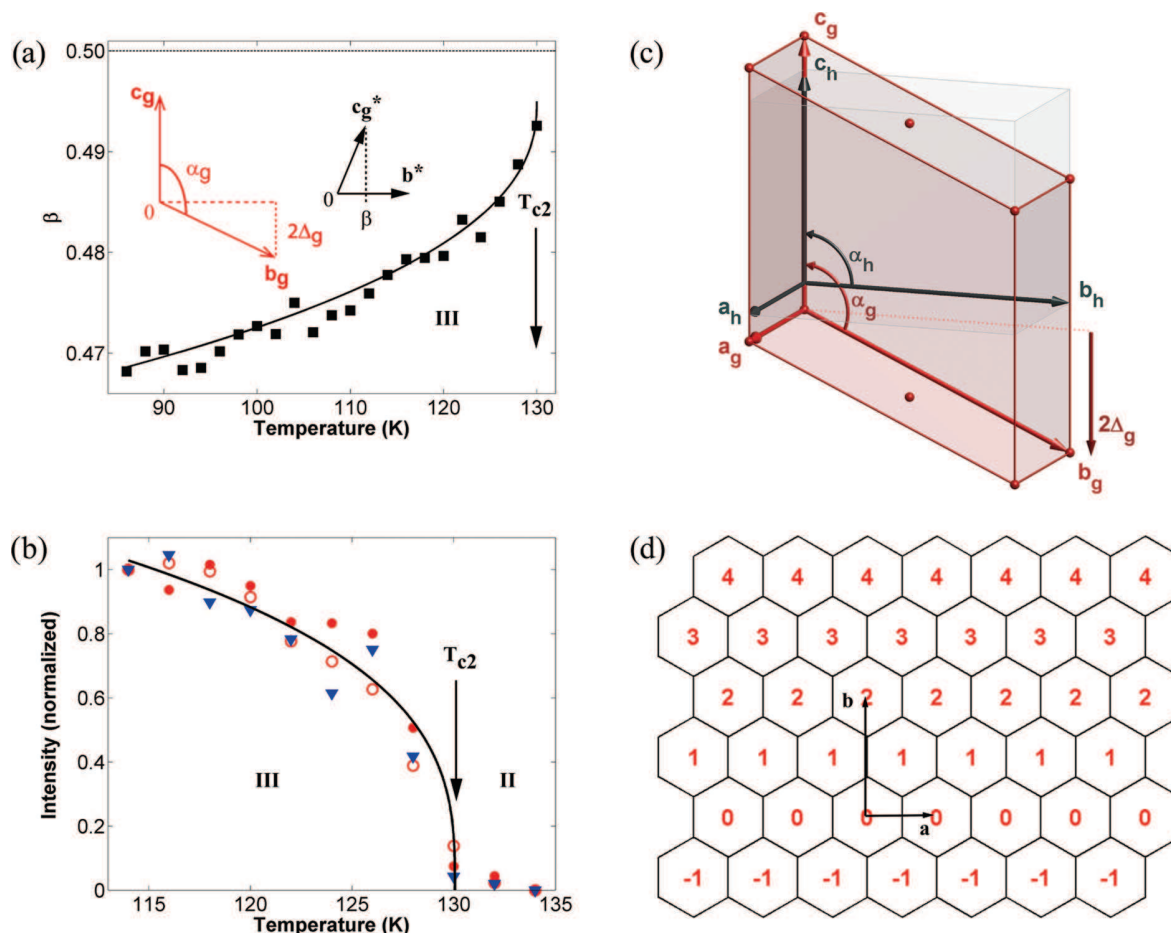


FIG. 6. (a) Temperature evolution of the misfit parameter  $\beta = 2\Delta_g/c_g$  (black squares). (b) Temperature evolution of the intensity of the guest Bragg peaks  $l = 0$  and  $m = 1$  (solid red circles),  $l = 0$  and  $m = 2$  (open red circles), and satellite Bragg peaks  $l = 1$  and  $m = 1$  (blue triangles), all normalized at 114 K. (c) Schematic representation of *n*-heptane/urea in phase III with mean host and guest monoclinic cells. In the limit of precision of our measurements, the angle  $\alpha_h$  is found to be  $90^\circ$ . The difference between the lengths of  $c_h$  and  $c_g$  has been exaggerated. Furthermore, a different origin along the channel direction is given for host and guest subsystems to stress the fact that they are aperiodic in this direction. (d) Projection of the unit cells along the channel axis. In the projection, the urea substructure is represented as black hexagons, and the normal basis vectors  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$  are drawn as black arrows. The red numbers indicate the relative positions of alkane molecules along the channel axis, in  $\Delta_g$  units.

Any offset between guests in adjacent channels can lead to a frustration of hexagonal symmetry since no channel can be surrounded by six equivalent channels. As shown in Figure 6, the value of  $2\Delta_g/c_g$  approaches  $1/2$  in  $\mathbf{b}^*$  units as the temperature is raised to  $T_{c2}$ , but here, the intensities of the Bragg satellites are also zero, implying the absence of 3D order for the guests. Unlike some other incommensurately modulated crystals, which, upon cooling, undergo “lock-in” phase transitions to commensurate structures, the incommensurate parameter  $\beta$  ( $= 2\Delta_g/c_g$ ) evolves continuously away from the rational fraction of  $1/2$  down to  $0.467$  as the crystal is cooled to 90 K. Although computational studies of alkane UICs suggest that intrachannel guest-guest interactions are repulsive,<sup>29</sup> one might still naively expect the rigid host and its more deformable guest substructure<sup>30</sup> to exhibit different thermal compressibilities. However, preliminary measurements show that commensurability is not achieved, even at 15 K. Remarkably, the misfit parameter  $\gamma$  maintains a constant value of  $0.981 \pm 0.005$  from 280 K to 90 K (where accurate measurements have been made), so instead, the system adjusts the offset between guests in adjacent channels

as a way to minimize host-guest frustration in this aperiodic composite.

In this article, we report a phase ordering phase transition from 1D ordered guest to a fully ordered aperiodic compound with strong intermodulation. The observed phase shift between guests in adjacent channels is temperature dependent, a property expected more for an incommensurately modulated crystal than for an aperiodic composite.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank L. Toupet, R. Gajda, L. Maurmann, S. Teat, Y.-S. Chen, D. Van Campen, and S. Mannsfeld for their help with this work, which was supported by the PRF of the ACS (43708-AC10) and the National Science Foundation (NSF) (Grant No. CHE-0809845). Experiments at the Advanced Photon Source (Contract No. DE-AC02-06CH11357), Advanced Light Source (Contract No. DE-AC02-05CH11231), and Stanford Synchrotron Radiation Lightsource were supported by the Office of Sciences, U.S. Department of Energy (DOE).

- <sup>1</sup>T. Janssen, G. Chapuis, and M. de Boissieu, *Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- <sup>2</sup>T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, and P. M. de Wolff, in *International Tables for Crystallography* (IUCR, Kluwer Academic, Dordrecht, 2006), p. 907.
- <sup>3</sup>S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- <sup>4</sup>T. Janssen, *Ferroelectrics* **354**, 44 (2007).
- <sup>5</sup>*Incommensurate Phases in Dielectrics - Fundamentals*, edited by R. Blinc and A. Levanyuk (North Holland, Amsterdam, 1986).
- <sup>6</sup>S. van Smaalen and K. D. M. Harris, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **452**, 677 (1996).
- <sup>7</sup>B. Toudic, P. Garcia, C. Odin, P. Rabiller, C. Ecolivet, E. Collet, P. Bourges, G. J. McIntyre, M. D. Hollingsworth, and T. Brezczewski, *Science* **319**, 69 (2008).
- <sup>8</sup>B. Toudic, P. Rabiller, L. Bourgeois, M. Huard, C. Ecolivet, G. J. McIntyre, P. Bourges, T. Brezczewski, and T. Janssen, *Europhys. Lett.* **93**, 16003 (2011).
- <sup>9</sup>J. M. Hastings, J. P. Pouget, G. Shirane, A. J. Heeger, N. D. Miro, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1484 (1977).
- <sup>10</sup>J. P. Pouget, G. Shirane, J. M. Hastings, A. J. Heeger, N. D. Miro, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **18**, 3645 (1978).
- <sup>11</sup>A. Janner and T. Janssen, *Acta Crystallogr. A* **36**, 399 (1980).
- <sup>12</sup>S. van Smaalen, *Phys. Rev. B* **43**, 11330 (1991).
- <sup>13</sup>P. Coppens, *Acta Crystallogr. B* **51**, 402 (1995).
- <sup>14</sup>S. LaPlaca, P. Coreld, R. Thomas, and B. Scott, *Solid State Commun.* **17**, 635 (1975).
- <sup>15</sup>C. K. Johnson and C. R. Watson, Jr., *J. Chem. Phys.* **64**, 2271 (1976).
- <sup>16</sup>P. Albouy, J. Pouget, and H. Strzelecka, *Phys. Rev. B* **35**, 173 (1987).
- <sup>17</sup>M. D. Hollingsworth and K. D. M. Harris, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, edited by D. D. MacNicol, F. Toda, and R. Bishop (Elsevier, Oxford, 1996), p. 177.
- <sup>18</sup>K. D. M. Harris and M. D. Hollingsworth, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **431**, 245 (1990).
- <sup>19</sup>A. E. Smith, *Acta Crystallogr.* **5**, 224 (1952).
- <sup>20</sup>Y. Chatani, H. Anraku, and Y. Taki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 219 (1978).
- <sup>21</sup>K. Fukao, *J. Chem. Phys.* **92**, 6867 (1990).
- <sup>22</sup>R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **79**, 313 (1993).
- <sup>23</sup>K. D. M. Harris, S. P. Smart, and M. D. Hollingsworth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 3423 (1991).
- <sup>24</sup>I. J. Shannon, K. D. M. Harris, F. Guillaume, E. H. Bocanegra, and E. J. MacLean, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 2341.
- <sup>25</sup>I. J. Shannon, N. M. Stainton, and K. D. M. Harris, *J. Mater. Chem.* **3**, 1085 (1993).
- <sup>26</sup>R. Lefort, J. Etrillard, B. Toudic, F. Guillaume, T. Brezczewski, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4027 (1996).
- <sup>27</sup>T. Weber, H. Boysen, and F. Frey, *Acta Crystallogr. B* **56**, 132 (2000).
- <sup>28</sup>T. Weber, H. Boysen, F. Frey, and R. B. Neder, *Acta Crystallogr. B* **53**, 544 (1997).
- <sup>29</sup>I. J. Shannon, K. D. M. Harris, A. J. O. Rennie, and M. B. Webster, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2023 (1993).
- <sup>30</sup>B. Toudic, F. Aubert, C. Ecolivet, P. Bourges, and T. Brezczewski, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 145503/1 (2006).
- <sup>31</sup>M. E. Brown and M. D. Hollingsworth, *Nature (London)* **376**, 323 (1995).
- <sup>32</sup>M. D. Hollingsworth, M. E. Brown, A. C. Hillier, B. D. Santarsiero, and J. D. Chaney, *Science* **273**, 1355 (1996).
- <sup>33</sup>M. D. Hollingsworth, M. L. Peterson, J. R. Rush, M. E. Brown, M. J. Abel, A. A. Black, M. Dudley, B. Raghathamachar, U. Werner-Zwanziger, E. J. Still, and J. A. Vanecko, *Cryst. Growth Des.* **5**, 2100 (2005).
- <sup>34</sup>M. Huard, B. Toudic, P. Rabiller, C. Ecolivet, L. Guérin, P. Bourges, T. Brezczewski, and M. D. Hollingsworth, *J. Chem. Phys.* **135**, 204505 (2011).
- <sup>35</sup>Because of the weakness of the high order diffuse planes in *n*-heptane/urea, further systematic high-resolution studies with synchrotron radiation are needed to establish the exact nature of the one-dimensional guest ordering in this phase.
- <sup>36</sup>Crystal data for *n*-heptane/urea (host structure only): hexagonal, space group P6<sub>1</sub>22, **a** = **b** = 8.1709(4), **c** = 10.9883(12) Å, **V** = 635.33(8) Å<sup>3</sup> at 200 K;  $\lambda$  = 0.77490 Å (synchrotron source, ALS beamline 11.3.1, Si (111) monochromator), 28 645 reflections (Bruker Apex II CCD detector) were averaged to give 1822 unique reflections (1630 with  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0361$ ) that were used in the final cycles of refinement. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, whereas hydrogen atoms were refined isotropically to give a structure with  $R_1 = 0.0558$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2$  (all data) = 0.1369, and GOF = 1.138 for 29 parameters. The largest peaks in the final difference Fourier map were +0.551 and -0.439 eÅ<sup>-3</sup>. No meaningful guest structure could be discerned. See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3692329> for the .cif file for the host structure of phase I at 200 K. CCDC 862985 also contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).
- <sup>37</sup>In fact, very weak intensity can be observed at “forbidden” positions in the Mar345dtb images, certainly due to multiple diffraction (umweganregung) (Ref. 28) and higher order scattering of harmonics ( $\lambda/3$ ,  $\lambda/4$ ). Synchrotron measurements at beamline 11.3.1 at the Advanced Light Source show that any systematic absence violations are statistically insignificant.

## A. 2. Le *n*-dodécane/urée: une solution structurale monoclinique différente.

Le *n*-dodécane/urée présente tout comme le *n*-heptane/urée une phase de type « liquide » confiné dans la matrice solide d'urée. Cette phase, de rang 3, caractérisée par le groupe d'espace  $P6_122$  pour le sous-réseau hôte, persiste jusqu'à environ 200K. En dessous de cette température, le *n*-dodécane/urée rentre dans la phase standard des composés d'inclusion de *n*-alcane/urée, la phase hexagonale  $P6_122(00\gamma)$ , de rang 4. La valeur du paramètre d'incommensurabilité est  $\gamma=0,632$ . Nous nous intéressons ici uniquement à la transition de phase conduisant de cette structure hexagonale vers une structure monoclinique de rang 4, structure qui présente quelques analogies et quelques différences avec le *n*-heptane/urée.

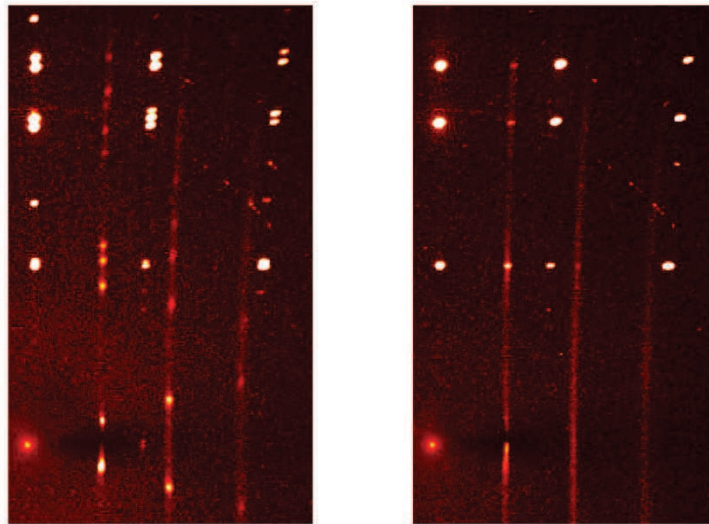


FIG VI-5: cliché de cristal oscillant ( $60^\circ$  de rotation) mesuré dans la phase de basse symétrie (à gauche) et dans la phase intermédiaire (à droite) du *n*-dodécane/urée (plateforme mar345, distance échantillon détecteur  $d=150\text{mm}$ ).

Dans la phase de basse symétrie, les pics de Bragg associée au sous-réseau d'alcane s'indexent en utilisant un vecteur de base  $\mathbf{c}_g^*$  ayant une composante non nulle suivant l'axe  $\mathbf{a}^*$ :  $\mathbf{c}_g^* = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}_h^*$ . Le paramètre  $\alpha$  mesuré expérimentalement est irrationnel et égal à  $0.160\pm 0.002$ . Dans la limite de précision de nos mesures, cette valeur est ici trouvée constante en fonction de la température dans la phase de basse symétrie. Dans cette phase, l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque s'indexent à l'aide de 4 vecteurs de base:

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_h^* + m\mathbf{c}_g^*$$

Dans cette base, il apparait des extinctions systématiques pour  $h+k$  impair et  $m \neq 0$ . Ceci correspond à un centrage pour le sous-réseau d'alcane auquel on peut assigner le groupe



d'espace monoclinique  $C2_1$ , l'axe unique étant suivant la direction **b**. Cependant dans cette phase les deux sous-réseaux sont fortement intermodulés, comme en témoigne la présence de nombreux satellites d'intermodulation caractérisés par  $l$  et  $m \neq 0$ . Par conséquent, le groupe de superspace maximal compatible avec les conditions d'extinction associé au composite, de dimension 4, est  $P12_11(\alpha 0 \gamma)$ . Les symétries observées dans le réseau réciproque reviennent à considérer, dans le réseau réel, une maille monoclinique pour le composite, contenant deux canaux dans le plan ( $a^*$ ,  $b$ ). L'angle  $\beta_h$ , représenté figure VI-9 est trouvé égal à  $90^\circ$  dans la limite de précision de nos mesures. Pour le sous-réseau d'alcane, cette maille est centrée et l'angle  $\beta_g$  est correspond à un déphasage de  $\Delta_g = 2.8 \text{ \AA}$  entre deux canaux voisins suivant la direction **a**.

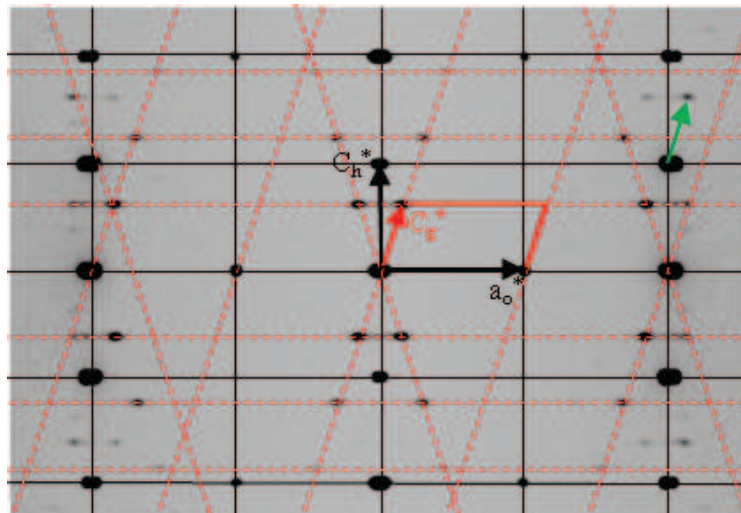


FIG. VI-6: plan ( $h2l$ ) reconstruit à partir de mesure dans la phase de basse symétrie du  $n$ -dodécane/urée ( $T=100\text{K}$ , 14-BMC, APS). Les traits noirs sont associés au sous-réseau d'urée, les traits rouges au sous-réseau d'alcane.

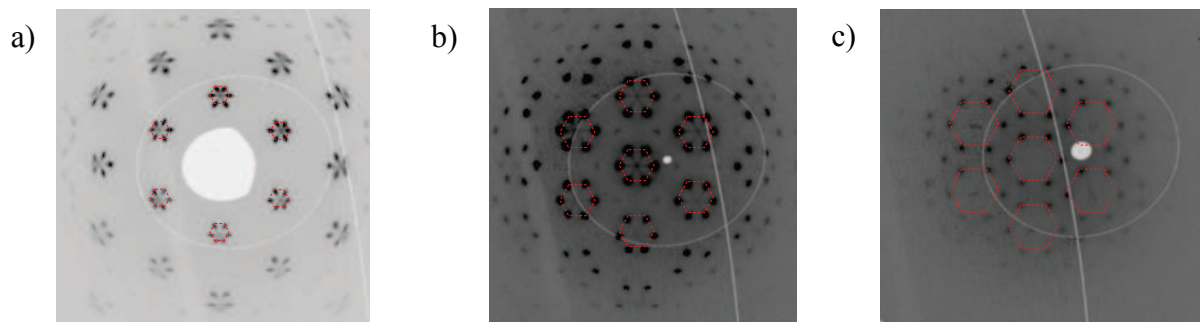


FIG. VI-7: plans ( $hk0m$ ) avec  $m=1$  (a), 2 (b) et 3 (c) reconstruits à partir de mesures dans la phase de basse symétrie du  $n$ -dodécane/urée ( $T=100\text{K}$ , 14-BMC, APS). Les hexagones rouges sont des guides pour l'œil.

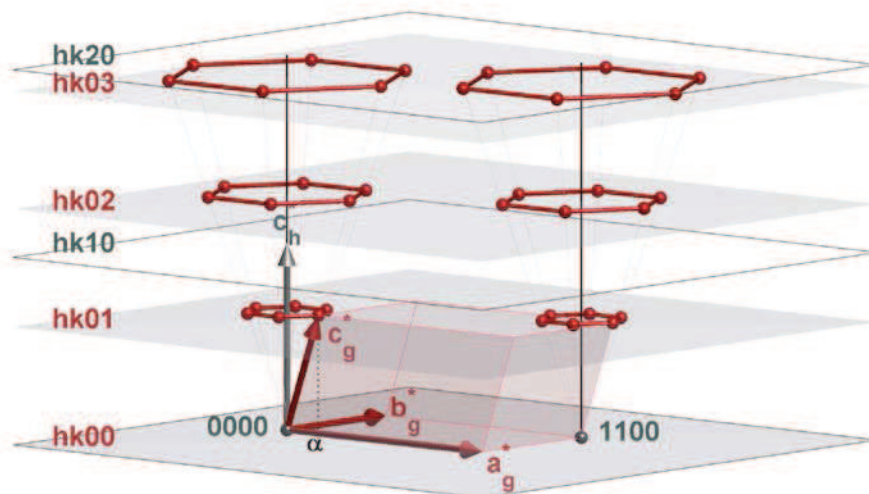


FIG VI-8: Représentation schématique du réseau réciproque du *n*-dodécane/urée, montrant la maille réciproque monoclinique associée au sous-réseau d'alcane (en rouge), et les plans réciproques associés au sous-réseau d'urée (en gris).

La phase basse température du *n*-dodécane/urée présente donc de grandes similitudes avec celle observée dans le *n*-heptane/urée (cf paragraphe A.1). Pour comparaison, les mailles réelles associées aux deux composés sont schématisées figure VI-9. Dans les deux cas, le sous-réseau d'alcane présente un ordre monoclinique, avec un déphasage non-nul entre les molécules d'alcane de canaux voisins. L'existence de domaines équivalents reliés par un élément de symétrie de  $60^\circ$  induit une symétrie 6 dans les réflexions de Bragg observées dans les plans de diffusion des alcanes. Ces pics de Bragg étant associés à la signature monoclinique du réseau invité, leur éclatement est une fonction croissante linéaire de l'ordre du plan d'alcane (figure VI-7 et VI-8). Une différence avec le cas du *n*-heptane/urée est bien visible en comparant les premiers plans réciproques associés à ce dernier (figure VI-3c et figure VI-7a et b). Dans le cas du *n*-heptane/urée, il n'y a pas de distorsion apparente des hexagones. Sur le plan reconstruit de *n*-dodécane/urée, les hexagones apparaissent très déformés lorsque l'on s'éloigne du centre du plan de diffraction des alcanes, quelque soit l'ordre de ce plan (1,2 ou 3, figure VI-7). Cette déformation est bien expliquée par la distorsion "ferroélastique" des canaux d'urée, bien supérieure dans ce cas.



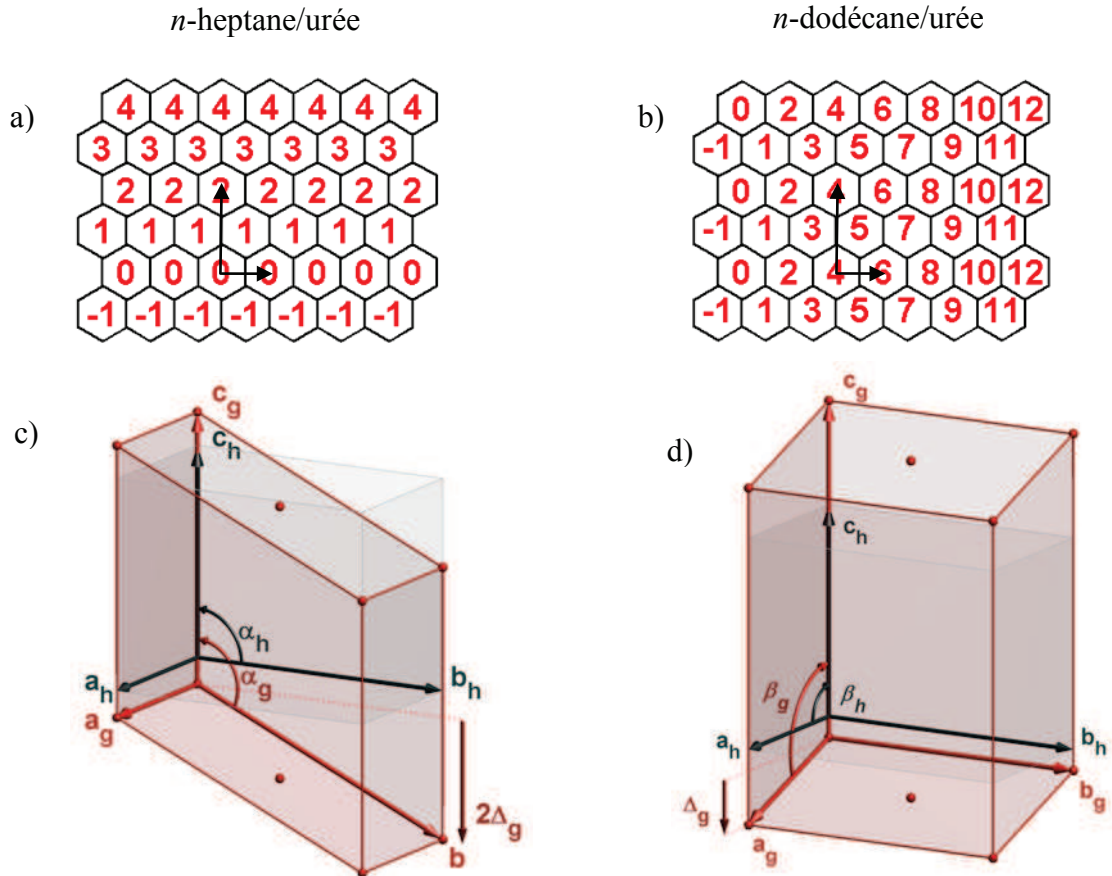


FIG.VI-9 : Représentation schématique du réseau réel du *n*-dodécane/urée et du *n*-heptane//urée. (a) et (b) Projection du réseau réel suivant la direction *c*. Les hexagones noirs représentent le sous-réseau d'urée. Les nombres rouges indiquent la position relative des molécules d'alcane suivant la direction *c*, en unité de  $\Delta_g$ , dans le cas du *n*-heptane/urée. Les flèches noires indiquent les vecteurs de base de la maille associée au sous-réseau d'urée. (a) et du *n*-dodécane/urée (b). (c) et (d) Représentation schématique des mailles réelles associées au sous-réseau d'urée (en gris) et au sous-réseau d'alcane (en rouge), avec un décalage arbitraire des deux mailles suivant *c*. (c) dans le cas du *n*-heptane/urée (le rapport des longueurs  $c_h/c_g$  a été exagéré dans un souci de lisibilité). Et (d) dans le cas du *n*-dodécane/urée.

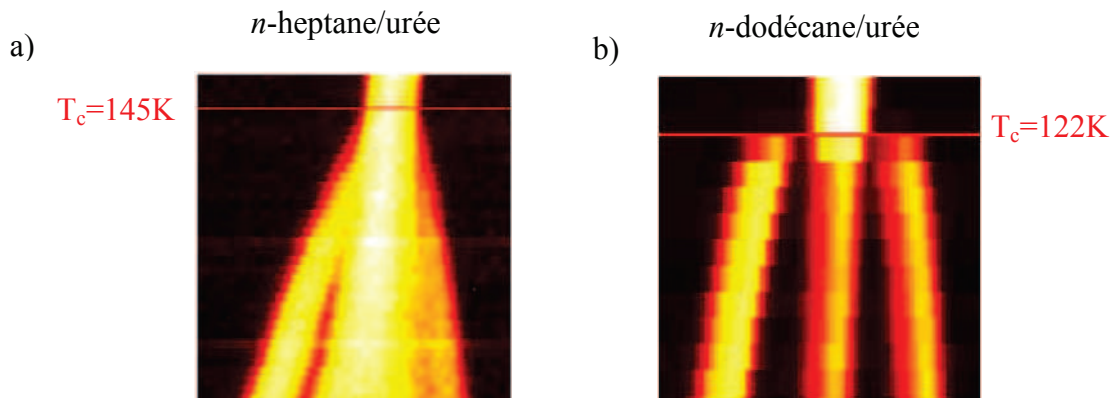


FIG. VI-10: Suivi en température de l'éclatement d'une raie de structure, (a) dans le *n*-heptane/urée et (b) dans le *n*-dodécane/urée, montrant le caractère plus brutale de la distorsion ferroélastique dans le cas du *n*-dodécane/urée.

## B. De la phase « liquide confiné » au composite commensurable

### B.1. Le *n*-undécane/urée: vers un ancrage commensurable $\gamma=2/3$ , avec apparition de fluctuations de type monoclinique.

Le *n*-undécane/urée présente lui-aussi une phase de haute symétrie caractérisée par l'absence de signatures discrètes associées au sous-réseau d'alcane. La figure VI-11 montre le plan reconstruit (0kl) à température ambiante. L'image réciproque du sous-réseau d'alcane est constituée de plans diffus perpendiculaires à  $c^*$ , avec une périodicité dans cette direction trouvée égale à  $0,680 \pm 0,005$  (en unité de  $c_h^*$ ). Ce rapport apparaît irrationnel. Aucune signature en position combinatoire suivant la direction  $c^*$  n'est observée, et le composite peut donc à nouveau être vu comme l'imbrication de deux sous réseaux, les molécules invitées confinées sans interaction mesurable avec la matrice hôte. Dans cette phase, le groupe d'espace associé seulement au sous-réseau d'urée est  $P6_122$  (les raies faibles de type 00l visibles sur la figure VI-11 sont attribuées à la diffusion multiple ou "umweganregung" (Weber 1997))

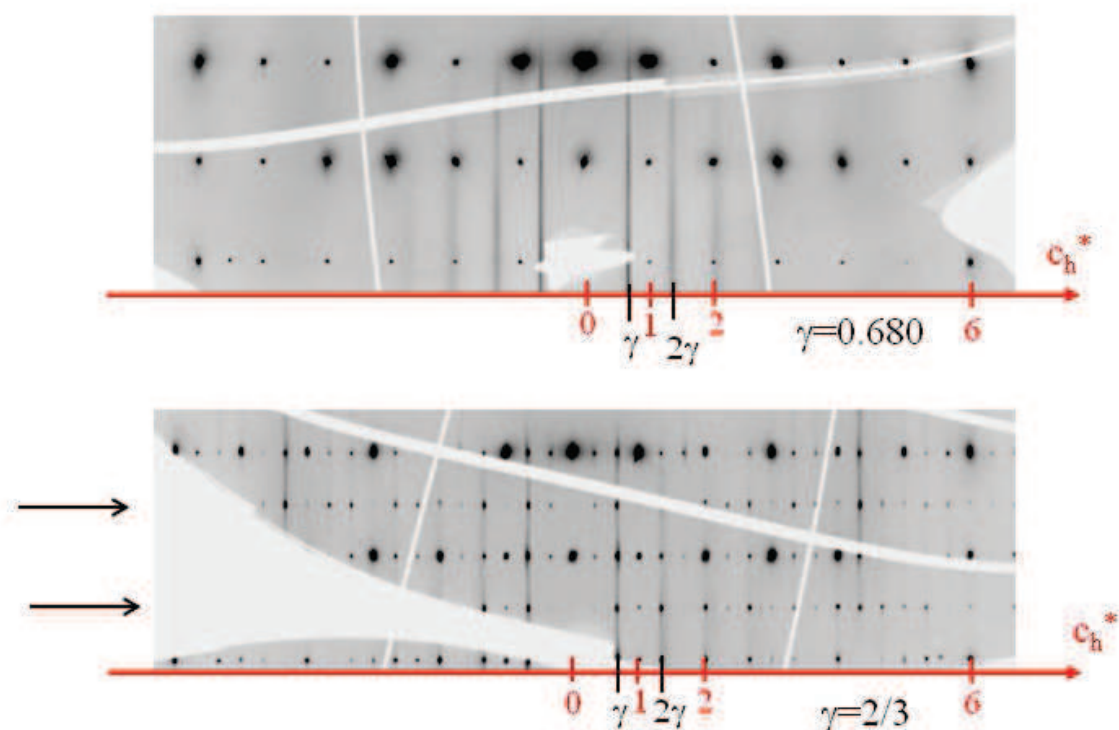


FIG. VI-11: (a) plan réciproque 0kl reconstruits à partir de mesures dans la phase de haute symétrie du *n*-undécane/urée à température ambiante (ID23, ESRF). (b) dans la phase de basse symétrie (T=80K).

Le *n*-undécane urée présente une transition de phase à  $T_{c1}=122\text{K}$ , caractérisée par une distorsion ferroélastique et l'apparition de raies de surstructure. Le plan (0kl) mesuré dans cette phase de basse symétrie est présenté sur la figure VI-11b. Ici, les plans diffus de type « s », associés au sous-réseau d'alcane sont toujours visibles, mais il y a également des pics de Bragg à cette même position. Le sous-réseau d'alcane possède un ordre à longue distance tridimensionnel. A  $T=80\text{K}$ , le rapport  $c_h/c_g$  est trouvé égal à la valeur rationnelle  $2/3$ , et tous les pics de Bragg du réseau réciproque s'indexent à l'aide de 3 indices :

$$Q = ha^* + kb^* + lc^*$$

avec  $c^* = 1/3c_h^*$ , où  $c_h^*$  est le vecteur réciproque associé au sous-réseau d'urée dans la phase de haute symétrie.

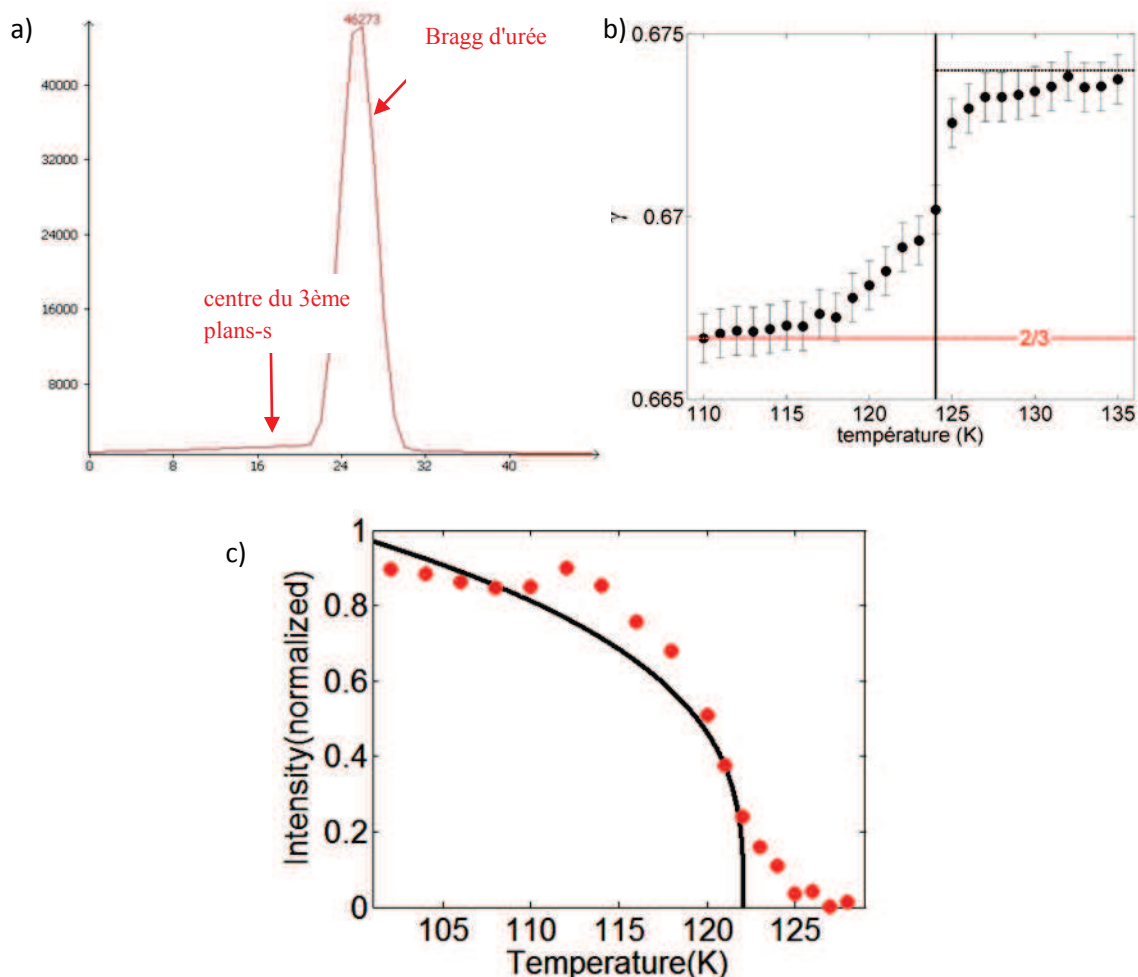


FIG VI-12: (a) profil illustrant le décalage entre la raie d'urée et le maximum du plan « s » voisin, extrait de mesures très haute résolution sur la ligne de lumière ID23 (ESRF) à température ambiante. (b) Evolution en température de la position du deuxième plan "s" suivant la direction  $c^*$ , extrait de mesure en cristal tournant sur la plateforme Mar345. (c) Evolution en température de l'intensité du pic de Bragg de surstructure (2 3 0) (en notation de basse symétrie), extraite de mesures sur la plateforme Mar345 et marquant  $T_c=122\text{K}$ .

Dans la phase de basse symétrie, le *n*-undécane/urée présente donc un réseau périodique à 3 dimensions, avec une maille de 33 Å suivant la direction *c*. Cet ancrage commensurable est illustré par l'évolution de la position du second plan « s », présenté sur la figure VI-12. D'après cette figure, l'ancrage a lieu à la même température que la transition de phase ferroélastique, soit  $T=122\text{K}$ . Il s'agit du premier exemple d'ancrage commensurable en température à pression ambiante observé dans les composites de *n*-alcane/urée.

Sur le plan (h11) de la phase de basse symétrie, on note en plus des plans diffus de type « s » la présence de plans diffus perpendiculaires à  $\mathbf{c}^*$  et qui ne sont pas alignés sur les plans réciproques du réseau périodique tridimensionnel. Ces plans, trouvés en positions multiple de 0.704 suivant  $\mathbf{c}^*$ , sont présentés figure VI-14. Ces maxima d'intensités ne se condensent pas en pics de Bragg et correspondent donc uniquement à un ordre local au sein de la matrice périodique monoclinique avec un déphasage  $\Delta_g$  nul pour la structure moyenne. L'ordre local est associé à une fluctuation monoclinique présentant un déphasage localement non-nul de canal à canal. La figure VI-14 montre que pour ces plans en côte multiple de 0.704, on retrouve bien comme dans le *n*-heptane/urée et le *n*-dodécane/urée, une structuration avec la symétrie 6. Cela signifie que ces fluctuations monocliniques avec un  $\Delta_g$  non nul se reproduisent par symétrie  $2\pi/6$  dans cette phase de basse symétrie.

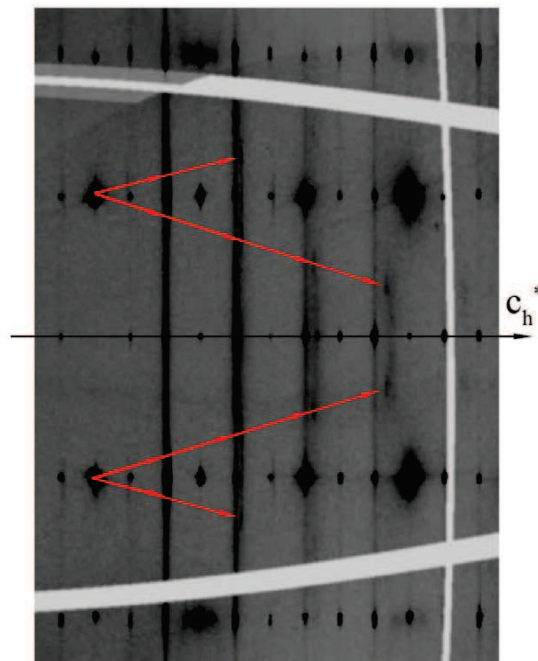


FIG. VI-13: Plan réciproque (h11) reconstruit à partir de mesures sur la ligne de lumière ID23 (ESRF), dans la phase de basse symétrie du *n*-undécane/urée ( $T=80\text{K}$ ). Les flèches rouges pointent les maxima d'intensité sur les plans diffus supplémentaires apparaissant à basse température.

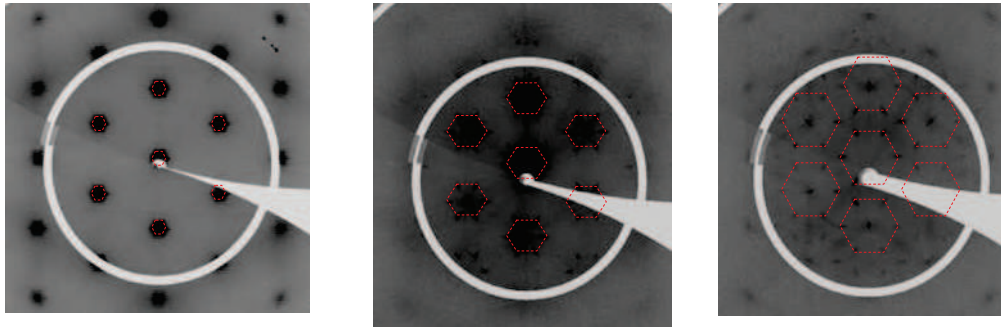


FIG VI-14: Plans réciproques parallèles au plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ), en position 0,704 (a), 1,408 (b) et 2,112 (c) suivant  $\mathbf{c}^*$ , dans la phase de basse symétrie du *n*-undécane/urée ( $T=80\text{K}$ ). Les hexagones rouges sont des guides pour l'œil, caractéristiques de la symétrie monoclinique.

## B. 2. Le *n*-octane/urée: vers un ancrage commensurable $\gamma=7/8$ , sans transition ferroélastique jusqu'à 80K.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en évidence un autre cas d'ancrage commensurable en fonction de la température dans un autre composé de la famille des *n*-alcane/urée, le *n*-octane/urée. Cette observation a nécessité des mesures à très haute résolution spatiale réalisées sur la ligne synchrotron ID23(ESRF). Dans la phase de haute symétrie, le paramètre d'incommensurabilité  $\gamma=c_h/c_g$  déterminé expérimentalement est ( $\gamma=0,886\pm 0,005$ ), comme illustré par la figure VI-15a montrant le plan (h0l) reconstruit dans cette phase. Une résolution structurale du composite dans cette phase de haute symétrie a été proposée par Peral et al. (Peral 2001)

A  $T=80\text{K}$ , le sous-réseau d'alcane présente un ordre à grande distance tridimensionnel, comme en témoignent les pics de Bragg apparus sur les plans diffus de type « s ». Dans cette phase, le paramètre  $\gamma$  est trouvé égal à la valeur rationnelle  $7/8$  ( $=0,875$ ) et les très nombreux pics de Bragg observables s'indexent suivant la direction des canaux à l'aide d'un seul vecteur de base  $\mathbf{c}^*=0,125\mathbf{c}_h^*$ . Dans le plan perpendiculaire à la direction des canaux, les pics de Bragg s'indexent dans une nouvelle base orthorhombique telle que  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_{\text{hex}}$ ,  $\mathbf{b} = 2\mathbf{b}_{\text{hex}} + \mathbf{a}_{\text{hex}}$ ;  $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}_{\text{hex}}^* - (1/2)\mathbf{b}_{\text{hex}}^*$ ,  $\mathbf{b}^* = (1/2)\mathbf{b}_{\text{hex}}^*$ . La température de transition associée à ce doublement de maille est trouvée expérimentalement égale à 121K. Une originalité ici est l'absence d'éclatement des lignes de structures (voir figure VI-15 et VI-16), interprétée comme l'absence d'éclatement ferroélastique associé à la transition de phase. Il s'agit du seul exemple de composé ne présentant pas de distorsion ferroélastique à la température de l'azote.



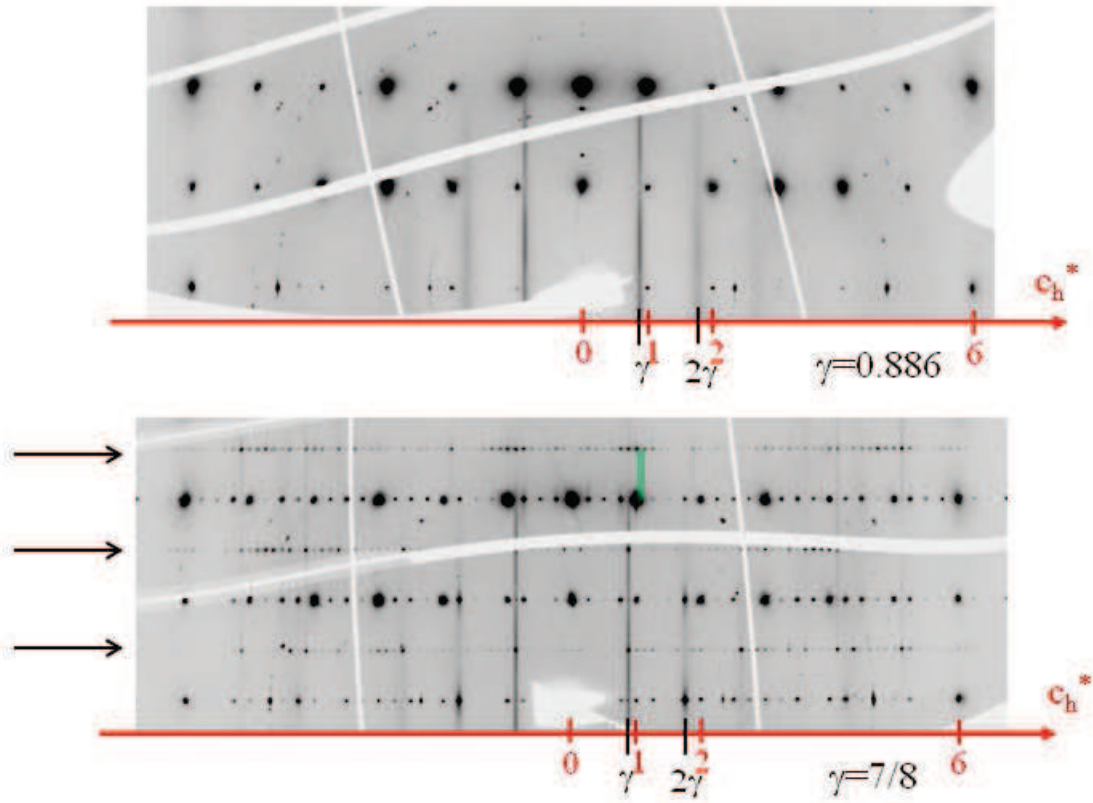


FIG. VI-15: plan réciproque ( $h0l$ ) reconstruit à partir de mesures dans la phase de haute symétrie du  $n$ -undecane/urée (ID23, ESRF) (a)  $T=300\text{K}$ . (b)  $T=80\text{K}$ , les lignes de surstructure caractérisées par  $h+k$  pair sont indiquées par les flèches noires. La maille périodique réciproque de paramètre  $0.125c_h^*$  est dessinée en vert.

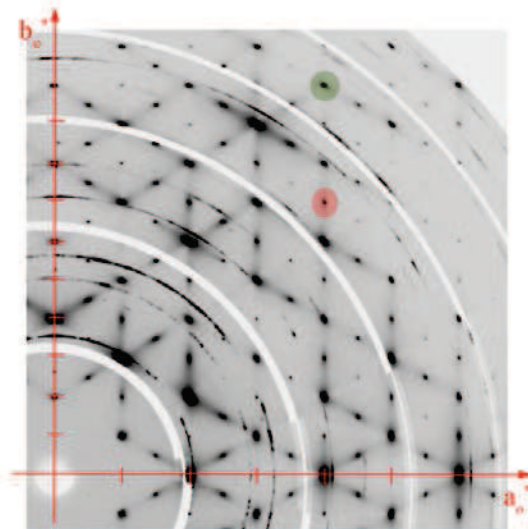
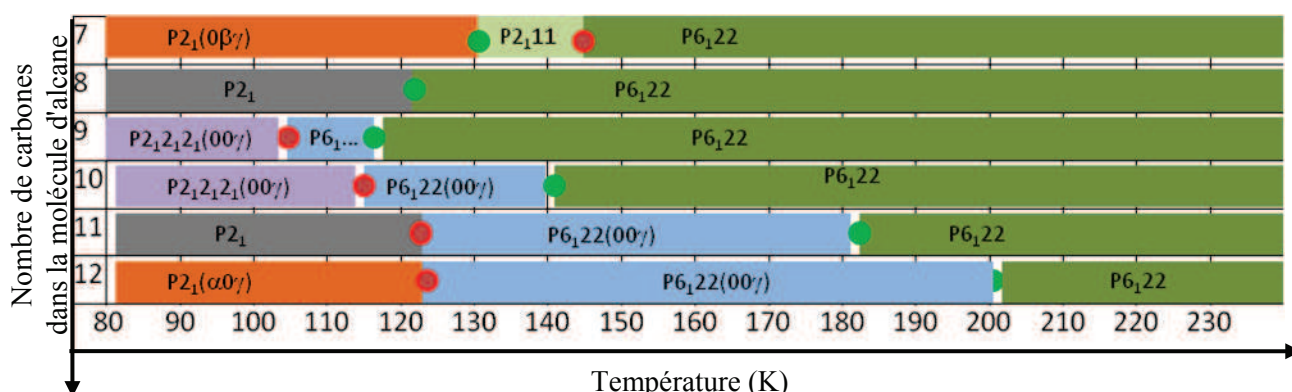


FIG. VI-16: plan réciproque ( $hk0$ ) reconstruit à partir de mesures dans la phase de haute symétrie du  $n$ -undecane/urée ( $T=80\text{K}$ , ID23, ESRF).



## C. Diagramme de phase des composés à "alcane courts"



Les groupes d'espace et superespace des composés d'inclusion avec des molécules d'alcane  $C_nH_{2n+2}$  courtes ont été déterminés pour des valeurs de  $n$  variant de 7 à 12. Ces composés présentent la caractéristique commune d'avoir une phase haute température dans laquelle le sous-réseau d'alcane ne possède pas d'ordre à longue distance tridimensionnel. Dans ces phases, ces molécules apparaissent comme un « liquide quasi-unidimensionnel » confiné dans une structure hôte hexagonale de rang 3. Le groupe d'espace de cette matrice haute est  $P6_122$ . L'extension en température de la phase hexagonale de rang 4 du composite de type « solide » se réduit considérablement lorsque  $n$  décroît, allant jusqu'à disparaître pour  $n < 9$ . Des séquences de phases tout à fait originales apparaissent pour cette famille de composés. Ainsi, deux ancrages commensurables induits par la température sont mis en évidence, respectivement pour le  $n$ -octane/urée ( $\gamma=7/8$ ) et pour le  $n$ -undécane/urée ( $\gamma=2/3$ ). Pour les composés d'inclusion de  $n$ -alcane/urée avec des molécules invitées plus longues, le déphasage moyen  $\Delta_g$  entre molécules invitées de canal à canal était systématiquement trouvé nul. Ceci n'est plus vrai pour ces molécules courtes, qui possèdent de par leur plus faible masse une amplitude quadratique vibrationnelle plus grande, ce qui est à l'origine de la grande instabilité de ces composés à température ambiante. Ces fluctuations translationnelles importantes peuvent expliquer la formation de structures avec des déphasages  $\Delta_g$  non-nuls, à l'origine des solutions de type monocliniques dans ces matériaux. Ainsi, pour le  $n$ -undécane/urée, des fluctuations d'une phase monoclinique incommensurable, à l'intérieur de la phase commensurable basse température sont mises en évidence. Pour le  $n$ -heptane/urée et pour le  $n$ -dodécane/urée, des phases monocliniques incommensurables de rang 4, ayant pour groupe de superespace respectivement  $P2_111(0\beta\gamma)$  et  $P12_111(\alpha0\gamma)$  sont des phases stables à la température de l'azote.

Pour ces composés, le désordre translationnel le long des canaux est essentiel dans l'obtention de ces phases. Cette dynamique translationnelle peut être mesurée dans l'espace réelle par RMN gradient de champ. Des résultats de telles études pour quelques composés de la famille des  $n$ -alcane/urée sont reportés par Kim et al. (Kim 2006). Un tel projet est par

ailleurs en court au laboratoire suite à l'acquisition par l'Institut de Physique de Rennes d'une sonde ad hoc sur spectromètre 300MHz. Un fort indice d'une dynamique translationnelle importante est également donné par les expériences d'échange d'alcane réalisées par Harris et al. avec des molécules invitées plus longues (*Marti-Rujas 2004*) L'étude de ce désordre dynamique peut également être réalisée dans l'espace réciproque par l'analyse de la diffusion diffuse. Des études de ce types sont reportées dans la littérature pour des *n*-alcane/urée, mais considérant uniquement la direction  $c^*$ , direction des canaux (*Fukao 1994a, Fukao 1994b, Weber 1997, Weber 2000*). Pour les molécules invitées les plus courtes présentée ici, nous avons réalisé une étude systématique de la modulation tridimensionnelle des plans de diffusion dit « plans s », transformée de Fourier de la distribution de la molécule invitée.

## D. Corrélations latérales entre chaînes d'alcane dans les phases confinées "quasi-liquides"

L'étude systématique des plans de diffusion des molécules invités d'alcane a été réalisée en collaboration avec A. Bosak sur la ligne ID23 à l'ESRF. L'étude n'a pu être réalisée sur le composé le plus court, le *n*-heptane/urée, la synthèse des cristaux étant faite aux États-Unis et ces cristaux étant très peu stable dans le temps. Soulignons que de toute façon, l'étude expérimentale aurait été particulièrement difficile compte-tenu de la grande proximité systématique de ces plans avec les Bragg du réseau d'urée ( $\gamma \approx 1$ )

Il existe une très vaste littérature concernant les phases unidimensionnelles de type "liquide" généralement sous confinement dans des matrices hôtes (*Heilmann 1979, Frey 1998, Albouy 1987, Hastings 1977*). La description de la diffusion par un liquide 1D a été effectuée dans le cas dit du "paracristal". Il est bien connu que dans un système strictement unidimensionnel il ne peut pas y avoir d'ordre à grande distance, les fluctuations transformant les plans de Bragg idéaux en des plans diffus s'élargissant suivant la direction unidimensionnelle considérée, appelée ici  $z$  (*Chaikin 2007, Zernicke 1927*). Pour décrire ce désordre, on introduit une fonction de répartition  $h_1(z)$  centrée sur  $z_0$ , ou  $h_1(z)dz$  est la probabilité pour que le vecteur  $z$  entre deux proches voisins ait une longueur comprise entre  $z$  et  $z+dz$ . Les probabilités de deux évènements étant indépendantes la fonction  $h_2(z)$ , centrée sur  $2z_0$  est obtenue par auto-convolution de la fonction  $h_1(z)$ . A l'ordre  $p$ , la fonction  $h_p(z)$ , centrée sur  $pz_0$  est obtenue par  $p$  convolutions de  $h_1(z)$ . La fonction totale décrivant la distribution atomique est alors:

$$H(z) = \delta(z) + \sum_{p=1}^{\infty} \{h_p(z) + h_p(-z)\}$$

L'intensité diffusée s'obtient simplement par transformée de Fourier de cette fonction et peut s'écrire sous la forme :

$$I(Q_p) = \frac{1 - F(Q)^2}{1 - 2F(Q) \cos(Qz_0) + F(Q)^2} + \frac{2\pi}{c_g} \delta(Q)$$

En supposant une fonction de corrélation de paire gaussienne, de la forme :

$$G(z) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} e^{-(z-z_0)/2\Delta^2}$$

On montre que pour de petites valeurs de  $\Delta$ , l'intensité diffusée  $I(p)$  est une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$W(p) = \frac{\pi^2 p^2}{z_0^3} \Delta^2$$

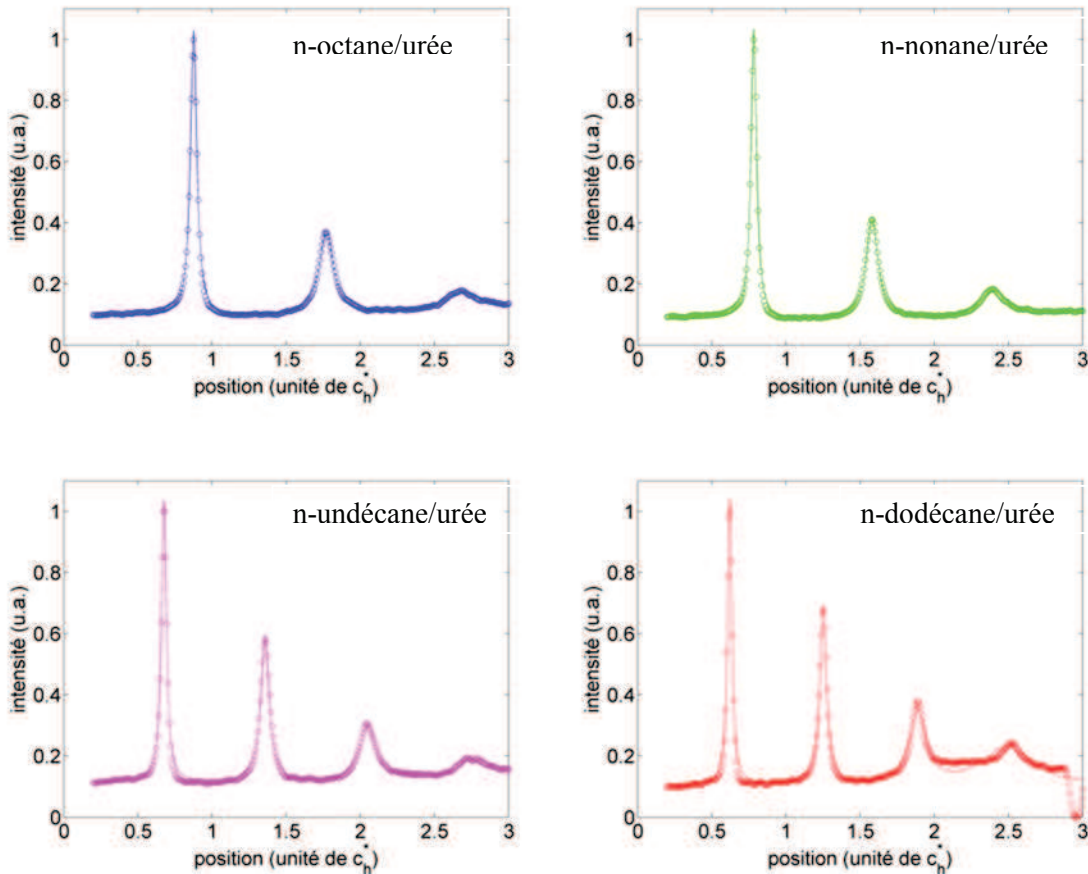


FIG VI-17: coupes suivant la direction d'incommensurabilité des plans de diffusion d'ordre  $p$  associés aux sous-réseaux liquides quasi unidimensionnels des molécules d'alcane dans la matrice d'urée. Ces mesures sont effectuées à température ambiante sur la ligne de lumière ID23 (ERSF) (a) sur le  $n$ -octane/urée (b) sur le  $n$ -nonane/urée (c) sur le  $n$ -undécane/urée et (d) sur le  $n$ -dodécane/urée. Les traits

continus représentent l'affinement de ces données par la fonction de diffusion convoluée par la fonction de résolution.

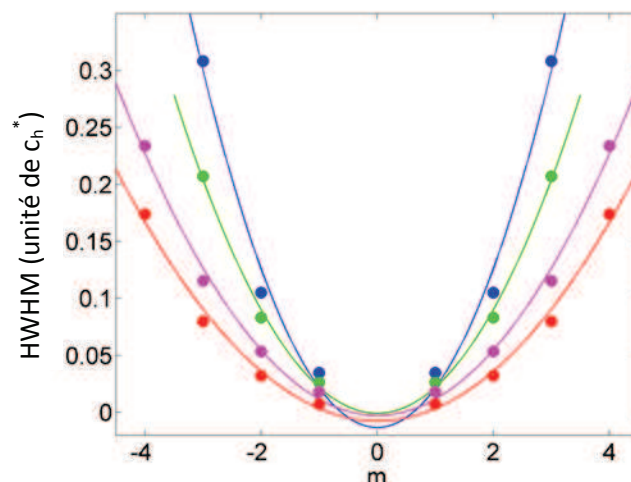


FIG. VI-18: Demi-largeur à mi-hauteur des plans diffus d'ordre  $p=1,2,3$  et 4 obtenues après déconvolution de la fonction de résolution obtenue à partir de l'affinement du pic de Bragg le plus proche dans l'espace réciproque. En bleu pour le  $n$ -octane/urée, en vert pour le  $n$ -nonane/urée, en rose pour le  $n$ -undécane/urée et en rouge pour le  $n$ -dodécane/urée.

La figure VI-17 présente les coupes effectuées à température ambiante sur la ligne de lumière ID23 (ESRF) sur le  $n$ -octane/urée (figure VI-15), sur le  $n$ -nonane/urée, sur le  $n$ -undécane/urée (figure VI-11) et sur le  $n$ -dodécane/urée. Les traits continus représentent l'affinement de ces données par la fonction de diffusion convoluée par la fonction de résolution. Pour chaque plan diffus, cette fonction de résolution a été déterminée par l'affinement du pic de Bragg le plus proche dans l'espace réciproque. De ces données sont extraits le coefficient  $\Delta$  caractérisant le désordre liquide suivant la direction d'incommensurabilité. La figure IV-18 présente l'évolution de la largeur expérimentale en fonction de l'ordre du plan. Ces données sont décrites dans l'approximation Gaussienne par une équation en  $\Delta^2 p^2$ . Les valeurs du paramètre  $\Delta$  déterminées à température ambiante pour les composés de  $n$ -alcane/urée avec  $n=8, 9, 11, 12$  sont respectivement de  $0.71\text{\AA}$ ,  $0.65\text{\AA}$ ,  $0.63\text{\AA}$  et  $0.61\text{\AA}$  (voir figure VI-19). Ces valeurs varient ainsi continûment avec le nombre  $n$  d'atomes de carbones dans les molécules d'alcane, et sont cohérentes avec les valeurs annoncées par T. Weber concernant des composés avec des molécules d'alcane plus longues ( $n=14, 0.61\text{\AA}$  et  $n=17, 0.52\text{\AA}$ ) (qui par ailleurs présentent en plus des plans diffus de type « s », des pics de Bragg associés au sous-réseau d'alcane à température ambiante). A basse température, on note l'apparition sur le plan de type « s » de pics de Bragg aussi fins que la fonction de résolution suivant les 3 directions cristallographiques. En réalité, l'approche présentée ici est loin d'être suffisante dans notre cas, car cette hypothèse de liquide 1D n'autorise pas la possibilité d'un ordre latéral. Nous allons montrer qu'un tel ordre sur sites voisins hexagonaux peut générer une modulation très complexe de l'intensité à l'intérieur des plans diffus.

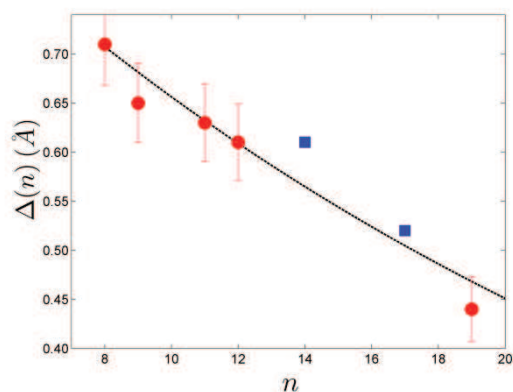


FIG. VI-19 : Evolution du paramètre  $\Delta$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbones dans la molécule d'alcane. En rouge, les valeurs obtenues pour les composés étudiés dans cette thèse. En bleu, la valeur reporté dans la littérature par T. Weber (*Weber 2000*).

Les plans diffus de type « s » d'ordre 1 et 2 ont été reconstruits pour les composés d'inclusion avec des molécules d'alcane  $C_nH_{2n+2}$  pour  $n$  variant de 8 à 12. Pour ce faire, des mesures de diffusion ont été effectuées sur la ligne de lumière ID23 à l'ESRF de Grenoble. Les mesures ont été effectuées en mode « sans obturateur » avec une résolution angulaire de  $0,1^\circ$  sur une oscillation totale de  $180^\circ$ . La fréquence de lecture était de 10Hz, ce qui correspond à un temps d'exposition de 0,1s par image. La distance échantillon-détecteur était de 250mm et la longueur d'onde de  $0,76 \text{ \AA}$ . La matrice d'orientation du cristal a été déterminée à l'aide du logiciel CrystalsPro (*Oxford Diffraction*). Les plans réciproques ont été reconstruits en utilisant un code ad hoc écrit par A. Bosak (ESRF). Pour les reconstructions, les zones mortes liées au détecteur, au beamstop et à l'oscillation non complète ont été supprimées en appliquant des corrections suivant la symétrie de Laue. Il subsiste cependant des artefacts liés au beamstop visibles sur le centre des plans reconstruits.



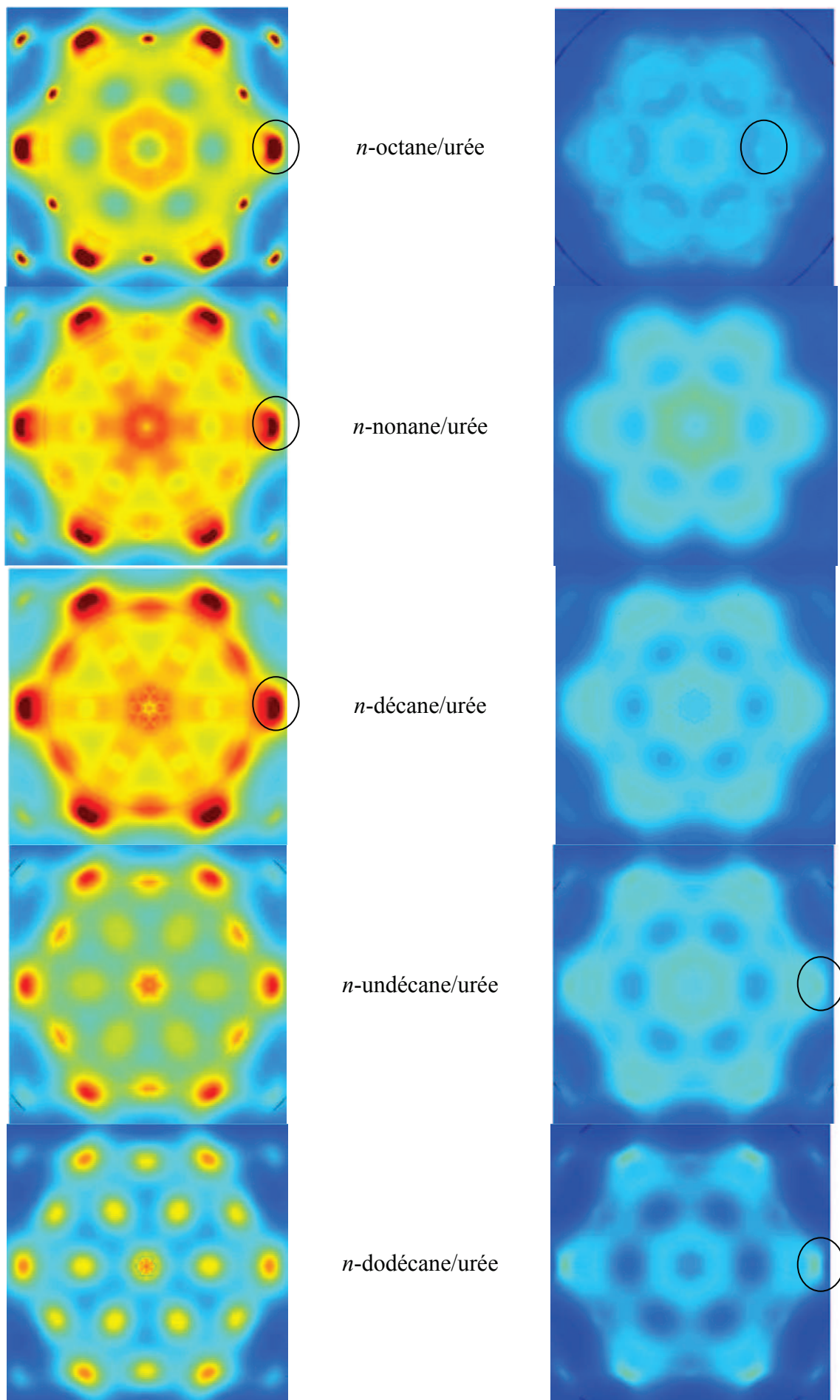


FIG VI-20: Plans diffus de type "s" d'ordre 1 et 2 reconstruits pour les composés de *n*-alcane/urée.



Sur les plans « s » reconstruits montrés figure VI-20 les intensités fortes avec une symétrie d'ordre 6 en bordure des images sont de la diffusion diffuse due aux phonons basse fréquence associés au sous-réseau d'urée. Ces intensités sont entourées en noir sur la figure VI-20. Il apparaît que dans tous les cas, l'intensité dans les plans s n'est pas du tout répartie de façon homogène, mais au contraire que ces plans sont fortement structurés. Toutefois, on note bien l'absence de toute signature discrète (pic de Bragg) sur ces plans de type « s ». On peut donc en conclure qu'il n'existe pas de corrélation à longue portée entre les chaînes d'alcane de différents canaux (plan a, b). En revanche, la structure de ces plans nous indique qu'il existe de forte corrélation entre les états de chaînes de canaux voisins (corrélations de paire).

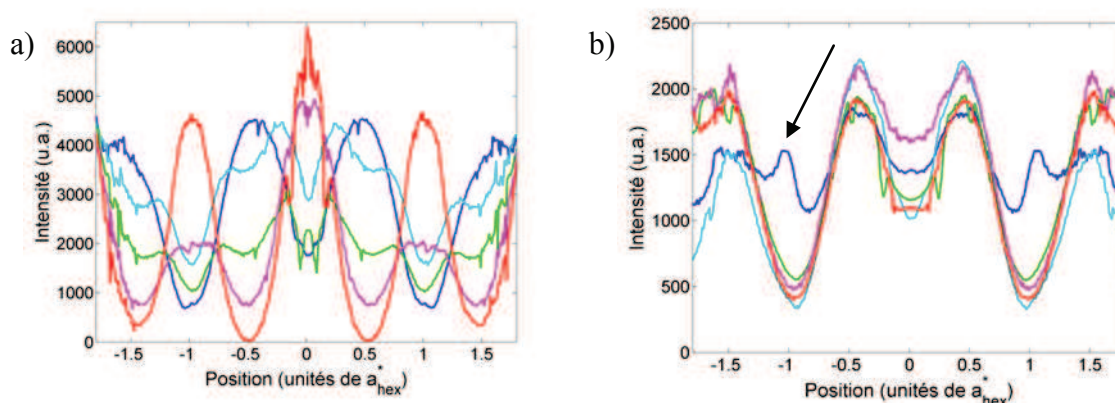


FIG. VI-21 : Coupe suivant la direction  $\mathbf{a}_{\text{hex}}^*$  pour le *n*-octane/urée (en bleu), le *n*-nonane/urée (en cyan), le *n*-undécane/urée (en magenta) et le *n*-dodécane/urée (en rouge), mesurés à température ambiante (a) dans le premier plan "s" en position (hk01) et (b) sur le second plan "s" en position (hk02). Pour le second plan "s" du *n*-octane/urée, on note une contamination en  $h=1$  provenant du TDS associé au pic de Bragg proche, dans le plan (hk20) (indiquée par une flèche noir).

Des études similaires ont été précédemment réalisées sur des systèmes quasi-unidimensionnels analogues. Un travail concerne un autre composé d'inclusion de l'urée, le *p*-didecylbenzene/urée (Wellberry 2001). Dans ce cas, la diffusion en forme d'anneaux (« doughnuts shape ») est interprétée comme résultant de la compétition entre des forces locales favorisant une orientation parallèle des alcanes et des forces liées aux sous-réseaux d'urée détruisant cet ordre à grande distance (pour maintenir la symétrie hexagonale). Suivant une approche de type Monte-Carlo, Wellberry montre que cette frustration conduit à des domaines de taille finie au sein desquels les molécules invitées ont des orientations latérales de type « ferro ». La transformée de Fourier de tels domaines est effectivement des anneaux, ou plus exactement dans ce cas précis contraint par la matrice hôte hexagonale des hexagones, dont le diamètre est inversement proportionnel à la taille moyenne des domaines. Considérant uniquement les premiers plans « s » de nos 4 composés, et suivant cette interprétation, nous pourrions conclure à l'existence de tels domaines dont la taille croît avec le nombre de carbone dans la molécule d'alcane (les « trous » visibles sur les premiers plan « s » devenant de plus en plus étroit, pour finalement disparaître dans le cas du *n*-dodécane/urée). Cette

interprétation serait par ailleurs cohérente avec l'existence de fortes fluctuations locales de cisaillement pour le sous-réseau hôte, mises en évidence dans le chapitre IV. Cependant, l'approche proposée par Wellberry étant une approche bidimensionnelle, elle ne peut en aucun cas expliquer les différences entre les figures de diffusion diffuse observées sur les premiers et deuxièmes plans « s ». Pour expliquer ce fait, il faut nécessairement :

- soit considérer deux types de diffusion diffuse d'origine différente et dont l'intensité est modulée différemment suivant la direction  $\mathbf{c}^*$ .

- soit considérer plusieurs molécules suivant la direction des canaux et non une seule comme dans l'approche bidimensionnelle de Wellberry.

Une autre interprétation est inspirée par les phases basse température observées dans ces composés de *n*-alcane/urée pour les molécules d'alcane les plus courtes. Dans cette série, deux composés, le *n*-heptane/urée et le *n*-dodécane/urée présentent des phases basse température avec une symétrie monoclinique pour le sous-réseau d'alcane, c'est-à-dire avec un déphasage  $\Delta_g$  non-nul entre des molécules de canaux voisins. Des fluctuations de ce déphasage  $\Delta_g$  dans la phase de haute symétrie donneraient également naissance à des figures de diffusion en forme d'hexagones, l'intensité étant nulle aux positions correspondant aux nœuds du sous-réseau d'urée dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{c}_h^*$ . D'autre part la prise en compte de corrélations négatives entre premiers voisins suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  pourrait expliquer l'alternance de « trous/pleins » observée entre les premiers et deuxièmes plans « s » (en prenant en compte la frustration sur un réseau triangulaire). Cette interprétation serait en accord avec l'interprétation proposée par T. Weber des observations effectuées dans le composé N,N',N'' 1,3,5 benzenetricarboxamide (*Weber 2007*). La diffusion diffuse dans ce composé présente une structuration très complexe assez analogue à celle reportée pour nos composés dans la figure VI-21. Pour ce composé, une étude suivant la méthode dite " $\Delta$ -3D-PDF" a été réalisée. Cette méthode consiste à effectuer la transformée de Fourier inverse de l'intensité diffusée hors pics de Bragg, notée  $I_{\text{diffus}}$  dans l'expression (II-3). On obtient ainsi une cartographie tridimensionnelle des corrélations dans l'espace réel. Suivant cette approche, les « anneaux » de diffusion diffus dans le composé N,N',N'' 1,3,5 benzenetricarboxamide ont été interprétés comme résultant de corrélations négatives entre premier voisins, c'est-à-dire privilégiant un ordre à courte distance en antiphasse.

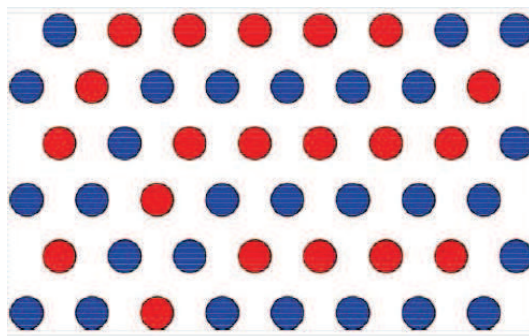


FIG VI-21: illustration schématique d'une corrélation entre proche voisins sur sites hexagonaux en antiphase. Les couleurs bleue et rouge correspondraient dans notre cas à des déphasages positifs ou négatifs suivant l'axe des canaux.

Nous ne concluons pas ici quant à l'origine ni l'amplitude de la modulation latérale observée dans les plans "s". Cependant, deux approches sont d'ores et déjà envisagées pour répondre à cette question :

-Une approche Monte Carlo reverse avec A. Bosak.

-Une approche de type 3D-PDF, décrite ci-dessus, en collaboration avec T. Weber et A. Simonov. La qualité des mesures présentés dans le paragraphe précédent permettent d'envisager d'obtenir des résultats quantitatifs par cette méthode (en terme de déphasages translationnels et rotationnels de voisin à voisin dans les trois directions de l'espace). D'autre part, nos cristaux présentent deux avantages importants. Premièrement, la diffusion diffuse est bien concentrée dans l'espace réciproque (sous forme de plans diffus). Deuxièmement, les plans de Bragg ne sont pas confondus avec les plans diffus, ce qui permet de s'affranchir de l'étape délicate de la séparation entre les pics de Bragg et l'intensité diffuse.

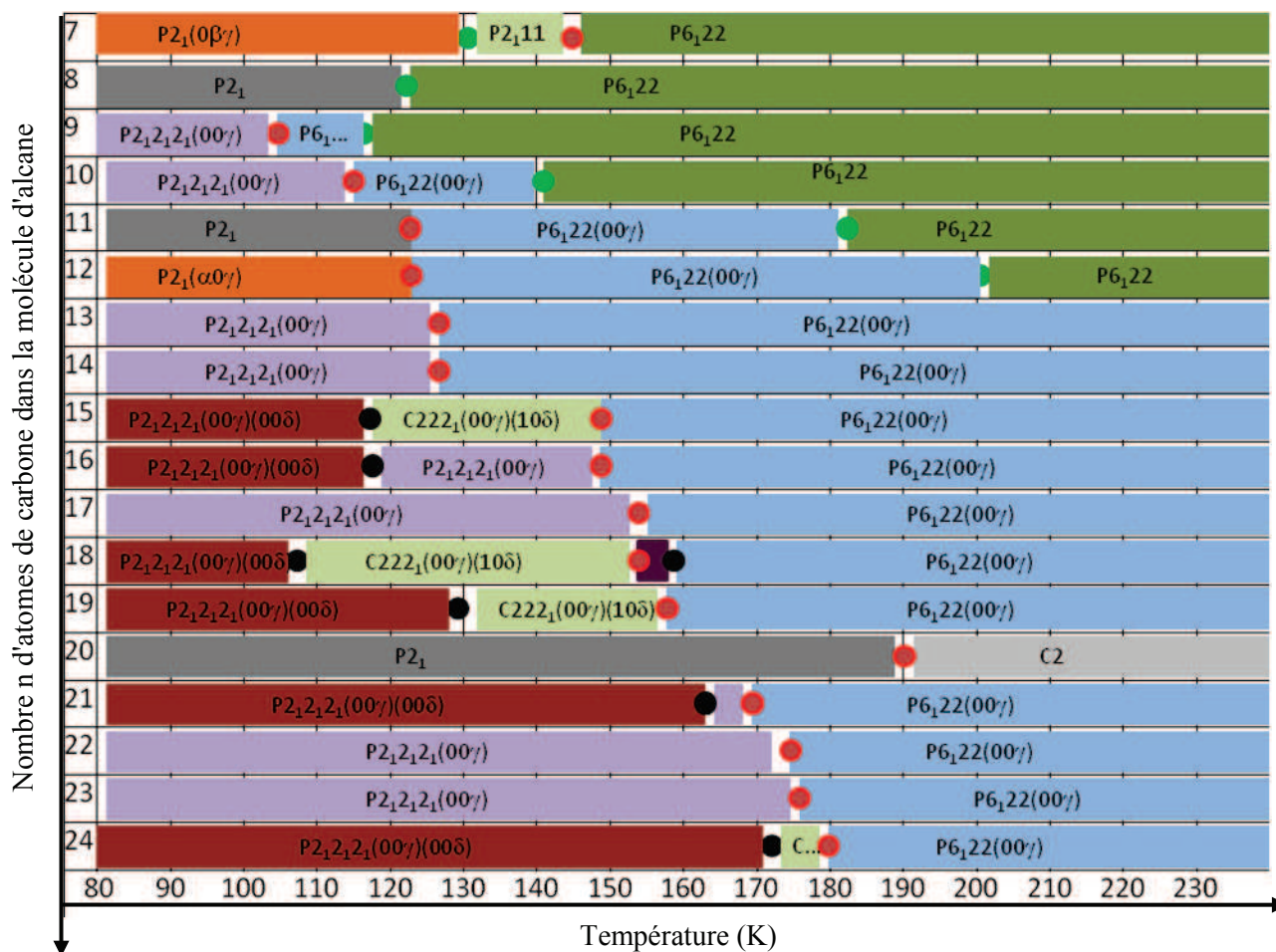
## E. Conclusion

L'étude des composés d'inclusion avec des molécules invités les plus courtes se révèle très riche. Le désordre translationnel y apparait important, pouvant autoriser de véritables glissements de molécules confinées dans la matrice hôte d'urée. Dans ces composés, nous avons pu montrer pour la première fois la fabrication d'un composite incommensurable modulé induit de manière continue, avec ou sans phase intermédiaire, partant de la phase liquide confinée. Cette famille de matériaux se prête tout particulièrement aux études de dynamique collectives dans des phases liquides confinées aussi bien que dans les phases « solides » des cristaux composites aperiodiques. L'existence dans deux autres composés de phases commensurables avec des rapports de périodicités hôte/invité très différents ( $2/3$ ) et ( $7/8$ ) en font des systèmes adaptés pour des modélisations ab initio avec, dans le premier cas, un nombre relativement réduit d'atomes. Pour la première fois, une variation en température du rapport d'incommensurabilité est obtenue sans nécessité d'appliquer des pressions hydrostatiques. L'extrême richesse des informations contenues dans les plans diffus en font des matériaux adaptés pour des études 3D-PDF.

## Conclusion générale

L'existence de sources synchrotron intenses et très bien résolues spatialement couplée au développement de détecteurs bidimensionnels sans bruit multiplie le nombre de systèmes observés possédant un ordre à grande distance sans symétrie de translation dans l'espace physique à trois dimensions. Ainsi, des cristaux aperiodiques ont à ce jour été observés dans une grande variété de matériaux: éléments simples sous pression, minéraux, oxydes, supraconducteurs à haut  $T_c$ , composés à onde de densité de charges, systèmes magnétiques, alliages métalliques, composés moléculaires organiques et bien évidemment les composés supramoléculaires. Après avoir établi de façon rigoureuse la méthode pour résoudre les structures de ces systèmes grâce au concept de cristallographie de superspace, l'étape suivante est d'analyser les propriétés physiques de ces matériaux. Une information majeure est contenue dans les changements de phase qu'ils présentent et qui reflètent la variation d'équilibre des forces en jeu. A cet aspect structural s'ajoute naturellement les aspects de dynamique collective, en particulier les fluctuations spécifiques à ces dimensions supérieures du superspace cristallographique. Le travail de compréhension de ces différents aspects a été très important dans la première famille de matériaux aperiodiques découverte, celle des cristaux incommensurables modulés. Dans cette famille, une grande partie des questions y est maintenant résolue. De nombreux travaux concernent également la famille des quasicristaux pour lequel cependant il reste encore aujourd'hui beaucoup de questions ouvertes. Dans ce mémoire, nous nous sommes focalisés sur les composites aperiodiques. Cette famille de matériaux est plus complexe que celle des incommensurables modulés car il n'existe généralement pas de phase de haute symétrie périodique. Concrètement cela signifie que l'on ne peut pas définir de zone de Brillouin même moyenne et l'aperiodicité est donc une signature même du monocristal composite. Le cristal composite aperiodique le plus simple est le résultat de l'imbrication (dans notre cas, par chimie supramoléculaire) de deux sous-réseaux dont l'aperiodicité est dans une seule direction. L'aspect perturbatif serait en l'occurrence l'apparition de l'intermodulation entre les deux sous-réseaux. Partant de zéro, cette fonction d'intermodulation est supposée analytique au départ, et peut devenir non-analytique si l'intermodulation entre les deux sous-réseaux devient forte. Cette brisure d'analyticité, analysée par T. Janssen, conduit alors à une fonction atomique discontinue associée à de nouvelles propriétés dynamiques. Cette représentation discontinue de la fonction atomique dans le superspace cristallographique fait le lien avec les quasicristaux, niveau absolu de la complexité due à la totale absence de colinéarité entre des vecteurs de bases.

L'étude des transitions de phase dans les cristaux aperiodiques est un véritable challenge, compte-tenu de la multiplicité possible des solutions structurales apportée par la dimension élevée du groupe de superspace. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons retenu une famille prototype de composites aperiodiques, les composés d'inclusion de l'urée. Un aspect important de ce travail est d'établir le diagramme de phases pour les  $n$ -alcane/urée, allant de la molécule d'heptane jusqu'à la molécule de tétracosane.



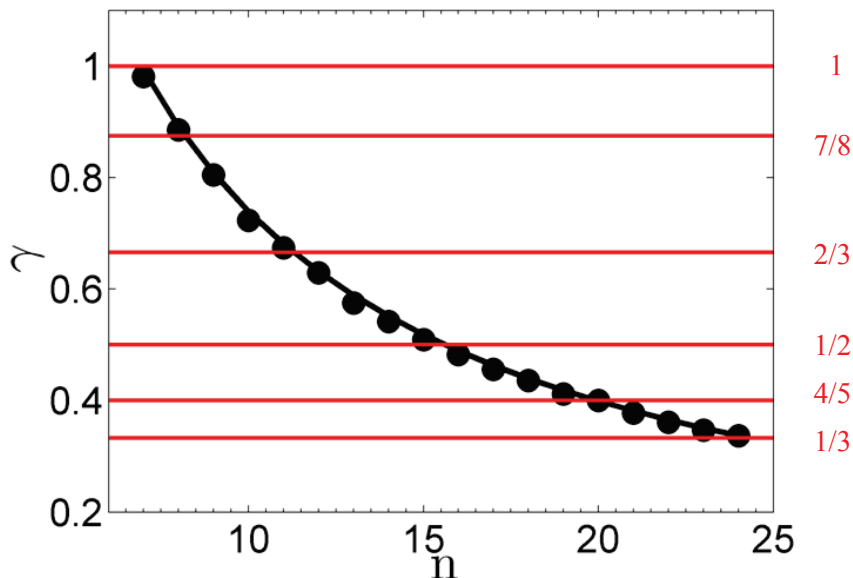
Cinq types de séquences de phase sont mis en évidence:

- Pour des alcanes courts, l'existence d'une phase "liquide" strictement confiné dans la matrice hôte. La structure tridimensionnelle se réfère uniquement à cette matrice qui est périodique de rang 3 et de groupe d'espace hexagonal P6<sub>1</sub>22. La signature cristallographique du sous-réseau invité se révèle particulièrement complexe, mettant en évidence de courtes corrélations latérales entre les chaînes d'alcane pour ces "liquides quasi unidimensionnels". Le caractère liquide du sous-réseau invité se traduit par des fluctuations translationnelles le long des canaux d'urée, autorisant la formation de phases ordonnées avec un déphasage non-nul de canal à canal. Ainsi nous avons mis en évidence des transitions de phase générant des composites monocliniques intermodulés. Pour ces composés à molécule invitée courte, nous avons mis en évidence l'existence d'ancrages thermiques commensurables dans le cas du n-octane/urée et du n-undécane/urée, respectivement aux valeurs 7/8 et 2/3.

- Au delà du nombre n=9 de carbones, il apparaît une phase "solide" intermodulée de rang 4. L'étendue en température est de plus en plus grande lorsque les molécules invitées augmentent en longueur, cette phase devenant la phase stable à température ambiante pour n supérieur ou égal à 14. Ces phases solides présentent systématiquement une transition ferroélastique à une température croissante en fonction de n. Signalons que cette évolution en température semble se faire plus par palier que de façon linéaire. Ce résultat n'est pas interprété. Aucune règle simple concernant les séquences de phase observées ne semble s'appliquer suivant la variation linéaire de n. Il apparaît en effet que la simple augmentation d'une unité CH<sub>2</sub> dans la molécule d'alcane change la solution structurale trouvée dans le superspace. Un paramètre qui pourrait être pertinent serait la proximité du rapport  $\gamma=c_h/c_g$  avec un nombre rationnel simple. Le seul cas commensurable par construction, le n-



eicosane/urée, ne vérifie toutefois pas ce critère de nombre rationnel simple puisque  $\gamma=4/5$ . Les deux composés présentant un rapport commensurable proche respectivement de 1/2 et de 1/3, soient le *n*-hexadécane/urée et le *n*-tétracosane/urée, ne sont pas commensurables et ne présentent pas d'ancrage induit par la température. Signalons toutefois que dans le cas du *n*-hexadécane/urée, un tel ancrage a pu être obtenu par l'application d'une pression hydrostatique.



- Un certain nombre des transitions solide/solide s'effectue en conservant la dimensionnalité du groupe de superspace. Dans ce cas, la séquence reportée est le passage d'une phase de rang 4 hexagonale  $P6_122(00\gamma)$  vers une phase de rang 4 orthorhombique  $P2_122(00\gamma)$ .

- Les transitions de phase les plus originales concernent les composés présentant une augmentation de la dimension du superspace, soit à la température de transition ferroélastique, c'est à dire partant de la phase hexagonale  $P6_122(00\gamma)$ , soit partant de la phase orthorhombique  $P2_122(00\gamma)$ . Cette dimension supplémentaire se caractérise par l'apparition d'une modulation de longueur d'onde irrationnelle avec les paramètres déjà existant. Cette modulation peut concerner l'ensemble du cristal et dans ce cas le groupe de superspace de la phase de basse symétrie est de rang cinq  $P2_122(00\gamma)(00\delta)$ . Le doublement de maille induit peut aussi ne concerner que la dimension perpendiculaire du superspace. Dans ce cas le groupe de superspace est le groupe centré  $C2_122(00\gamma)(10\delta)$ . Sa signature cristallographique est l'apparition uniquement de raies satellites purs indexés par cinq indices h, k, l, m et n, avec  $h+k+n$  pair.

Ayant caractérisé les brisures de symétrie dans ces matériaux, ce mémoire se focalise sur les phénomènes prétransitionnels critiques associés. Nous avons ainsi tout d'abord caractérisé les aspects statiques de ces phénomènes critiques. L'analyse spatiale très haute résolution de ces fluctuations nous amène à interpréter en termes de condensation de phason l'apparition de la phase centrée  $C2_122(00\gamma)(10\delta)$ . L'analyse fine de la diffusion diffuse révèle l'existence d'intensité en des points critiques non-équivalents. Dans le cas de la transition vers la phase centrée, la diffusion diffuse supplémentaire est non divergente à la température de



transition. Dans le cas du *n*-octane/urée, une compétition apparaît entre deux points différents de l'espace réciproque, induisant une succession de véritables phases sur une faible gamme en température. L'aspect dynamique des phénomènes critiques a été étudié par diffusion de neutrons. Les résultats obtenus nous confortent dans notre analyse en termes d'amollissement d'une branche de phason, pour la génération de la phase centrée. Une étude systématique de l'ensemble de la dynamique collective et individuelle a été réalisée par diffusion inélastique des rayons X. Nous avons ainsi mesuré les branches de phonons acoustiques polarisés suivant la direction d'incommensurabilité. Ces mesures révèlent une composante quasiélastique supplémentaire qui pourrait être une signature directe d'un mode de phason.

Ce mémoire a retenu la famille de *n*-alcane/urée comme famille prototype pour la caractérisation des aspects structuraux et dynamiques de cristaux composites aperiodiques. Naturellement, l'ensemble des résultats reportés doit se généraliser aux autres familles de matériaux aperiodiques composites, voire aux quasicristaux. Dans nos composés à fort caractère unidimensionnel, les propriétés spécifiques de glissement en lien avec l'aperiodicité dans cette direction ouvrent de nombreuses perspectives exploitant ce degré de liberté.

## Bibliographie

- P. Albouy, J. Pouget and H. Strzelecka, *X-ray study of the order-disorder phase transition in the triiodide chain compound tetraphenyldithiapyranylidene iodide [DIPS $\Phi_4(I_3)_{0.76}$ ]*, 1987, Phys. Rev. **B35**, p. 173.
- J. D. Axe., *Incommensurate Structural Phase Transformations*, 1976, Proc. of Gatlinburg Conf. on Neutron Scatt., edited by Moon R., **1** p. 353.
- J. D. Axe and P. Bak, *Long wavelength excitations in incommensurate intergrowth compounds with application to Hg<sub>3- $\delta$ AsF<sub>6</sub></sub>*, 1982, Phys. Rev. **B26**, 9, p. 4963.
- J. D. Axe, M. Lizumi and G. Shirane, *Lattice dynamics for commensurate and incommensurate K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>*, 1980, Phys. Rev. **B22**, 7, p. 3408-3413.
- P. Bak, *Symmetry, stability and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals*, 1985, Phys. Rev. **B32**, p. 5764-5772.
- R. Blinc and A. Levanyuk, *Incommensurate phases in dielectrics*. 1986: North Holland.
- L. Bourgeois, C. Ecolivet, B. Toudic, P. Bourges and T. Breczewski, *First one dimensional Stress-strain experiments inside an aperiodic inclusion compound: evidence of depinning effects*, 2003, Phys. Rev. Lett. **91**, p. 025504.
- O.M. Braun and Yu.S. Kivshar, *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications*, 2004, Springer.
- O.M. Braun and Yu.S. Kivshar, *Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model*, 1998, Phys. Rep. **306**, p. 1.
- T Breczewski, A López-Echarri, L Rubio-Peña, et al., *Experimental study of the ferroelastic phase transition in urea/n-heptadecane composite*, 2007, J. Phys. Chem. **B 111**, 19, p. 5218-5224.
- C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, et al., *The PILATUS IM detector*, 2006, J. Synchrotron. Radiat. **13**, p.120.
- A. Bruce, *Structural phase transitions: Static critical behaviour*. 1980, Adv. in Phys. **29**, p. 111.
- Bruce, A. and R. Cowley, *Structural phase transitions III. Critical dynamics and quasi-elastic scattering*. Adv. in Phys., 1980. **29**, 1, p. 219-321.
- L. Brussaard, A. Fasolino and T. Janssen, *Phason mode in inclusion compounds*, 2001, Phys. Rev. **B 63**, 21, p. 214302.

- L. Cario, A. Meerschaut, B. Corraze, and O. Chauvet, *Determination of the modulated structure of the misfit layer compound (LaS)<sub>1.196</sub>VS<sub>2</sub>*, 2005, Mat. Res. Bull. **40**, 125-133.
- E. Castillo-Martinez, A. Schönleber, S. van Smaalen, A.M. Arevalo-Lopez and M. A. Alario-Franco, *Structure and microstructure of the high pressure synthesised misfit layer compound [Sr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][CrO<sub>2</sub>]<sub>1.8</sub>*, 2008, J. Solid State Chem., **181**, p. 1840-1847.
- P.M Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, 2007, Cambridge University Press.
- Y. Chatani, H. Anraku and Y. Taki, *Phase transition and structure change of urea adducts with n-paraffins and paraffin type compounds*, 1978, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **48**, 3-4, p. 219-231.
- Y. Chatani, Y. Taki, and H. Tadokoro, *Low temperature form of urea adducts with n-paraffins*, 1977, Acta Crystallogr. **B33**, p. 309.
- G. Coddens, S. Lyonnard, B. Hennion and Y. Calvayrac, *Triple-axis neutron-scattering study of phason dynamics in Al-Mn-Pd quasicrystals*, 2000, Physical Review **B 62**, 10, p.6268.
- G. Coddens and W. Steurer, *Time-of-flight neutron-scattering study of phason hopping in decagonal Al-Co-Ni quasicrystals*, 1999, Phys. Rev. **B 60**, 1, 270.
- P. Coppens, *Crystallography in four and five dimensions as applied to multi-sublattice (composite) structures*, 1995, Acta Cryst. **B51**, p. 402-410
- R. Cowley, *Structural phase transitions I. Landau theory.*, 1980., Adv. in Phys. **29**, 1, p. 1-110.
- L Bernard, R Currat, P Delamoye, et al., *Neutron scattering investigation of incommensurate ThBr<sub>4</sub>*, 1983, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, p. 433.
- R. Currat, E. Kats and I. Luk'yanchuk, *Sound modes in composite incommensurate crystals*, 2002, Eur. Phys. J. **B26**, p. 339.
- M. de Boissieu, S. Francoual, Y. Kaneko and T. Ishimase, *Diffuse scattering and phason fluctuations in the Zn-Mg-Sc icosahedral quasicrystal and its Zn-Mg-Sc periodic approximant*, 2005, Phys. Rev. Lett. **95**, p. 105503.
- M. de Boissieu, S. Francoual, M. Mihalkovic et al., *Lattice dynamics of the Zn-Mg-Sc icosahedral quasicrystal and its Zn-Sc periodic 1/1 approximant*, 2007, Nature Mat. **6**, p. 977.
- C. de Lange and T. Janssen, *Incommensurability and recursivity: lattice dynamics of modulated crystals*, 1981, J. Phys. C:Solid State Phys., **14**, 5269-5292
- C. J. de Pater and R. B. Helmholtz, *Incommensurate structural phase transformation in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. **B19**, 11, p. 5735-5745.

- P. M. de Wolff, *The pseudo-symmetry of modulated crystal structures*, 1974, Acta Cryst. **A30**, p. 777.
- P. M. de Wolf, *Symmetry operations for displacively modulated structures*, 1977, Acta Cryst. **A33**, p. 493-497.
- P. M. de Wolff, T. Janssen and A. Janner, *The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation*, 1981, Acta Cryst. **A37**, p. 625-636.
- G. Dolino, B. Berge, M. Vallade and F. Moussa, *Origin of the incommensurate phase of quartz: I. Inelastic neutron scattering study of the high temperature phase of quartz*, 1992, J. Phys. I France, **2**, p. 1461-1480.
- A. El Baghdadi, E. Dufourc and F. Guillaume, *Chain end dynamical and conformational properties of n-nonadecane molecules in urea inclusion compounds : a study by Deuterium NMR spectroscopy*, 1996, J. Phys. Chem **100**, 5, p.1746-1752.
- M. A Estermann and W. Steurer, *Diffuse scattering data acquisition techniques*, 1998, Phase Transitions **67**, 1, p. 165-195.
- J. Etrillard, L. Bourgeois, P. Bourges, et al., *Low frequency structural dynamics in the incommensurate composite crystal  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$* , 2004, Europhys. Lett. **66**, p. 246.
- R. Forst, H. Boysen, F. Frey, et al., *Phase transitions and ordering in urea inclusion compounds with n-paraffins*, 1986, J. Phys. Chem. Solids **47**, 11, p. 1089.
- R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen and F. Frey, *Diffuse scattering and disorder in urea inclusion compounds  $OC(NH_2)_2+C_nH_{2n+2}$* , 1987, Acta Cryst. **B43**, p. 187-197.
- S. Francoual, F. Livet, M. de Boissieu, et al., *Dynamics of Phason Fluctuations in the i-ALPdMn Quasicrystal*, 2003, Phys. Rev. Lett. **91**, 22, p. 225501.
- F. Frey and H. Boysen, *Low dimensional diffuse scattering*, 1998, Phase Transitions: a multinational Journal, **67**, 1, p. 245-276.
- K. Fukao, *X-ray scattering and disordered structure of n-tetracosane in urea adducts. I. A model for the x-ray scattering pattern*, 1994, J. Chem. Phys. **101**, p. 788.
- K. Fukao, *X-ray scattering and disordered structure of n-tetracosane in urea adducts. II. Averaged disorder, spatial correlation, and phase transition*, 1994, J. Chem. Phys. **101**, p. 7893.
- K. Fukao, *Anomalous behaviour in the phase transition and crystal structure of urea adducts with n-eicosane*, 1996, J. Phys.: Condens. Matter **8**, p. 2105-2118.
- K. Fukao, T. Horiushi, S. Taki and K. Matsushige, *Phase transitions of urea adducts with n-paraffins under high pressure*, 1990, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **180B**, p. 405.

- D. F. R Gilson and C. A. McDowell, *Nuclear magnetic resonance studies of urea and thiourea adducts*, 1961, *Mol. Phys.*, **4**, 2, p. 1254-134.
- D. Gratias, R. Mosseri, J. Prost et al., *Du cristal à l'amorphe*, 1988, Les Ulis Cedex, France : Éditions de physique.
- D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quinquandon and A. Katz, *Atomic clusters in icosahedral F-type quasicrystals*, 2000, *Phys. Rev.* **B63**, p. 024202.
- D. Gratias and M. Quinquandon, *Structure of quasicrystals: where are the atoms*, 2008, *Philosoph. Mag.* **88**, p. 1887–1903.
- D. Gratias and M. Quinquandon, *Group theory considerations in quasicrystal to crystal transformations*, 2011, *Solid State Phenomena*, **172-174**, p. 931-940.
- G. Grüner, *The dynamics of charge-density waves*, 1988, *Rev. Mod. Phys.* **60**, p. 1129–1181.
- F. Guillaume, C. Sourisseau and A. Dianoux, *Inelastic incoherent neutron scattering study of molecular motions of n-nonadecane in urea chclatrate*, 1990, *The J. of Chem. Phys.* **93**, p.3536.
- F. Guillaume, C. Sourisseau and A. Dianoux, *Rotational and translational motions of n-nonadecane in the urea inclusion compounds as evidenced by incoherent quasielastic neutron scattering*, 1991, *J. de Chim. Phys.* **88**, 9, p. 1721-1739.
- A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, 1994, Courier Dover Publications.
- K. D.M. Harris and P. Jonsen, *<sup>2</sup>H NMR investigation of the dynamic behaviour of n-hexadecane in its urea inclusion compound*, 1989, *Chemical Physics Letters*, **154**, 6, p. 593–598.
- K. D. M. Harris, I. Gameson and J. M. Thomas , *Powder X-ray diffraction studies of a low-temperature phase transition in the n-hexadecane/urea inclusion compound* , 1990, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, p. 3135-3143.
- K. D. M. Harris, S. P. Smart and M. D. Hollingsworth , *Structural properties of  $\alpha,\omega$ -dibromoalkane/urea inclusion compounds: a new type of interchannel guest molecule ordering*, 1991,*J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, p. 3423-3429.
- K. D. M. Harris and J. M. Thomas , *Structural aspects of urea inclusion compounds and their investigation by X-ray diffraction: a general discussion*, 1990, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, p. 2985-2996.
- J. M. Hastings, J. P. Pouget, G. Shirane , et al., *One-Dimensional Phonons and "Phase-Ordering" Phase Transition in  $Hg_{3-\delta}AsF_6$* , 1977, *Phys. Rev. Lett.* **39**, p. 1484–1487.
- I.U. Heilmann, J. D. Axe, J. M. Hastings et al., *Neutron invetsigation of the dynamical properties of the mercury-chain compounds  $Hg_{3-\delta}AsF_6$* , 1979, *Phys. Rev.* **B20**, 2, p. 751.

- A. Herpin, P. Mériel et J. Vilain, 1959, *Structure magnétique de l'alliage MnAu<sub>2</sub>*, Comptes rendus de l'Académie des sciences **249**, p. 1334.
- M. D. Hollingsworth and K. D. M. Harris, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, edited by D. D. MacNicol, F. Toda, and R. Bishop (Elsevier, Oxford, 1996), p. 177.
- M. D. Hollingsworth and S. McNichols, 2013, Communication Privée.
- M. Huard, *Instabilités structurale de cristaux moléculaires aperioidiques*, 2009, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes1.
- M. Huard, B. Toudic, P. Rabiller, et al., *Confined linear molecules inside an aperiodic supramolecular crystal: The sequence of superspace phases in n-hexadecane/urea*, 2011, J. Chem. Phys. **136**, 104507.
- J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 1975, New York, John Wiley & Sons.
- A. Janner, T. Janssen and P. M. deWolf, *Bravais classes for incommensurate crystal phases*, 1983, Acta Cryst. **A39**, p.658-666.
- C. Janot, J-M. Dubois and M. de Boissieu, *Quasiperiodic structures: another type of longrange order for condensed matter*, 1989, Am. J. Phys. **57**, p. 972.
- T. Janssen, *Commensurate Approximants of Icosahedral Quasi-Crystals*, 1991, Europhys. Lett. **14**, p. 131-136.
- T. Janssen, *Phonons and internal friction in incommensurate composites*, 2002a, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 47, p. 12411.
- T. Janssen, *Dynamics of aperiodic crystals*, 2000, Ferroelectrics, **236**, 1, p. 157-168.
- T. Janssen, *Phase transitions in incommensurate composites*, 2011, Ferroelectrics, **412**, p.4-7.
- T. Janssen, *Fifty years of aperiodic crystals*, 2012, Acta Crystallogr. **A68**, p. 667-674
- T. Janssen et al., *Incommensurate and Commensurate Modulated Structures in The International Tables for Crystallography, Vol. C*, 2008.
- T. Janssen, G. Chapuis and M. de Boissieu, *Aperiodic Crystals, From modulated phases to quasicrystals*, 2007, Oxford science publication, International Union of crystallography.
- T. Janssen and J. M. Perez-Mato, *The Aperiodic Double Chain Model Applied to Composition Flexible Compounds*, 2007, Philosoph. Mag. **87**, 18-21, p. 3031-3041.
- T. Janssen, O. Radulescu and A. Rubtsov, *Phasons, sliding modes and friction*, 2002b, Eur. Phys. J. **B 29**, 85, p.136.
- T. Janssen and J. A. Tjon, *One-dimensional model for a crystal with displacive modulation*, 1981, Phys. Rev. **B24**, 4, p. 2245.



- T. Janssen and J. A. Tjon, *Microscopic model for incommensurate crystal phases*, 1982, Phys. Rev. **B25**, 6, p. 3767-3785.
- C. K. Johnson and C. R. Watson, *Superstructure and modulation wave analysis for the unidimensional conductor hepta- (tetrathiafulvalene) pentaiodide*, 1976, The Journal of Chemical Physics **64**, 6, p. 2271.
- W. Kabsch, *XDS*, 2010, Acta Cryst. **D66**, p. 125-132.
- S. Kim, S. Kuroki and I. Ando, *Diffusional behavior of n-paraffins with various chain lengths in Urea adducts channels by pulsed field-gradient spin echo NMR spectroscopy*, 2006, Chemical Physics **323**, p. 545-552.
- J. H. Krieger, A. R. Semenov and G. N. Chekhova, *Investigation of paraffin molecules in channel urea clathrates by nuclear magnetic resonance relaxation spectroscopy*, 2001, Phys. Of the Solid State, **43**, 11, p. 2060-2062.
- L. Landau, E.L., *Physique Statistique*, 1964, Editions MIR Moscou.
- P. Launois, F. Moussa, M. H. Lemée-Cailleau and H. Cailleau, *Phase and amplitude modes of the n=4 incommensurate phase II of biphenyl: Neutron scattering experiments and theoretical results*, 1989, Phys. Rev. **B40**, 7, p. 5042-5055.
- P. Launois, S. Ravy, and R. Moret, *Diffuse scattering and orientational correlations in solid C60*, 1995, Phys. Rev. **B52**, 7, p. 5414.
- R. Lefort, J. Etrillard, B. Toudic, et al., *Incommensurate Intermodulation of an Organic Intergrowth Compound Observed by Neutron Scattering*, 1996, Phys. Rev. Lett. **77**, p. 4027–4030.
- R. Lefort, B. Toudic, J. Etrillard, F. Guillaume, R. Currat and T. Brezeswki, *Dynamical molecular disorder and diffuse scattering in an alkane/urea incommensurate inclusion compound*, 2001, Europhys. J. **B24**, p. 51-57.
- H. Lelann, 2001, Thèse de doctorat de l'université de Rennes1.
- H. Leligny, D. Gréville, O. Perez, et al., *A five-dimensional structural investigation of the misfit layer compound  $[Bi_{0.87}SrO_2]_2[CoO_2]_{1.82}$* , 2000, Acta Crystallogr. **B 56**, p. 173-182
- H. U. Lenné, H. C. Mez, W. Schlenk Jr. and Justus Liebigs, *Moleküllängen in Einschlußkanälen von Harnstoff und Thioharnstoff*, 1970, Ann. Chem. **732**, p. 70.
- A. Levanyuk., *Theory of second-order phase transitions*, 1964, Sov. Phys. Solid State **5**, p. 1294-1298.
- I. Loa, L. F; Lundegaard, M.I. Mc Mahon, et al., *Lattice dynamics of incommensurate composite Rb-IV and a realisation of the monoatomic linear chain model*, 2007, Phys. Rev. Lett. **99**, p. 035501.

- R. M. Lynden-Bell, *The orientational order/disorder phase transition of urea-paraffin inclusion compounds*, 1993, *Mol. Phys.* **79**, p. 313.
- S. Lyonnard, *Etude des sauts atomiques dans les quasicristaux*, 1997, Thèse de doctorat de l'Université de Paris 11.
- C. Mariette, L. Guérin, P. Rabiller, et al. , *Critical phenomena in higher dimensional spaces: The hexagonal-to-orthorhombic phase transition in aperiodic n-nonadecane/urea*, 2013, *Phys. Rev.* **B87**, p. 104101.
- C. Mariette, M. Huard, P. Rabiller, et al., *A molecular “phase ordering” phase transition leading to a modulated aperiodic composite in n-heptane/urea*, 2012, *J. Chem. Phys.* **136**, p. 104507.
- J. Marti-Rujas , A. Desmedt ,K. D. M. Harris , and F. Guillaume, *Direct Time-Resolved and Spatially Resolved Monitoring of Molecular Transport in a Crystalline Nanochannel System*, 2004,*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 36, p. 11124–11125.
- S. C. Mayo, T. R. Wellberry, M. Bown and A. Tarr, *Order and disorder in p-dialkylbenzene-urea inclusion compounds*, 1998, *J. of Solid State Chem.*, **141**, p. 437-451.
- M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Chain “melting” in the composite Rb-IV structure*, 2004, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 5, p. 055501.
- P. Monceau, *Electronic crystals: an experimental overview*, 2012, *Advances in Physics* **61**, 4, p. 325–581.
- R. J. Nelmes; D. R. Allan, M. I. McMahon and S. A. Belmonte, *Self-hosting incommensurate Structure of BariumIV*, 1999, *Phys. Rev. Lett*, **83**, 20, p.4081-4084.
- D. A. Neumann, J. R. D. Copley, R. L. Cappelletti *et al.*, *Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotational dynamics of C60 in the orientationally disordered phase*, 1991, *Phys. Rev. Lett.* **67**, p. 3808-3811.
- D. Nurizzo, T. Mairs, M. Guijarro, et al., *The ID23-1 structural biology beamline at the ESRF*, 2006, *J. Synchrotron Rad.* **13**, 3, p. 227-238.
- J.Ollivier, *Dynamique de Cristaux Moléculaires Incommensurables Modulés et Composites*, 1997, Thèse de l’université de Rennes1.
- L. Palatinus, *The charge-flipping algorithm in crystallography*, 2013, *Acta Crystallogr.* **B69**, p. 1-16.
- R. C. Pemberton and N. G. Parsonage, *Thermodynamic properties of urea+hydrocarbon adducts. Part I: Heat capacities of the adducts of of n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, n-C<sub>16</sub>CH<sub>34</sub> and n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> from 12 to 300°K*, 1965, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, p. 2112-2121.

- I. Peral, G. Madariaga, V. Petricek and T. Brezowski, *Superspace description of the structure of the composite crystal urea/n-octane at room temperature*, 2001, *Acta Crystallogr* **B57**, 3, 378-85.
- O. Perez, L. Adam, A. Guesdon, et al., *Complex disorder in  $b\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$  : deciphering from a five dimensional formalism*, 2007, *Acta Cryst.* **B63**, 4, p. 521-531.
- O. Perez, H. Leligny, D. Gréville, et al., *Disorder phenomena in the incommensurate compound  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{9+\delta}$* , 1997, *Phys. Rev.* **B55**, 2, p. 1236.
- J. P. Pouget, G. Shirane, J. M. Hastings et al., *Elastic neutron scattering of the "phase ordering" phase transition in  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$* , 1978, *Phys. Rev.* **B18**, p. 3645–3656.
- G. Poussigue, C. Benoit, M. de Boissieu and R. Currat, *Inelastic neutron scattering by quasi-crystals: a model for icosahedral Al-Mn; for Al-Mn-Pd comparison with the experimental results*, 1994, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, p. 659.
- F. Puyraimond, M. Quiquandon, D. Gratias, et al., *Atomic structure of the (Al, Si)CuFe cubic approximant phase*, 2002, *Acta Crystallogr.* **A58**, p. 391-403.
- M. Quilichini and T. Janssen, *Phonon excitations in quasicrystals*, 1997, *Rev. Mod. Phys.* **69**, p. 277.
- M. Quinquandon and D. Gratias, *Unique six-dimensional structural model for Al-Pd-Mn and Al-Cu-Fe icosahedral phases*, 2006, *Phys. Rev.* **B74**, p. 214205.
- P. Rabiller, J. Etrillard, L. Toupet et al., *Disorder versus structure analysis in intergrowth urea inclusion compounds*, 2001, *J. of Phys.:Condens. Matt.* **13**, p. 1653-1668.
- O. Radulescu and T. Janssen, *Sliding mode and breaking of analyticity in the double-chain model of incommensurate composites*, 1999, *Phys. Rev.* **B60**, 18, p. 12737.
- O. Radulescu, T. Janssen, and J. Etrillard, *Dynamics of modulated and composite aperiodic crystals*, 2002, *Eur. Phys. J. B* **29**, p. 385–398.
- S. Ravy, P. Launois, and R. Moret, *Analysis of the x-ray diffuse scattering in C60 from microscopic models*, 1996, *Phys. Rev.* **B53**, 16, p. 10532.
- D. de Sanctis, A. Beteva, H. Caserotto, et al., *ID29: a high-intensity highly automated ESRF beamline for macromolecular crystallography experiments exploiting anomalous scattering*, 2012, *J. Synchrotron Rad.* **19**, p. 455.
- P. Schaub, T. Weber and W. Steurer, *Exploring local disorder in single crystals by means of the three-dimensional pair distribution function*, 2007, *Philos. Mag.* **87**, 21, p. 2781–2787.
- P. Schaub, T. Weber and W. Steurer, *Analysis and modelling of structural disorder by the use of three dimensional pair distribution function method exemplified by the disorder twofold structure of decagonal Al-Cu-Co*, 2011, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, p. 134-149.

- D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, 1984, Phys. Rev. Lett. **53**, p. 1951-1953.
- J. Schimder and K. Müller,  *$^2\text{H}$  NMR investigations of the Hexadecane/urea inclusion compound*, 1998, J. Phys. Chem. **102**, p.1181-1193.
- W. Selke, *The ANNNI model — Theoretical analysis and experimental application*, 1988, Phys. Rep. **170**, p. 213–264.
- G. Shirane, S. M. Shapiro, and J. M. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer*, 2002, Cambridge University Press.
- G. Shirane and Y. Yamada, *Lattice-dynamical study of the 110°C phase transition in  $\text{SrTiO}_3$* , 1969, Phys. Rev. **177**, p. 858–863.
- E. B. Sirota, et al., *Rotator phases of the normal alkanes: An x ray scattering study*, 1993, The Journal of Chemical Physics **98**, p. 5809.
- E. B. Sirota and D. M. Singer, *Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes*, 1994, J. Chem. Phys. **101**, p. 10873.
- Smith, A., *The crystal structure of the urea-hydrocarbon complexes*, 1952, Acta Crystallogr. **A5**, 2, p. 224-235.
- G. L. Squire, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, 1979, Cambridge University Press.
- Tolédano, J. and P. Tolédano, *The Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems*, 1987: World Scientific.
- J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Wejber, et al. Optical properties of the radical cation tetrathiafulvalenium (TTF<sup>+</sup>) in its mixed-valence and monovalence halide salts, 1979, Phys. Rev. **B19**, 2, p. 730.
- B. Toudic, F. Aubert, C. Ecolivet, P. Bourges and T. Brezewski, *Pressure induced lock-in in an aperiodic nanoporous crystal*, 2006, Phys. Rev. Lett. **96**, p. 145503.
- B. Toudic, P. Garcia, C. Odin, et al., *Hidden Degrees of Freedom in Aperiodic Materials*, 2008, Science **319**, p. 69.
- B. Toudic, R. Lefort, C. Ecolivet, et al., *Mixed acoustic phonons and phase modes in an aperiodic composite crystal*, 2011a, Phys. Rev. Lett. **107**, p. 205502.
- B. Toudic, P. Rabiller, L. Bourgeois, et al., *Temperature-pressure phase diagram of an aperiodic host guest compound*, 2011b, Europhys. Lett. **93**, p. 16003.
- K. Umemoto and S. S. Danyluk, *A nuclear magnetic resonance investigation of molecular motion in urea- $d_4$ -*n*-Hydrocarbon and urea - $d_4$ -Fatty acid adducts*, 1967, The J. of phys. Chem. **71**, 12, p. 3757-3764.

- S. van Smaalen, *Symmetry of composite crystals*, 1991, Phys. Rev. **B43**,13,11330
- S. van Smaalen, *An elementary introduction to superspace crystallography*, 2004, Z. Kristallogr. **219**, 681-691.
- S. van Smaalen, *Incommensurate crystallography*, 2009, Oxford science publication, International Union of crystallography.
- S. van Smaalen and K. D. M. Harris, *Superspace group description of the symmetries of incommensurate urea inclusion compounds*, 1996, Proceedings: mathematical, physical and engineering sciences, p.677-700.
- S. van Smaalen, A. Meetsma, G. A. Wiegers and J. L. de Boer, *Determination of the modulated structure of the inorganic misfit layer compound (PbS)<sub>1.18</sub>TiS<sub>2</sub>*, 1991, Acta Cryst. **B47**, p. 314-325,
- P. Vaghan and J. Donohue, *The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds*, 1952, Acta Crystallogr. **5**, 4, p. 530-535.
- R. Verbeni, F. Sette, M. H. Krisch, et al., *X-ray Monochromator with  $2 \times 10^8$  Energy Resolution*, 1996, J. Synchrotron Rad. **3**, p. 62-64.
- T. Weber, *Modulierte Strukturen und Fehlordnung in Harnstoffeinsschlussverbindungen bei Temperaturen von 30 bis 300K*, 1997, Thèse de doctorat de l'université de Munich.
- T. Weber, H. Boysen and F. Frey, *Longitudinal positional ordering of n-alkane molecules in urea inclusion compounds*, 2000, Acta. Crystallogr. **B56**, p. 132141.
- T. Weber, H. Boysen, F. Frey and R. B. Neder, *Modulated Structure of the Composite Crystal Urea/n-Heptadecane*, 1997, Acta Crystallogr., **B53**, p. 544-552.
- T. Weber, H. Boysen, M. Honal, F. Frey and R. B. Neder, *Diffuse and satellite scattering in urea inclusion compounds with various alkane molecules*, 1996, Z. zur Krist. **211**, 4, p. 238-246.
- T. R. Wellberry, *Diffuse X-ray scattering and strain effects in disordered crystals*, 2001, Acta Cryst. **A57**, p. 244-255.
- T. R. Wellberry, *Diffuse scattering and models of Disorder*, 2004, IUCR monographs on Crystallography, Oxford University Press.
- T. R. Wellberry and S. C. Mayo, *Diffuse x-ray scattering and Monte Carlo study of guest-host interactions in Urea Inclusion Compounds*, 1996, J. Appl. Cryst. **29**, p. 353-364
- A. Yamamoto and H. Takakura, *Relations between the six-dimensional structure of icosahedral Al-Pd-Mn and its 1/1 crystal approximants*, 2003, Phys. Rev. **B68**, p. 132201.

L. Yeo , B. M. Kariuki , H. Serrano-González , and K. D. M. Harris , *Structural Properties of the Low-Temperature Phase of the Hexadecane/Urea Inclusion Compound, Investigated by Synchrotron X-ray Powder Diffraction*, 1997, J. Phys. Chem. **B101**, 48, p.9926–9931.

F. Zernike and J. A. Prinz, *Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung*, 1927, Z. für Phys., **41**, 6-7, p. 184-194.







## **Brisures de symétrie dans des superespaces cristallographiques: aspects structuraux et dynamiques.**

Les cristaux aperiodiques possèdent la propriété d'avoir un ordre à grande distance mais sans la symétrie de translation. Ces cristaux se décrivent dans des superespaces cristallographiques de dimension supérieure à trois. Dans ce mémoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux brisures de symétrie présentes dans de tels espaces cristallographiques en considérant la famille prototype de *n*-alcane/urée. Des études par diffraction de rayons X sur sources synchrotron révèlent de multiples solutions structurales impliquant des changements ou non de la dimension du groupe de superspace. Une fois la caractérisation du paramètre d'ordre et de la brisure de symétrie faite nous présentons les phénomènes prétransitionnels critiques associés à ces transitions de phase de type groupe/sous-groupe. La diffusion cohérente de neutrons et la diffusion inélastiques de rayons X permettent une analyse dynamique des différentes excitations dans ces matériaux (phonons, phasons). Les composés d'inclusion avec des molécules invitées courtes (alcane  $C_nH_{2n+2}$  avec *n* variant de 7 à 13) révèlent à température ambiante des phases « quasi-liquides » unidimensionnelles. Ce désordre dynamique le long de la direction d'incommensurabilité de ces matériaux génère à basse température des solutions structurales nouvelles (composite monoclinique intermodulé, ancrages commensurables).

### Mots clés:

Apériodicité, alcane/urée, diffraction, synchrotron, neutrons, transitions de phase, phonons.

## **Broken symmetry within crystallographic superspaces : structural and dynamical aspects**

Aperiodic crystals have the property to possess long range order without translational symmetry. These crystals are described within the formalism of superspace crystallography. In this manuscript, we will focus on symmetry breakings which take place in such crystallographic superspace groups, considering the prototype family of *n*-alkane/urea. Studies performed by X-ray diffraction using synchrotron sources reveal multiple structural solutions implying or not changes of the dimension of the superspace. Once the characterization of the order parameter and of the symmetry breaking is done, we present the critical pretransitionnal phenomena associated to phase transitions of group/subgroup types. Coherent neutron scattering and inelastic X-ray scattering allow a dynamical analysis of different kind of excitations in these materials (phonons, phasons). The inclusion compounds with short guest molecules (alkane  $C_nH_{2n+2}$ , *n* varying from 7 to 13) show at room temperature unidimensional "liquid-like" phases. The dynamical disorder along the incommensurate direction of these materials generates new structural solutions at low temperature (intermodulated monoclinic composite, commensurate lock-in).

### Keywords:

Aperiodicity, alkane/urea, diffraction, synchrotron, neutrons, phase transitions, phonons.