

ÉTUDE PAR DIFFRACTION X DE MONOCRISTAUX A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPÉRATURE

R. FOURME et M. RENAUD

Laboratoire de Chimie
Physique de l'Université PARIS VI, Orsay

Le groupe de Radiocristallographie de notre laboratoire a orienté depuis quelques années son activité vers l'étude des structures cristallines et du polymorphisme de composés moléculaires organiques simples. Diverses techniques permettant les recherches de routine à basse température ont été développées de 1963 à 1967 (1) ; l'extension naturelle fut de faire varier un second paramètre physique important : la pression. Le présent exposé fait le point des travaux effectués dans cette direction depuis 1965.

I. INTRODUCTION :

L'objectif poursuivi n'est pas tant d'obtenir des pressions et températures très élevées que des renseignements réellement quantitatifs sur des structures moléculaires dans des conditions physiques bien déterminées, le domaine exploré étant limité à 35-40 kbars et 250 - 300 ° C.

Nous insisterons donc sur trois points essentiels :

- L'appareillage permet de conserver et d'étudier par diffraction X une phase cristalline dans son domaine de stabilité thermodynamique et non dans un état métastable "piégé". L'échantillon est monocristallin, soumis à une pression hydrostatique de valeur connue et porté à une température déterminée.
- Les caractéristiques des données de diffraction obtenues sont discutées au point de vue du volume de l'information (nombre de réflexions indépendantes) et de la précision (correction des effets physiques affectant leur intensité, et notamment de l'absorption).
- L'exploitation des données corrigées, c'est-à-dire la résolution et l'affinement des structures, ne peut s'effectuer de manière conventionnelle en raison du nombre restreint de réflexions expérimentalement accessibles. Une approche permettant de pallier en partie ces difficultés est proposée.

II. APPAREILLAGE :

- La cellule haute pression, représentée dans sa version actuelle sur la figure 1, a été conçue pour équiper une chambre à précession standard (2, 3). Le système de compression est constitué par deux enclumes opposées en diamant montées dans des supports métalliques dont l'un est boulonné au corps de cellule et l'autre repose sur un piston annulaire mû par de l'azote comprimé. L'appareil, compact, léger et de symétrie axiale est relié par un tuyau flexible à un cylindre de gaz (150 bars) muni d'un manomètre détenteur (1-20 bars) et d'une valve à fuite réglable.

Les avantages de la commande pneumatique sont de trois ordres :

- Les variations de pression sont commandées à distance, sans qu'aucun couple ne s'exerce sur la cellule,
- Une simple lecture du cadran du manomètre indique, à un facteur constant près, l'ordre de grandeur de la poussée appliquée au porte-diamant mobile,
- L'équivalent d'une trempe peut être réalisé ainsi : il suffit d'ouvrir la valve, de visser la commande du manomètre, puis de refermer brusquement la valve. La pression dans le circuit pneumatique, (donc la force de compression), varie très rapidement.

La cellule est munie d'un dispositif chauffant, constitué par un anneau de laiton, autour duquel sont bobinés une résistance en Thermocoax, et un thermocouple Fer-Constantan. L'un des porte-diamant est muni d'un capuchon de laiton qui s'emboîte élastiquement dans l'anneau lors du chargement de la cellule.

Les indications du thermocouple sont enregistrées et pilotent un dispositif de régulation.

- La tête goniométrique, dans laquelle la cellule prend place de manière reproductible, est un berceau monté " à la Cardan " qui permet de centrer et d'orienter la cellule et, par suite, le cristal comprimé. L'un des réglages angulaires est obtenu par simple rotation de la cellule (amplitude du débattement : $\pm 90^\circ$). La tête est suspendue symétriquement sur deux paliers; le montage obtenu est rigide, dépourvu de porte-à-faux et le centre de gravité de l'ensemble coïncide sensiblement avec le cristal. La figure 2 montre la chambre à précession équipée de la cellule haute pression.

III. TECHNIQUE EXPERIMENTALE :

La discussion sera limitée à la fabrication de cristaux à partir de composés initialement liquides.

Les monocristaux sont obtenus grâce à une technique dont le principe est dû à Van Valkenburg (4) et qui a été appliquée aux études de diffraction X par Weir et Coll. (5, 6).

Un joint métallique est inséré entre les deux diamants. Sous une poussée suffisante - elle dépend de la nature du métal- le diamant mobile (dont la surface d'appui est la plus petite), dessine son empreinte dans le joint.

Après démontage du joint, un trou est percé au centre de l'empreinte et le joint est posé sur le diamant inférieur de manière que l'empreinte retrouve exactement sa position initiale. Une goutte du liquide étudié est déposée sur la cavité, le porte diamant supérieur est remonté et une poussée modérée scelle le " sandwich " diamant-métal-diamant. Le trou ménagé dans le joint constitue une chambre étanche emplie de liquide. La compression du joint a pour effet de réduire le volume de la cavité, entraînant