

Sir William Bragg (1862-1942)

2^e COLLOQUE INTERNATIONAL
SUR LES MÉTHODES ANALYTIQUES
PAR RAYONNEMENTS X

*

TOULOUSE 1971

*

COMPTÉ RENDU DES SÉANCES

CGR
*Recherche
et Industrie*

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

OCT 28 1971

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 emplies de liquide. La compression du joint a pour effet de réduire le volume de la cavité, entraînant

ainsi la solidification du liquide en multiples cristallites. Par réduction progressive de la poussée, ces cristaux fondent ; quand un seul germe subsiste, un nouvel accroissement de la poussée provoque la croissance du germe. Puis le cristal atteint les bords de la cavité, ses arêtes se bloquent dans les anfractuosités du métal et il est dès lors solidaire de la cellule. Tant qu'un peu de liquide subsiste autour du cristal, la compression reste purement hydrostatique et la pression est égale à celle de l'équilibre solide-liquide à la température de l'expérience. Soulignons qu'à une poussée donnée correspond une cavité de volume déterminé, qui commande le rapport du volume du solide au volume du liquide. Tout accroissement de la poussée déplace l'équilibre vers la phase la plus dense. Il est donc très facile de contrôler la vitesse de croissance du cristal ; ceci explique l'extrême efficacité de la méthode. La fabrication du cristal est suivie au microscope polarisant. Lorsque la croissance est terminée, la cellule est fixée sur la tête goniométrique spéciale de la chambre à précession et le cristal orienté à l'aide de clichés de précession enregistrés sur films "Polaroid". Des écrans à fente annulaire étroite (1 mm) permettent d'obtenir un rapport des signaux au fond continu acceptable. Les sources de rayons X utilisées sont des tubes à foyer fin de grande puissance et anticathode d'argent ou de molybdène.

IV. - DONNEES EXPERIMENTALES

Tout rayonnement diffracté par le cristal qui s'écarte de l'axe de la cellule d'un angle supérieur à 45° est intercepté par les porte-diamants. Ceci limite les possibilités d'enregistrement des strates d'ordre élevé. Par ailleurs, la croissance du cristal par la méthode décrite précédemment s'effectue d'une manière généralement invariable (2,7). Il en résulte que seule une "tranche" du réseau réciproque est expérimentalement accessible, la coupure affectant surtout une des directions réciproques. Pour fixer les idées, nous avons recueilli environ 100 réflexions indépendantes dont 66 étaient mesurables pour un cristal de chlorobenzène, cristallisant dans le système orthorhombique (10).

Si la cavité porte-échantillon a été soigneusement préparée et n'est point déformée par des compressions et décompressions répétées qui écrouissent le métal, on peut considérer que le cristal est un cylindre emplissant la cavité dont l'axe coïncide avec celui de la cellule.

L'atténuation des faisceaux X incident et diffracté par la matière de la cellule (diamants), le joint et l'échantillon, peut être alors calculée rigoureusement. Un programme a été écrit à cet effet (8) et modifié par l'un de nous (R.F.) pour tenir compte de la disposition relative des arcs de la tête goniométrique et de la forme de la cellule. Ce programme corrige également les données expérimentales du facteur de Lorentz - polarisation, et permet d'obtenir une liste de facteurs de structure directement utilisable pour l'analyse de la structure.

V. - RECHERCHE DE LA STRUCTURE

Des remarques précédentes, il ressort que seule une portion du réseau réciproque est expérimentalement accessible. Ceci exclut toute possibilité d'utilisation des méthodes "directes" de résolution des structures cristallines. Si le composé contient un atome lourd, la localisation de ce dernier peut être tentée à l'aide d'une projection de la fonction de Patterson.

Lorsque tous les atomes sont légers (C, N, O...), il reste ce que l'on peut appeler les méthodes d'ajustement successif de modèles, qui combinent éventuellement avec les données de la diffraction X des informations de nature diverse. Toutes ces méthodes exploitent l'approximation qui consiste à considérer une molécule comme un système rigide de forme connue. Cette approximation reste certainement utilisable dans le domaine exploré ici (< 40 kbars), car il ressort d'observations spectroscopiques que les longueurs des liaisons intramoléculaires sont très peu affectées par la pression.

Nous avons mis au point une méthode qui combine un processus non local d'exploration de l'espace de la maille (*) avec une technique locale de minimisation et qui suppose connus seulement : les paramètres de la maille cristalline, le groupe spatial, un modèle moléculaire approché et un petit nombre de réflexions intenses d'angle de Bragg petit.

Le principe en est le suivant :

- les coordonnées des atomes de la molécule rigide sont exprimées dans un repère orthogonal lié à cette dernière,

- six paramètres - au plus - définissent la position et l'orientation de ce repère dans la maille ; ils sont ~~obtenus~~ par un tirage au hasard, chaque tirage conduisant à une structure possible ;

- en n'utilisant qu'un petit nombre de réflexions, le facteur résiduel R (conventionnel en Radiocristallographie), associé à cette structure, est calculé. S'il est supérieur à un seuil défini arbitrairement, la solution proposée est rejetée, sinon, celle-ci est soumise à un affinement par groupe utilisant un nombre croissant de réflexions. La structure cherchée se trouve parmi les solutions ayant les R les plus faibles.

Quelle que soit la complexité de la molécule, les paramètres variables sont au nombre de six ; la symétrie du site cristallin fixe souvent un ou plusieurs d'entre eux ;

de plus, des considérations de symétrie permettent généralement de réduire les intervalles de tirage. Plusieurs structures moléculaires ont ainsi été résolues, les temps de calcul n'excèdent jamais quelques minutes pour un ordinateur de grande puissance (UNIVAC 1108) (9,11).

VI. AFFINEMENT DES STRUCTURES

L'affinement est achevé à l'aide d'un programme (Orion). Ce programme peut ajuster simultanément (10) :

- Les paramètres de position d'un ou de plusieurs groupes de forme imposée,

- Les coordonnées d'atomes indépendants,

- Soit un facteur d'agitation thermique globale, soit les facteurs d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de tous les atomes indépendants ou liés.

La variance de toutes les variables affinées est calculée. Les incertitudes sur les coordonnées atomiques d'atomes liés sont obtenues à partir des éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres du groupe auquel ils appartiennent.

(*) Méthode de Monte-Carlo.

Les contraintes imposées aux paramètres structuraux sont d'autant plus sévères que le nombre de réflexions est plus faible ; si les données le permettent, elles peuvent être supprimées et le traitement se ramène à un affinement conventionnel. Le critère pratique est que le rapport du nombre de réflexions au nombre total de variables affinées reste supérieur à 3.

VII. - RESULTATS

a) - Benzène II (25° C, ~ 25 kbars)

Utilisant des données expérimentales déjà publiées (12), cette structure a été redéterminée et affinée par groupe rigide en utilisant 19 réflexions indépendantes (13). Le facteur résiduel final est :
R = 0,079.

b) - Furanne (25°C, ~ II kbars)

Nous avons mis en évidence l'existence d'une nouvelle variété cristalline, distincte des deux variétés connues à basse température (3). L'empilement moléculaire est en cours d'étude.

Les structures qui suivent ont été résolues à l'aide de la méthode de Monte-Carlo combinée éventuellement avec l'utilisation d'une projection de Patterson. Nous indiquons dans chaque cas le nombre de paramètres moléculaires tirés au hasard, c'est-à-dire le nombre de degrés de liberté du groupe rigide.

c) - Chloroforme (25°C, ~ 5,2 kbars).

- maille orthorhombique, groupe spatial Pnma, Z = 4.

$$a = 7,35 \quad b = 9,22 \quad c = 5,76 \text{ \AA}$$

- trois paramètres variables (la molécule est en position spéciale).

d) - Fluorobenzène (25°C, ~ 4,7 kbars)

- maille quadratique, groupe spacial $p4_1 2_1 2$ ou $p 4_3 2_1 2$, Z = 4

$$a = 5,70 \quad c = 14,21 \text{ \AA}$$

- deux paramètres variables (molécule en position spéciale).

e) - Chlorobenzène (120° C, ~ 14,2 kbars).

- maille orthorhombique, groupe spacial Pbcn, Z = 8.

$$a = 13,32 \quad b = 11,08 \quad c = 7,00 \text{ \AA}$$

- 4 paramètres variables (la molécule est en position générale mais deux coordonnées de l'atome lourd ont pu être déterminées).

- La structure a été étudiée de manière détaillée et comparée à la même structure à 1 bar et - 152° C, notamment du point de vue des distances intermoléculaires et de l'agitation thermique.

Le facteur résiduel R est 0,06 pour 102 réflexions indépendantes (10).

f) - le bromobenzène (25°C, 3,2 kbars) et l'iodobenzène (25°C, 3,3 kbars) sont isomorphes du chlorobenzène. Les résultats obtenus sont similaires. (14).

VIII - CONCLUSIONS

Les conclusions provisoires du travail présenté sont les suivantes :

- La résolution des structures cristallines de composés moléculaires sous haute pression peut être envisagée, au moins pour des cas simples.

- Il est possible d'obtenir des renseignements significatifs sur la variation des distances intermoléculaires sous l'effet de la pression.

- La méthode fournit une bonne estimation de l'agitation thermique moyenne de la structure, et, dans les cas favorables, des facteurs d'agitation thermique isotrope (atomes légers) et anisotrope (atomes lourds).

- Les données recueillies sont insuffisantes pour qu'une éventuelle modification des longueurs des liaisons intramoléculaires puisse être décelée de manière significative. Il serait nécessaire d'augmenter le volume de l'information recueillie :

Ceci pourra être obtenu, soit en modifiant la cellule de manière à réduire les occultations, soit en trouvant un moyen de combattre le phénomène d'orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux.

REFERENCES

- 1- Renaud M. et Fourme R. (1967) Acta Cryst. **22**, 695.
- 2- Fourme R. (1968). J. Appl. Cryst. **1**, 23.
- 3- Fourme R. (1970) Thèse, Paris.
- 4- Van Valkenburg A (1962), in "High Pressure Measurements", p. 87, Editeurs : Giardini A. A. et Lloyd E. C., Washington - Butterworth.
- 5- Weir C. E., Block S., Piermarini G. J (1966) J. Res. Nat. Bur. Stds, **69** C, 275.
- 6- Weir C. E., Piermarini G. J., Block S. (1969) Trans. of the Am. Cryst. Assoc. **5**, 105.
- 7- Weir C. E., Piermarini G. J., Block S. (1969) J. Chem. Phys., **50**; 2089.
- 8- Santoro A., Weir C. E., Block S., Piermarini G. J. (1968) J. App. Cryst., **1**, 101.
- 9- D. André, R. Fourme, M. Renaud (1971) J. Chim. Anal. (sous presse).
- 10- D. André, R. Fourme, M. Renaud, Acta Cryst. (sous presse).
- 11- D. André, R. Fourme, M. Renaud, Acta Cryst. (à paraître).
- 12- Piermarini G. J., Mighell A. D., Weir C. E., Block S. (1969), Science, **165**, 1250.
- 13- Fourme R., André D., Renaud M., Acta Cryst. (sous presse).
- 14- Clavaguera - Plaja N. (1971), Thèse, Barcelone. (non publiée).

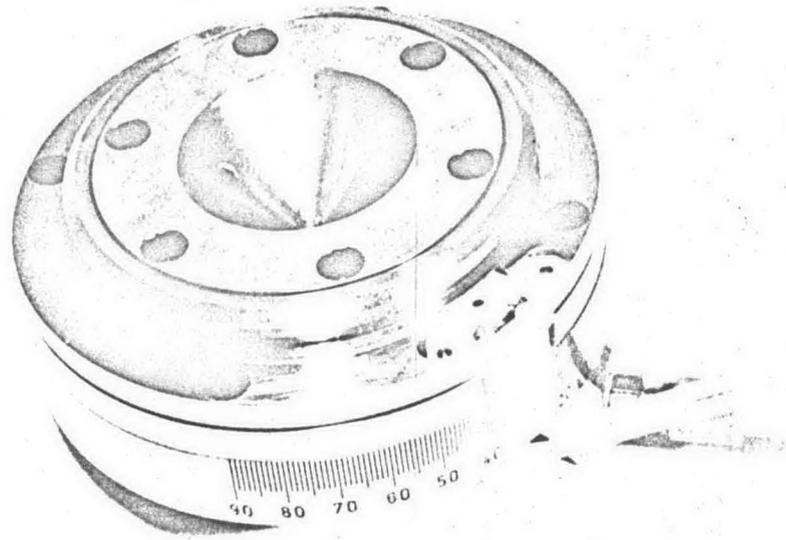


Fig. 1 - Cellule haute pression

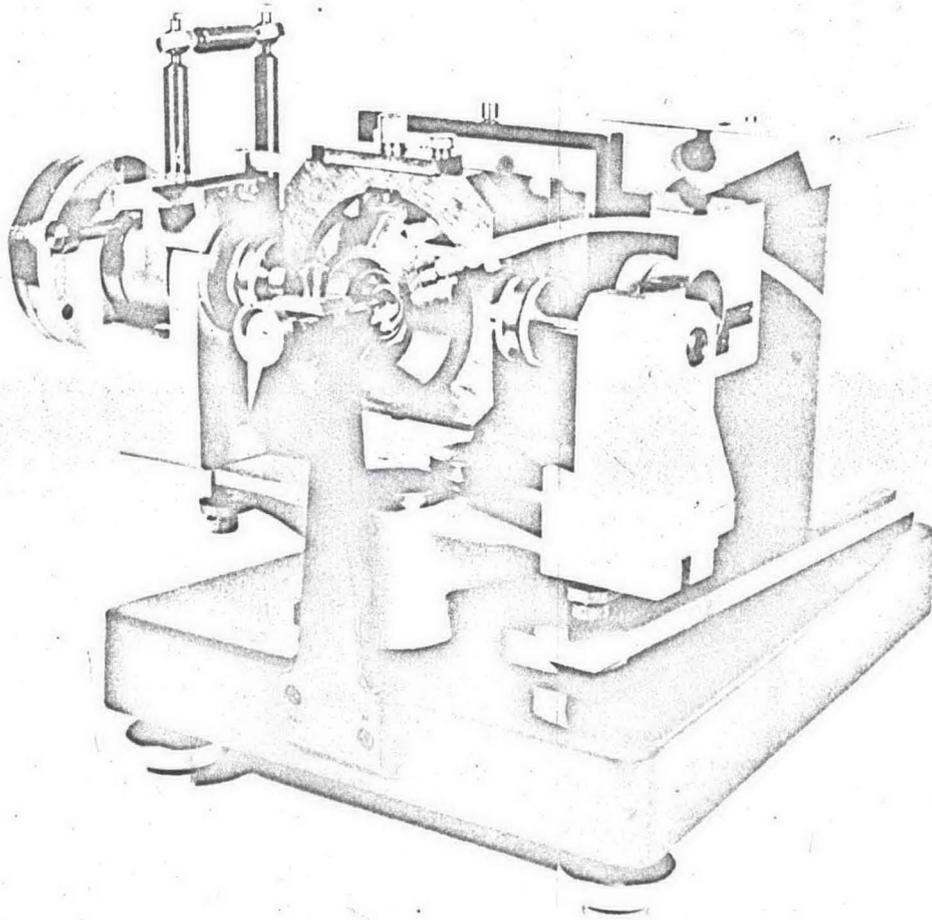


Fig. 2 - Chambre à précession pour les études de diffraction X sous pression