**Etude par diffusion des rayons X du mécanisme de
polymérisation et des transitions de phase du
diacétylène : bis-(p-toluène sulfonate) de 2,4 hexadiyne
1,6 diol**

P. Robin, J.P. Pouget, R. Comes, A. Moradpour

► **To cite this version:**

P. Robin, J.P. Pouget, R. Comes, A. Moradpour. Etude par diffusion des rayons X du mécanisme de polymérisation et des transitions de phase du diacétylène : bis-(p-toluène sulfonate) de 2,4 hexadiyne 1,6 diol. Journal de Physique, 1980, 41 (5), pp.415-421. 10.1051/jphys:01980004105041500 . jpa-00209262

HAL Id: jpa-00209262

<https://hal.science/jpa-00209262>

Submitted on 1 Jan 1980

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.

Classification
Physics Abstracts
64.70K — 82.35

Etude par diffusion des rayons X du mécanisme de polymérisation et des transitions de phase du diacétylène : bis-(p-toluène sulfonate) de 2,4 hexadiyne 1,6 diol

P. Robin, J. P. Pouget, R. Comes et A. Moradpour (*)

Laboratoire de Physique des Solides (**), Université de Paris-Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay, France

(Reçu le 13 novembre 1979, accepté le 7 janvier 1980)

Résumé. — Nous présentons une étude, par diffusion des rayons X, de la polymérisation topochemique dans l'état cristallin du diacétylène : bis-(p-toluène sulfonate) de 2,4 hexadiyne 1,6 diol. L'observation d'une intensité diffusée dans des plans perpendiculaires à la direction $\mathbf{b}^*$ et passant par les réflexions de Bragg permet de déduire de façon directe que la polymérisation se développe de façon homogène à l'intérieur du cristal monomère : croissance selon la direction $\mathbf{b}$ de longues chaînes polymères réparties aléatoirement dans la matrice monomère. D'autre part, la décroissance du paramètre b avec l'augmentation du taux de polymérisation est homogène : le monomère et les chaînes polymères s'accordant localement sur une même périodicité le long de la direction $\mathbf{b}$, avec une valeur intermédiaire entre celle du cristal monomère et celle du cristal polymère. Enfin une étude pour des températures comprises entre 100 K et 300 K du diagramme de phase du cristal monomère a révélé deux transitions de phase : l'une à 206 K vers une phase du type modulé incommensurable, décrite par le vecteur d'onde variable en température $\mathbf{q}_{II} = 0,5 \mathbf{a}^* \pm \delta(T) \mathbf{b}^*$ et l'autre à 163 K vers une phase commensurable, décrite par le vecteur d'onde $\mathbf{q}_{III} = 0,5 \mathbf{a}^*$. Le polymère présente seulement une transition de phase à 206 K vers la surstructure décrite par le vecteur d'onde $\mathbf{q}_{III}$.

Abstract. — We present an X-ray study of the topochemical polymerization in the crystalline state of the diacetylene : bis-(p-toluene sulphonate) of 2,4 hexadiyne 1,6 diol. From the observation of diffuse scattering in sheets perpendicular to the $\mathbf{b}^*$ direction and in the layers of Bragg reflections, one can deduce directly that the mechanism of polymerization proceeds homogeneously inside the monomer crystal : long polymer chains along the $\mathbf{b}$ direction growing at random throughout the lattice. Furthermore, the large decrease of the b lattice constant with the increase of the polymer content is shown to be homogeneous : both monomer and polymer chains adopting locally the same periodicity along the $\mathbf{b}$ direction, with a value intermediate between that of the pure monomer and that of the pure polymer crystals. Finally a study between 100 K and 300 K, of the phase diagram of the pure monomer has revealed two phase transitions : at 206 K to an incommensurable modulated structure described by the temperature dependent wave vector $\mathbf{q}_{II} = 0.5 \mathbf{a}^* \pm \delta(T) \mathbf{b}^*$ and at 163 K to a commensurable superstructure described by the wave vector $\mathbf{q}_{III} = 0.5 \mathbf{a}^*$. The polymer crystal presents only one phase transition at 206 K to the superstructure described by the wave vector $\mathbf{q}_{III}$.

1. Introduction. — Certains composés diacétyléniques de formule $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (où R est un radical) peuvent polymériser en restant dans l'état cristallin. Cette transformation sans diffusion de monocristaux de monomères en monocristaux de polymères est appelée réaction topochemique. Elle fut réalisée pour la première fois en 1969 par G. Wegner [1] et provient, comme la figure 1 le montre, d'une rotation des monomères autour de leur centre de gravité amenant, par l'établissement de

liaisons covalentes entre atomes de carbone des monomères voisins, la formation de longues chaînes polymérisées. L'énergie nécessaire à la polymérisation est obtenue soit par recuit de l'échantillon, soit par exposition du cristal monomère à des rayonnements : ultraviolet, gamma ou X. Deux processus de croissance du polymère dans la matrice monomère ont été considérés [2] :

- processus hétérogène : croissance du polymère sous forme d'agrégats (Fig. 2a),
- processus homogène : croissance du polymère par fils aléatoirement répartis dans la matrice monomère (Fig. 2b).

(*) Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Université Paris-Sud, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France.

(**) Associé au C.N.R.S.

Fig. 1. — Représentation schématique de l'empilement des molécules monomères (à gauche) et d'une chaîne polymère (à droite) suivant la direction **b** (réf. [4]).

[Schematic representation of the stacking of monomers units (left) and of a polymer chain (right) along the **b** direction (from ref. [4]).]

Fig. 2. — Deux mécanismes différents de polymérisation à l'état solide : *a*) croissance hétérogène par nucléation ; *b*) réaction homogène sous forme de solution solide. Les flèches verticales représentent les chaînes polymères à l'intérieur de la matrice monomère (réf. [2]).

[Two different mechanisms of solid state polymerization : *a*) heterogeneous growth by nucleation ; *b*) homogeneous reaction in form of solid solution. Vertical arrows represent the polymerized chains within the monomer matrix (from ref. [2]).]

L'un des composés le plus réactif et le plus étudié [3-7] est le bis-*p*-toluène sulfonate de 2,4 hexadiyne 1,6 diol dans lequel R est :

Ce composé habituellement nommé TSHD à l'état monomère et PTS à l'état polymère fait l'objet de notre étude.

A cause de sa grande réactivité sous rayonnement, la structure du TSHD n'a pas pu être déterminée de façon précise à température ambiante. Néanmoins une étude sur poudre, plus stable aux radiations, a permis d'obtenir son groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres $a = 14,60 \text{ \AA}$, $b = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 15,02 \text{ \AA}$, $\beta = 118,4^\circ$ [4]. La structure de PTS a été faite à tem-

Fig. 3. — Structures haute température (phase I-a) et basse température (phase III-b) de PTS projetées dans un plan perpendiculaire à **b**. Les cycles inéquivalents dans la phase III sont notés A ou B (réf. [9]).

[High temperature (phase I-a) and low temperature (phase III-b) structures of PTS viewed along **b**. Inequivalent rings in phase III are labelled A or B (from ref. [9]).]

pérature ambiante. Il lui correspond un groupe d'espace identique $P2_1/c$ avec les paramètres $a = 14,493 \text{ \AA}$, $b = 4,910 \text{ \AA}$, $c = 14,936 \text{ \AA}$, $\beta = 118,14^\circ$ [8]. On remarque avec ces valeurs que la polymérisation s'accompagne d'une forte contraction ($\sim 5\%$) du paramètre monoclinique b qui coïncide avec la direction de polymérisation des unités monomères (Fig. 1). De plus, il a été récemment montré que le polymère [9] et le monomère [10] présentaient une surstructure à basse température (120 K) déduite de la phase haute température par torsion inéquivalente des groupements latéraux, amenant alternativement les orientations A et B dans les plans (102) successifs comme indiqué figure 3.

Nous avons entrepris par diffusion des rayons X :

- a) l'étude locale du processus de polymérisation du TSHD,
- b) l'étude des transitions structurales du TSHD et PTS.

Les résultats préliminaires présentés dans cet article permettent de préciser :

- a) que le processus de polymérisation s'effectue par croissance homogène de longs fils de polymères dans la matrice monomère,
- b) que la surstructure de TSHD est précédée entre 206 K et 163 K par une structure de type modulé incommensurable.

2. Conditions expérimentales. — La synthèse du TSHD est effectuée selon la méthode décrite par Wegner [3] et Hüber [11] à partir de l'hexadiyne 1,6 diol (HD) (K and K). Ce dernier est préalablement purifié par chromatographie sur silice (Merck, 70-230 mesh) (le composé est adsorbé sur la colonne en solution dans le chloroforme et élué à l'éthanol), puis par recristallisation dans le toluène. Le chlorure de tosyle (Aldrich) est également purifié par deux recristallisations successives dans le toluène.

Le TSHD obtenu est d'abord recristallisé dans le mélange dichlorométhane/méthanol à 0°C dans l'obscurité. Puis la croissance des cristaux a lieu à partir d'une solution dans l'acétone maintenue à $4 \pm 0,02^\circ\text{C}$, le solvant étant évaporé par un courant régulé d'azote. Cette opération a lieu dans le noir, afin d'éviter une légère polymérisation des cristaux pendant leur croissance.

La micro-analyse permet de confirmer la nature des cristaux obtenus : formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$

% en masse calculé : C = 57,47 H = 4,32
S = 15,27 O = 22,97 ,

% en masse mesuré : C = 57,27 H = 4,40
S = 15,05 O = 22,62 .

- Pour l'étude aux rayons X, nous avons travaillé en rayonnement monochromatique ($\text{CuK}\alpha$) obtenu par réflexion sur un monochromateur double courbure en graphite pyrolytique et, principalement, avec une chambre de précession équipée d'un dispositif de

refroidissement par jet d'azote permettant d'atteindre 100 K. Quelques résultats ont été aussi obtenus par la technique du film fixe et du cristal fixe (« Laue monochromatique » [12]), la régulation en température entre l'ambiante et 25 K étant assurée par un cryogénérateur, et l'échantillon maintenu sous vide et dans le noir. En cours d'étude, il nous est apparu que la réaction de polymérisation sous le faisceau de rayons X dépendait davantage du temps d'exposition que du flux incident. Ceci nous a amené à utiliser un générateur de rayons X à anode tournante, afin de diminuer les temps de pose. Quelques clichés à plus haute résolution ont aussi été effectués en utilisant le rayonnement synchrotron de Lure à Orsay.

Etant donné la polymérisation partielle subie par l'échantillon pendant son exposition aux rayons X, chaque diagramme de diffusion a été obtenu avec un cristal vierge de toute irradiation, mais ayant éventuellement subi au préalable une polymérisation partielle par recuit contrôlé dans le temps à 60°C . Cependant nous avons pu contrôler, en obtenant une valeur du paramètre b du monomère identique à celle obtenue par diffraction des neutrons [13] (les neutrons sont trop peu énergétiques pour initier la polymérisation), que la polymérisation induite par le faisceau de rayons X, pendant le temps de prise du cliché, sur un échantillon à température ambiante, conduisait à des effets compris à l'intérieur des barres d'erreurs de nos mesures.

3. Etude de la polymérisation. — Les mesures antérieures [3, 4, 6, 7] du taux de conversion monomère-polymère en fonction du temps de recuit ont pu montrer que la cinétique de la réaction de polymérisation topochimique de TSHD comprenait une longue période d'induction avec un faible taux de conversion, suivie d'une courte réaction autocatalytique durant laquelle la presque totalité de la conversion en polymère s'effectue. Pour des recuits à 60°C , cette région est de l'ordre de quelques heures et elle se produit selon les auteurs après un temps compris entre 22 h [4] et 27 h [3] de recuit. D'après les études de diffraction rappelées dans l'introduction, le paramètre cristallin b , correspondant à la direction de croissance des chaînes polymères, est très sensible au taux de polymérisation, puisqu'il passe de la valeur $b_m = 5,15 \text{ \AA}$ dans le monomère à la valeur $b_p = 4,91 \text{ \AA}$ dans le polymère. A partir de mesures de diffraction X, Baughman [7] a pu montrer que la décroissance relative du paramètre b suivait de façon monotone le taux de conversion en polymère et a donné une relation entre ces quantités. Il est maintenant possible, à partir de ce travail, d'obtenir le taux de polymérisation d'un échantillon si l'on connaît son paramètre b .

Dans le but de caractériser nos échantillons, nous avons donc effectué, à l'aide de clichés de précession, la mesure du paramètre b en fonction du temps de recuit à 60°C . Les résultats sont portés figure 4 avec l'indication de la couleur du cristal. Les variations du

Fig. 4. — Variation du paramètre b en fonction du temps de recuit à 60 °C pour les échantillons de TSHD polymérisés thermiquement dans cette étude.

[b parameter versus annealing time at 60 °C for the thermally polymerized TSHD samples used in this study.]

paramètre b reflètent bien la cinétique de polymérisation décrite précédemment : longue période d'initiation pendant laquelle b décroît lentement, puis région autocatalytique pendant laquelle b varie rapidement, puis saturation lente vers la valeur observée dans le polymère. Néanmoins, on peut noter sur la figure 4 des désaccords quantitatifs avec les résultats publiés antérieurement.

Alors que les paramètres mesurés dans l'état polymère sont comparables, on note pour nos cristaux monomères une valeur plus élevée du paramètre b (5,18 Å contre 5,15 Å) [13]. L'explication de cet écart peut se trouver dans les grandes précautions que nous avons prises pour effectuer certaines phases de la synthèse, la croissance des monocristaux dans le noir et également par le fait que nous avons toujours étudié des cristaux *frais* : nos échantillons seraient ainsi plus proches du monomère pur. D'autre part, le domaine de croissance autocatalytique est obtenu plus rapidement sur nos échantillons (14 h contre 22 à 27 h), ce qui pourrait provenir de la purification apparemment plus poussée que nous avons effectuée sur les produits de départ de la synthèse.

Les diagrammes de précession (plan réciproque $(hk0)$) reproduits figure 5 sont caractéristiques des trois états de nos cristaux en fonction du taux de polymérisation : le monomère, le stade intermédiaire (après 15 h de recuit à 60 °C) et le polymère. On

a)

b)

c)

Fig. 5. — Cliché de précession du plan $(hk0)$ du réseau réciproque à température ambiante (phase I) : a) dans le monomère (TSHD) ; b) dans l'état mixte 50 % monomère-50 % polymère ; c) dans le polymère (PTS). Sur le cliché b, on peut noter que les lignes diffuses parallèles à la direction a^* passent par les taches de Bragg (flèches).

[Precession photographs of $(hk0)$ reciprocal lattice plane at room temperature (phase I) : a) in the monomer lattice (TSHD) ; b) in the 50 % monomer-50 % polymer state ; c) in the polymer state (PTS). Note, in the photograph b, the diffuse lines parallel to a^* direction (arrow) passing through the Bragg spots.]

remarque immédiatement que l'état final polymère ainsi que l'état initial monomère sont parfaitement monocristallins. Sur le diagramme correspondant à l'état intermédiaire (Fig. 5b), on distingue des traînées diffuses perpendiculaires à l'axe $\mathbf{b}^*$ et passant par les nœuds du réseau réciproque. Une exploration plus complète de l'espace réciproque montre que ces traînées proviennent d'une diffusion répartie dans tous les plans $(hk_i l)$, où k_i est un indice entier, perpendiculaires à l'axe $\mathbf{b}^*$.

Une telle distribution d'intensité diffuse dans des plans réciproques perpendiculaires à $\mathbf{b}^*$ est révélatrice de corrélations unidimensionnelles dans la direction $\mathbf{b}$ du réseau direct [14], c'est-à-dire ici la direction de croissance des fils polymères. Nous n'avons pas encore, à ce stade, analysé les variations de l'intensité diffuse à l'intérieur même de ces plans, mais un certain nombre d'observations qualitatives permettent d'en attribuer l'origine à des fils isolés de polymère dans la matrice monomère.

En premier lieu, on peut remarquer sur le diagramme de la figure 5b que l'intensité des lignes diffuses est nulle au centre de l'espace réciproque. Ceci nous montre que nous sommes en présence d'un effet de déplacement atomique. En effet, dans ce cas, l'intensité diffuse I est proportionnelle à $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{U})^2$ où $\mathbf{Q}$ est le vecteur de diffusion et $\mathbf{U}$ le déplacement d'un atome. Si $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ (au centre de l'espace réciproque), alors $I = 0$.

On peut remarquer ensuite sur le même diagramme que l'intensité diffuse est présente même sur la rangée $[h00]$ passant par le centre de l'espace réciproque (sauf pour $h \rightarrow 0$) et que l'intensité diffusée dans les différents plans ne s'annule pas non plus pour $h = 0$ si $k \neq 0$. Sur le diagramme de précession du plan $(0kl)$, on remarque de même que l'intensité diffuse est présente sur la rangée $[00l]$ (sauf pour $l \rightarrow 0$). On peut en conclure que les déplacements atomiques responsables des traînées diffuses, corrélés dans la direction $\mathbf{b}$ de croissance des fils de polymère, ont des composantes selon les trois directions cristallographiques $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. C'est précisément ce que l'on attend de la rotation et de la déformation qui amènent les molécules de leur orientation dans le monomère à leur orientation dans le polymère. La position des atomes dans la phase monomère étant inconnue, nous n'avons pas pu pousser plus en avant l'analyse de la distribution en intensité de la diffusion diffuse.

Nous pouvons néanmoins déduire de l'observation d'une diffusion diffuse de type planaire dans les échantillons en cours de polymérisation que la formation du polymère dans la matrice monomère se fait par la croissance de longs fils de polymère. En fait, nous avons toujours observé, même dans nos échantillons les plus frais, lors d'expériences effectuées à 25 K (voir plus loin), une très légère trace de polymérisation caractérisée par la présence de plans diffus de faible intensité. La mesure de l'épaisseur de ces plans diffus permet, après correction de résolution,

de donner la longueur moyenne des tout premiers fils polymères.

Utilisant la haute résolution du rayonnement synchrotron de Lure, on a pu mesurer selon $\mathbf{b}^*$ une demi-largeur à mi-hauteur de $0,028 \text{ \AA}^{-1}$ (avec pour $|\mathbf{b}^*|$ la convention $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi$) pour ces plans diffus, avec comme résolution expérimentale $0,014 \text{ \AA}^{-1}$ mesurée sur une tache de Bragg d'intensité comparable. Une correction de résolution de type lorentzien conduit à un élargissement des plans diffus dû à la longueur finie des chaînes polymères de $\Delta Q_{1/2} = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$. La formule de Scherrer reliant cette demi-largeur à mi-hauteur $\Delta Q_{1/2}$ du plan diffus à l'extension spatiale $N \cdot b$ des segments diffusants : $N \cdot b = 0,888 \pi / \Delta Q_{1/2}$, indique que les échantillons les plus frais contiennent déjà de longs fils polymères d'une longueur moyenne $N \cdot b = 200 \text{ \AA}$, soit environ $N = 28$ unités polymérisées. Une estimation antérieure [15] basée sur des méthodes physico-chimiques donnait une longueur moyenne de chaînes de 20 unités pour des échantillons faiblement polymérisés ($< 12 \%$).

D'autre part, nous avons toujours observé sur les clichés de rayons X que ces plans diffus passaient par les taches de Bragg. En particulier, nous avons pu constater qu'avec l'avancement du processus de polymérisation, ces plans diffus se déplaçaient avec les taches de Bragg selon la direction $[0k0]$ de l'espace réciproque ; ce déplacement traduisant la forte contraction du paramètre b décrite précédemment. Ceci constitue une observation directe de la croissance homogène du polymère à l'intérieur d'un monocristal. Le point essentiel est qu'il n'y a qu'une seule périodicité selon b aussi bien pour le réseau moyen de site, défini par les taches de Bragg, que pour les déviations locales à l'ordre à longue portée venant de la transformation monomère-polymère et donnant la diffusion diffuse. Les fractions monomère et polymère du cristal s'établissent en conservant jusqu'au niveau local la périodicité b du réseau moyen. En particulier, les premiers fils polymères apparaissent avec le pas du réseau monomère, en accord avec les données spectroscopiques [4]. Avec l'augmentation de la fraction de polymère, le paramètre b décroît, comme indiqué figure 4, et prend localement aussi bien sur les empilements monomères que sur les chaînes polymères, une valeur intermédiaire entre celle du monomère pur et celle du polymère pur. Ce phénomène de contraction homogène est à la base de l'effet d'avalanche donnant le caractère autocatalytique à la réaction de polymérisation topochimique de TSHD [7].

Nous avons déjà mentionné la réactivité de TSHD aux rayons X à la température ambiante. Par contre, deux clichés de diffraction de rayons X pris à 25 K et séparés par 40 h d'irradiation à 25 K ne montrent aucune différence. Aucune évolution structurale ne s'est produite. En revanche, si avant de prendre le second cliché, on porte la température de l'échantillon irradié au-dessus de 105 K durant une heure environ, on constate un fort accroissement du nombre de

chaînes polymérisées. Sur un cristal non préalablement irradié, un recuit de plusieurs heures à une température bien plus élevée (60 °C) est nécessaire pour obtenir un résultat équivalent.

Ces résultats confirment les précédents modèles de polymérisation [2, 6] scindant la réaction de polymérisation en deux étapes :

- a) activation des monomères formant des radicaux libres,
- b) formation proprement dite du polymère par déplacement (rotation + déformation) des monomères activés et établissement de nouvelles liaisons covalentes.

Dans l'expérience décrite ci-dessus, l'activation des monomères est réalisée par irradiations aux rayons X de l'échantillon à 25 K, tandis que la seconde étape est franchie par chauffage de l'échantillon. A basse température (25 K), l'énergie thermique disponible est insuffisante pour induire un déplacement des monomères activés ; la probabilité que des radicaux libres se trouvent en position de réaction chimique pour former de longs chaînons polymères dans la direction **b** ne devenant appréciable qu'au-dessus de 105 K [19].

4. Diagrammes de phase de TSHD et de PTS. —

Nous avons repris, en effectuant des clichés de précession à différentes températures, l'étude du diagramme de phase du composé à l'état monomère (TSHD) et à l'état polymère (PTS).

Nous avons trouvé que le composé monomère présentait, dans la gamme de températures explorées (100 K-300 K), trois phases notées I, II et III. Dans la phase I, haute température, TSHD cristallise dans le système monoclinique $P2_1/c$ décrit dans l'introduction. Cette structure nous servira de structure de référence pour définir les modulations apparaissant à basse température. La figure 5a donne, dans la phase I, la disposition de ces taches de Bragg principales, dans le plan $(hk0)$ de l'espace réciproque. Au-dessous de 163 K, nous avons retrouvé la surstructure déjà observée par Enkelman et Wegner [10]. Il lui correspond la phase III. La figure 6b présente le plan $(hk0)$ de cette surstructure. On observe bien, en plus des taches de Bragg principales de la phase I, des satellites de surstructure à la distance $0,5 a^*$ des taches de Bragg principales. On peut décrire cette phase par une modulation de vecteur d'onde commensurable, $q_{III} = 0,5 a^*$, de la phase I de référence. D'après les données structurales publiées [9b], la modulation viendrait d'une rotation des cycles latéraux amenant dans des plans (102) successifs les deux orientations A et B comme indiqué figure 3. Finalement, entre 163 K et 206 K, des clichés de précession nous ont révélé l'existence d'une nouvelle structure (phase II de TSHD) intermédiaire entre celles des phases I et III. Le même plan de précession $(hk0)$ obtenu dans la phase II est présenté figure 6a. On observe que, par rapport au cliché de la figure 6b, les satellites sont

a)

b)

Fig. 6. — Cliché de précession du plan $(hk0)$ du réseau réciproque du monomère TSHD montrant par des flèches : a) à $T = 178$ K (phase II), les réflexions satellites de la phase incommensurable décrites par les vecteurs d'onde $q_{II} = 0,5 a^* \pm 0,056 b^*$; b) à $T = 120$ K (phase III), les réflexions satellites de la surstructure décrites par le vecteur d'onde $q_{III} = 0,5 a^*$.

[Precession photographs of $(hk0)$ reciprocal lattice plane of TSHD showing : a) at $T = 178$ K (phase II), the incommensurate satellite reflexions at wave vectors $q_{II} = 0,5 a^* \pm 0,056 b^*$ (arrow) ; b) at $T = 120$ K (phase III), the surstructure satellite reflexion at wave vector $q_{III} = 0,5 a^*$ (arrow).]

dédoublés et se situent, pour la température indiquée figure 6a, aux positions : $q_{II} = 0,5 a^* \pm 0,056 b^*$ relativement aux taches de Bragg principales de la structure I de référence. Nous sommes donc en présence d'une nouvelle structure modulée décrite par le vecteur d'onde q_{II} . La composante selon b^* de ce vecteur d'onde chute en température comme montré

figure 7 : d'abord lentement, puis en s'accéléralant progressivement à mesure que l'on approche de 163 K, la température de transition vers la phase III [20]. Toutefois nous n'avons pas pu déterminer avec précision si la composante δ passait de façon continue ou discontinue à la valeur 0, à cette température. Cette longue période selon b , variant en température, nous indique que la structure de TSHD se décrit dans la phase II sous la forme d'une structure modulée incommensurable et que la transition de phase II-III peut être vue comme une transition d'ancrage à une valeur commensurable du vecteur de modulation [16]. Nous n'avons pas effectué d'analyse précise du type de modulation incommensurable que TSHD présente dans sa phase II. On peut toutefois concevoir *a priori* que dans cette phase, la composante additionnelle selon b^* du vecteur de modulation vienne soit d'une onde de désorientation angulaire des cycles latéraux, soit d'une onde de probabilité d'occupation des configurations A et B par ces groupements latéraux. Pour terminer, signalons que de semblables structures modulées incommensurables, interprétées comme résultant de mouvements de torsion de groupes latéraux phényles, viennent d'être observées dans le biphenyl [17].

Nous avons effectué une semblable étude avec le composé polymérisé. Nous n'avons observé que les phases I et III dans ce composé. La température de transition entre la phase I et III se situe à 206 K, valeur égale, aux erreurs de mesure près à celle de la transition I-II dans le composé monomère. Cette température de transition de PTS est légèrement supérieure à celle, 195 K, reportée référence [18].

On peut facilement imaginer que la contraction du paramètre b en passant du monomère au polymère,

augmentant le couplage selon b entre les cycles latéraux, rende énergétiquement de plus en plus défavorable la présence de désorientations entre cycles dans la direction de leur empilement. La phase modulée incommensurable serait ainsi 'déstabilisée' en passant du monomère au polymère.

Fig. 7. — Variation en température du demi-écartement selon b^* entre satellites.

[Splitting of the satellites as a function of temperature.]

Remerciements. — Nous remercions A. F. Garito et G. Wegner, non seulement pour la fourniture des premiers échantillons, mais également pour avoir inspiré l'idée de ce travail. Nous sommes aussi reconnaissants à M. Schott et M. Bertault pour leurs nombreux conseils lors du démarrage de la synthèse des cristaux au laboratoire de Physique des Solides, ainsi qu'à J. P. Aimé et à J. Lefebvre pour la communication de résultats non publiés de diffraction de neutrons.

Bibliographie

- [1] WEGNER, G., *Z. Naturforsch.* **24b** (1969) 824.
- [2] WEGNER, G., in *Chemistry and Physics of one dimensional metals*, ed. H. J. Keller (Nato Asi) **B 25** (1977) 227.
- [3] WEGNER, G., *Makromol. Chem.* **145** (1971) 85.
- [4] BLOOR, D., KOSKI, L., STEVENS, G. C., PRESTON, F. H., ANDO, D. J., *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1678.
- [5] BLOOR, D., STEVENS, G. C., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **15** (1977) 703.
- [6] CHANCE, R. R., PATEL, G. N., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16** (1978) 859.
- [7] BAUGHMAN, R. H., *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 3110.
- [8] VON KOBELT, D., PAULUS, E. F., *Acta Cryst.* **B 30** (1974) 232.
- [9] a) ENKELMANN, V., WEGNER, G., *Makromol. Chem.* **178** (1977) 635.
b) ENKELMANN, V., *Acta Cryst.* **B 33** (1978) 2842.
- [10] ENKELMANN, V., WEGNER, G., *Angew. Chem.* **16** (1977) 416.
- [11] HÜBER, R., Diplomarbeit (1976).
- [12] DORNER, B., COMES, R., dans *Topics in Current Physics* (Springer) **3** (1977) 127.
- [13] Une récente mesure des paramètres de TSHD faite sur un diagramme de Debye-Scherrer obtenu par diffusion de neutrons donne aussi la valeur $b_m = 5,18 \text{ \AA}$ (J. P. Aimé, communication privée).
- [14] GUINIER, A., *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunod) 1956.
- [15] PATEL, G. N., *J. Polym. Sci.*, à paraître.
- [16] Voir, par exemple, POUGET, J. P., « Modulated structure » dans *Phase Transformation in metals and alloys* (Editions de Physique) Aussois (1978) à paraître.
- [17] CAILLEAU, H., MOUSSA, F., MONS, J., *Solid State Commun.* **31** (1979) 521.
- [18] BLOOR, D., FISHER, D. A., BATCHELDER, D. N., KENNEDY, R., COTTLE, A. C., LEWIS, W. F., HURSTHOUSE, M. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **52** (1979) 83.
- [19] Ce seuil de déclenchement, à 105 K, du processus de polymérisation d'échantillons préalablement irradiés à froid, a déjà été observé par H. Sixl, W. Hersel et H. C. Wolf (*Chem. Phys. Lett.* **53** (1978) 39), lors d'une étude spectroscopique de photopolymérisation de TSHD par ultraviolet.
- [20] Nous avons pu constater, avec les échantillons étudiés, une grande variation de cette température d'ancrage à une valeur commensurable du vecteur d'onde de modulation. La plus basse température observée est actuellement de 155 K. Cette forte variation pourrait être la conséquence de l'apparition, à des taux non contrôlés, des premiers fils polymères dans la matrice monomère.