

Appareillages et Techniques pour Etudes de Routine de Corps Organiques Cristallisant à Basse Température*

PAR MICHEL RENAUD ET ROGER FOURME

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, 91-Orsay, France

(Reçu le 25 Juillet 1966)

A versatile apparatus for X-ray structural investigation down to 90°K has been devised. A quasi-laminar flow of cold nitrogen keeps the crystal free from frost; no other protection is necessary, even with a flat cassette. This technique is especially suitable for routine growth, orientation and maintenance of single crystals obtained from organic substances which are liquid at room temperature. Standard Weissenberg and Buerger goniometers require only a few modifications, which are described.

Introduction

Les études radiocristallographiques aux basses températures, devenues assez courantes depuis quelques années (Post, 1964), apportent des possibilités nouvelles parmi lesquelles trois seront soulignées:

(i) La réduction de l'agitation thermique (Cruikshank, 1960) permet d'augmenter la précision des déterminations de paramètres structuraux tout en améliorant la qualité et souvent la quantité d'informations recueillies; elle facilite ainsi la résolution de structures complexes, notamment par l'emploi des 'méthodes directes',

(ii) L'abaissement de la température, en élargissant le domaine expérimental, met en évidence des transitions de phase nouvelles et rend possible l'examen de variétés polymorphiques,

(iii) L'étude cristallographique de substances à bas points de fusion, parmi lesquelles de nombreux corps d'un intérêt fondamental constitués de petites molécules, est rendue accessible.

Pour que ces techniques se généralisent, y compris dans le travail de routine, plusieurs conditions doivent être réunies: simplicité et souplesse d'utilisation de l'appareillage, régularité et sécurité d'emploi, prix de revient acceptable. Ceci nous a conduits à concevoir un ensemble cryogénique autonome, pouvant être monté aisément sur les différents goniomètres commerciaux, ces derniers ne subissant que des modifications restreintes.

La méthode de réfrigération par jet gazeux est très employée depuis les travaux de Fankuchen, Lipscomb et leurs collaborateurs (Kaufman & Fankuchen, 1949; Abrahams, Collins, Lipscomb & Reed, 1950). L'ébullition d'un gaz liquéfié dans un cryostat est une méthode simple, au rendement élevé, de production d'un fluide réfrigérant à débit réglable. Dans la plupart des travaux, l'azote liquide sera préféré – pour des raisons évidentes – à l'air liquide, l'hydrogène ou l'hélium. L'azote gazeux ainsi obtenu est extrêmement sec (environ une molécule d'eau par mètre cube de gaz) (Robertson, 1963) et le cristal ne peut être contaminé par la glace apportée par le fluide; la condensation de

* Communication présentée au VII Congrès de l'I.U.C. (Moscou 1966).

la vapeur d'eau atmosphérique sur l'échantillon reste donc la difficulté majeure. Plusieurs procédés pour la combattre ont été décrits, en relation avec différents types d'appareillages:

(a) Chambres photographiques étanches ou quasi-étanches

Les goniomètres de Weissenberg appartiennent à cette catégorie, car les écrans, qui servent à isoler successivement les strates, délimitent autour du cristal une enceinte presque fermée; la légère surpression du gaz réfrigérant peut suffire à empêcher la contamination par entrée d'air extérieur. Si l'échantillon est liquide à température ambiante, la croissance du monocristal et son orientation (par les moyens optiques ou par diffraction X) exigent de fréquents accès aux réglages de la tête goniométrique. Dès que les écrans sont retirés, le givrage est inévitable. De nombreuses chambres de Weissenberg fonctionnent ainsi; parmi les modèles récents, nous citerons le dispositif très étudié d'Altona (1964) convenant bien à l'examen de cristaux solides à température ambiante.

(b) Couronne de gaz concentrique sec (et chaud éventuellement)

Utilisé d'abord par Post, Schwartz & Fankuchen (1951), c'est un des seuls procédés applicables aux chambres planes comme le goniomètre de Buerger (Burbank & Bensey, 1953) et dans tous les cas où la croissance in situ d'un cristal est nécessaire. Elle a l'inconvénient d'employer deux types de fluides, l'un réfrigérant, l'autre s'opposant à la diffusion de l'air humide.

(c) Local déshumidifié (Reed & Lipscomb, 1953), enveloppe plastique ou boîte contenant entièrement l'appareillage (par exemple Allen, Jeffrey & McMullan, 1963).

Bien qu'utilisant dans leur montage la méthode décrite en (b), Post *et al.* avaient dès 1951 souligné l'intérêt de rendre laminaire l'écoulement du gaz réfrigérant. Avec un jet gazeux peu dense, non turbulent, de diamètre suffisant, l'humidité atmosphérique se condense à la périphérie de la colonne de gaz et celle-ci étant constamment renouvelée, l'échantillon n'est pas contaminé par la vapeur d'eau.

L'appareil décrit ci-après réalise sensiblement les conditions d'écoulement quasi-laminaire du fluide cryogénique, ainsi que les exigences présentées en début d'article.

Description de l'appareillage

Pour un fonctionnement continu de longue durée et un débit uniforme d'azote gazeux, on est conduit à dissocier le réservoir principal d'azote liquide (récipient commercial interchangeable de grande capacité) du cryostat dans lequel s'effectue la vaporisation. L'alimentation du cryostat doit par conséquent être automatique, le niveau étant maintenu constant pour assurer une bonne stabilité de la température du gaz. L'azote gazeux produit par ébullition est dirigé sur le cristal grâce à un 'Dewar' dont le rôle est prépondérant en ce qui concerne les propriétés de la veine réfrigérante.

(1) *Dispositif d'alimentation automatique en azote liquide* (Fig. 1).

Un robinet muni de deux vannes électromagnétiques est vissé sur un réservoir commercial (Supairco) de 50 litres. Une canne de transfert en acier inoxydable, maintenue par ce robinet, assure le transvasement de l'azote liquide du container vers le cryostat. En position de repos, une pression de 100 g.cm^{-2} d'air comprimé, desséché par passage sur une colonne de silicagel, est appliquée sur le clapet fermé de la vanne d'alimentation,

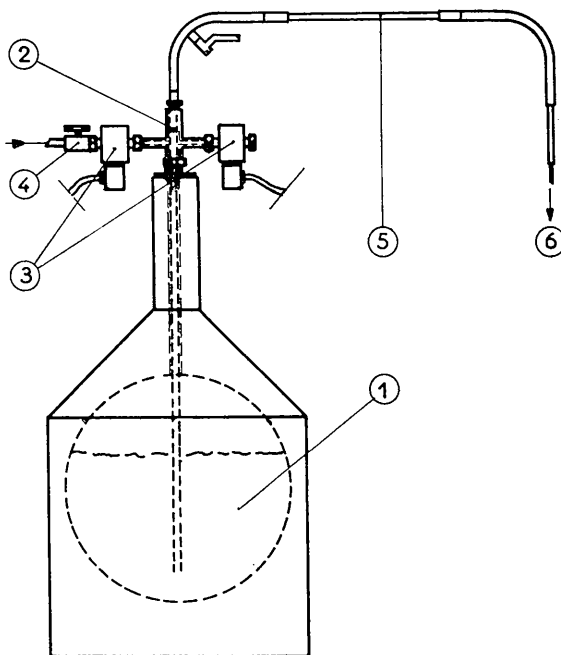


Fig. 1. Principe de l'alimentation automatique en azote liquide. 1. Réservoir d'azote liquide. 2. Robinet. 3. Vannes électromagnétiques. 4. Air comprimé sec. 5. Canne de transfert. 6. Vers le cryostat.

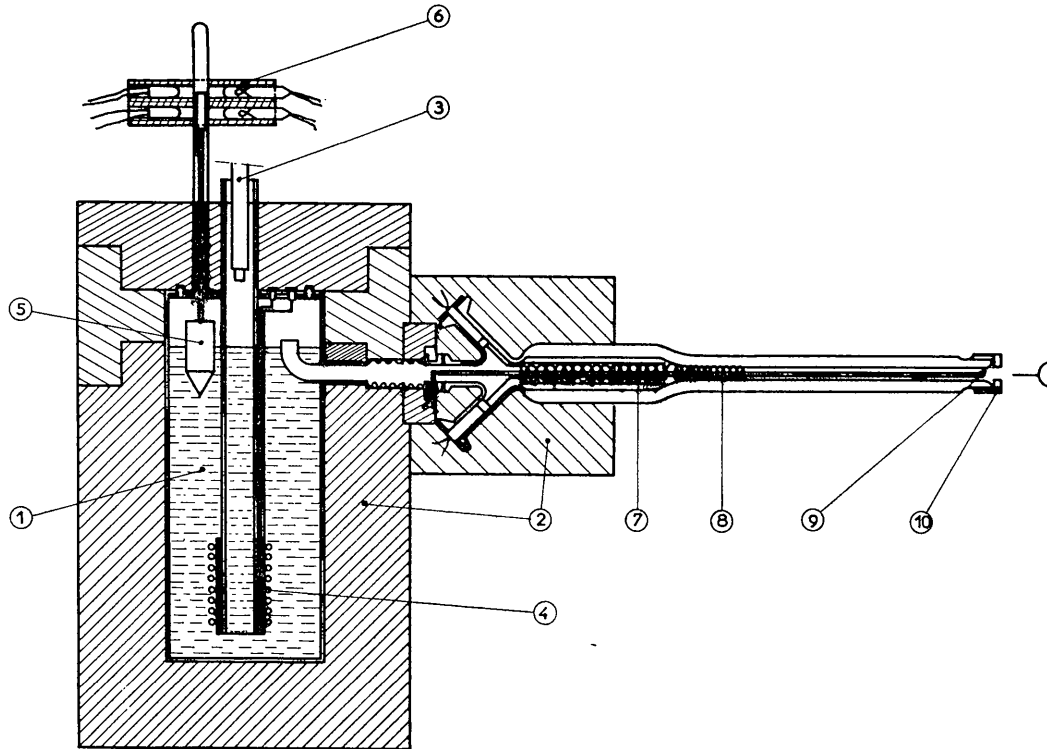


Fig. 2. Principe du cryostat et du 'Dewar'. 1. Azote liquide. 2. Enveloppes en polystyrène expansé. 3. Extrémité de la canne de transfert. 4. Résistance de vaporisation. 5. Flotteur. 6. Dispositif de détection de niveau et d'alarme. 7. Résistance de préchauffage du gaz. 8. Résistance de régulation de la température. 9. Extrémité du thermocouple. 10. Manchon de dégivrage.

alors que le clapet ouvert de la vanne de décompression met l'intérieur du réservoir en contact avec l'atmosphère. Quand la régulation de niveau du cryostat commande le transfert, les vannes électro-magnétiques basculent, provoquant l'écoulement par surpression de l'azote liquide vers le cryostat. Le niveau requis étant atteint, les vannes retrouvent leur position initiale et le transfert d'azote s'arrête instantanément.

(2) Le cryostat (Fig. 2)

Il est constitué d'un cylindre en acier inoxydable de 25 cm de hauteur et de diamètre 11 cm pouvant contenir environ 2 litres d'azote. L'étanchéité de son couvercle est assurée par un joint d'indium. L'ensemble est isolé thermiquement par de la mousse de polystyrène toilée extérieurement. L'azote liquide en provenance de la canne de transfert est introduit, selon le principe des vases communicants, par un tube qui plonge jusqu'au voisinage du fond du cryostat. L'azote gazeux, obtenu par chauffage ajustable d'une résistance de 50 ohms, est ainsi isolé de l'extérieur et sort latéralement à travers une membrane métallique qui assure une liaison souple entre le cryostat et le 'Dewar'. Le volume d'azote liquide restant en permanence dans le cryostat permet de ne jamais interrompre le flux gazeux même quand il devient nécessaire de changer le réservoir principal.

Un détecteur de niveau commande les transferts en azote liquide, de manière automatique. Dans le cryostat, un flotteur muni d'une tige coulisse librement à travers un guide en teflon. Cette tige, surmontée d'un petit cylindre opaque, se déplace verticalement dans un tube de verre à l'extérieur du cryostat. Sur ce tube, il est possible de fixer un ensemble de détection constitué par une petite lampe et un phototransistor. Lors du transfert, le flotteur s'élève, occulte le faisceau lu-

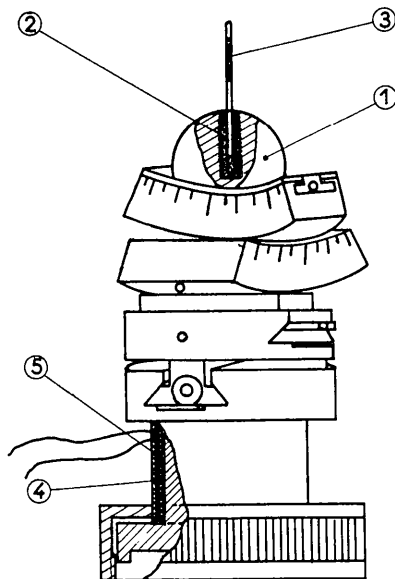


Fig. 3. Tête goniométrique modifiée. 1. Déflecteur. 2. Cylindre en Teflon. 3. Monocristal. 4. Résistance chauffante. 5. Réflecteur en acier.

mineux tombant sur le phototransistor et provoque la mise au repos des vannes. L'abaissement du flotteur produit l'effet contraire, et si le niveau descend de plus de 10 mm, il déclenche, par excitation d'un second ensemble, une alarme sonore.

(3) Le 'Dewar' dirigeant le flux gazeux (Fig. 2)

Les caractéristiques de propagation de l'azote froid dépendent essentiellement de la conception de ce 'Dewar', réalisé en verre Pyrex avec double paroi argentée intérieurement. Sa longueur doit être assez grande (40 cm) et le diamètre optimal de la section est de l'ordre de 8 mm (plus petite, la protection du cristal n'est pas assurée, plus grande, la consommation en azote liquide augmente inutilement). Une entrée axiale, raccordée à la membrane métallique du cryostat par l'intermédiaire d'une pièce métallique destinée à supporter un thermocouple cuivre-constantan, permet l'admission du gaz dans le 'Dewar'. Par deux entrées latérales sont introduites deux résistances bobinées en spirale (Thermocoax). L'une (50 ohms) réchauffe le gaz au voisinage de la température désirée, l'autre (30 ohms) assure la régulation de sa température.

Un manchon d'acier inoxydable pourvu d'une surface frontale rayonnante en laiton, chauffée par une résistance Thermocoax de 10 ohms, est enfilé sur un anneau de Teflon à l'extrémité libre du 'Dewar'. Son rôle est d'empêcher le dépôt de glace qui se forme nécessairement à cet endroit, où existe un fort gradient de température.

(4) Mesure et régulation de la température

La f.e.m. du thermocouple dont la soudure se trouve dans le 'Dewar', à environ 1 cm du manchon de dégivrage est mesurée par méthode d'opposition à l'aide d'un pont potentiométrique. Les variations aléatoires de la température par rapport à la valeur affichée sont enregistrées en continu par un suiveur de spot SEFRAM (type GRVAT). Ce dernier est muni d'un potentiomètre auxiliaire dont le contact est asservi aux déplacements du spot, ainsi que d'une sortie de dynamo tachymétrique; un dispositif transistorisé de régulation, à action proportionnelle et dérivée, combat les mouvements du stylet en ajustant à tout moment le courant qui circule dans la résistance de régulation.

L'extrémité du thermocouple étant située dans le 'Dewar', la température du gaz mesurée en ce point n'est pas exactement celle de l'échantillon monté sur la tête goniométrique. Il est donc nécessaire de procéder à une correction à l'aide de substances étalon contenues dans des capillaires scellés mis en place sur la tête goniométrique, la température étant ajustée de manière à obtenir un équilibre liquide-solide. Il y a alors correspondance biunivoque entre la f.e.m. affichée et la température de fusion d'un tel échantillon.

Modifications de la tête goniométrique standard

La forme de la tête goniométrique standard n'est pas favorable à un bon écoulement du gaz froid, des

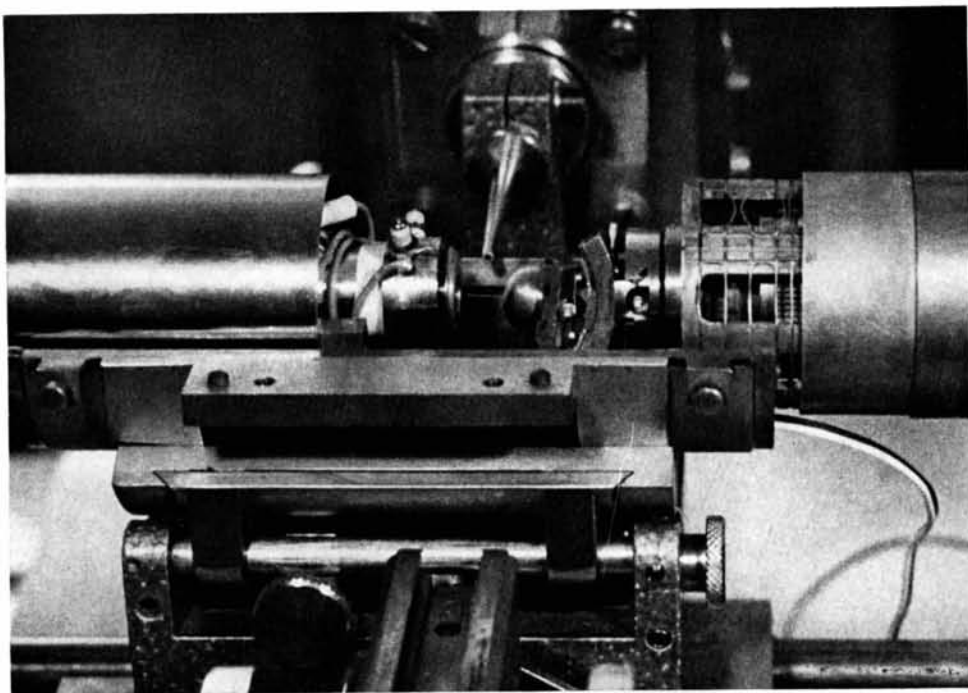


Fig. 4. Détails de la chambre de Weissenberg Stoe modifiée pour utilisation à basse température.

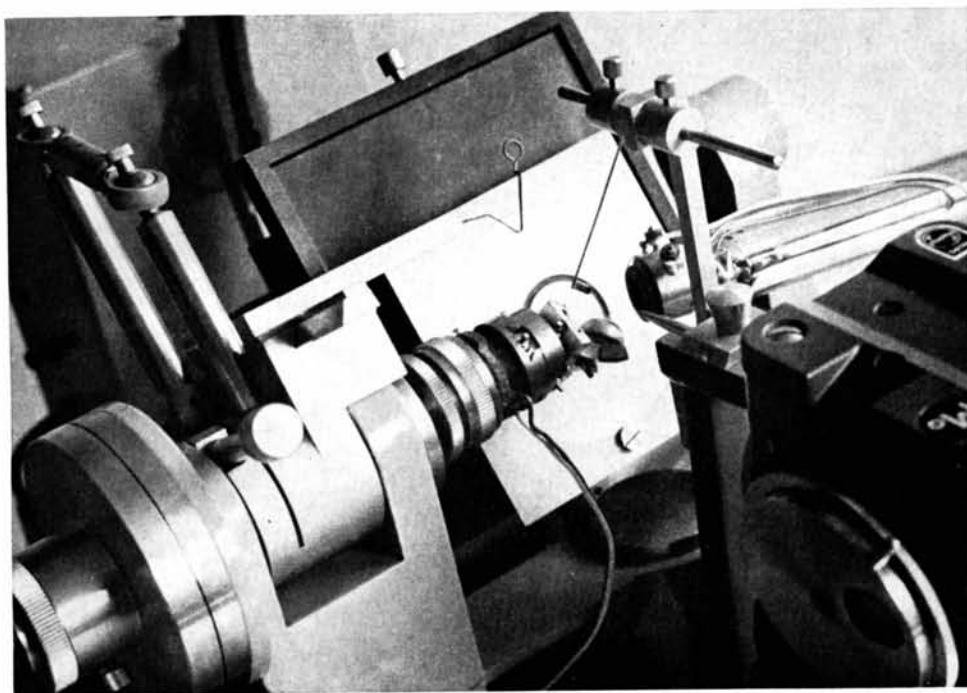


Fig. 5. Goniomètre de Buerger Nonius équipé du dispositif cryogénique.

turbulences prenant naissance au voisinage de l'arc supérieur. De plus, les pièces de réglage mécanique se couvrent de glace et se bloquent par grippage aux basses températures. Deux modifications éliminent ces inconvénients (Fig. 3):

(i) Une résistance en Thermocoax de 60 ohms est bobinée à la base, un réflecteur en acier inoxydable concentrant la chaleur dissipée dans la masse de la tête goniométrique.

(ii) Un déflecteur en laiton, de forme hémisphérique, est soudé sur l'arc supérieur, la base du capillaire étant fixée dans un cylindre de teflon vissé dans le métal.

Un chauffage modéré maintient ce déflecteur au voisinage de la température ambiante et sa forme favorise l'écoulement des gaz; le support en teflon isole thermiquement l'échantillon. Une tête ainsi modifiée est indispensable, dans le cas d'une chambre à précession, à cause des mouvements du goniomètre relativement à la veine de gaz. Par contre, un déflecteur hémisphérique en plexiglass monté à l'extrémité d'une tête standard peut suffire pour une chambre de Weissenberg.

Caractéristiques d'utilisation

De la température ambiante à 100°K, la consommation moyenne en azote liquide de notre appareil est de 0,7 à 0,8 l.h⁻¹. Au dessous de 110°K, la vitesse de vaporisation doit être accrue progressivement, atteignant 1,4 l.h⁻¹ à 90°K.

Le dispositif de régulation de température assure une stabilité de $\pm 0,1^\circ$ à 90°K et de $\pm 0,25^\circ$ vers 273°K; des variations lentes de la température peuvent aisément être effectuées si nécessaire.

En atmosphère saturée d'humidité, un cristal situé à 9 mm du manchon de dégivrage est protégé de toute contamination, même si les arcs de la tête goniométrique chauffante atteignent leur inclinaison maximum (de 25 à 30°).

Adaptation d'une chambre de Weissenberg normale pour les basses températures

La description qui suit, réalisée sur une chambre Stoe (Fig. 4), s'applique à la plupart des autres chambres commerciales. Le 'Dewar' est enfilé dans le 'bras' gauche du goniomètre et centré sur l'axe de rotation de l'échantillon à l'aide d'un dispositif de serrage à joints toriques.

L'écran de droite est remplacé par un écran de laiton muni d'ouvertures. Cet écran se déplace à frottement doux sur un cylindre de même métal muni également d'ouvertures. Une rainure spiralée usinée à la surface de ce cylindre reçoit une résistance Thermocoax de 70 ohms. Le courant électrique circulant dans cette résistance est ajusté de manière à ce que, chauffé par conduction, l'écran reste à une température proche de l'ambiante, les ouvertures permettant l'évacuation du gaz partiellement réchauffé.

Une cassette photographique fendue (Steinfink, Ladell, Post & Fankuchen, 1953) est utilisée normale-

ment. Les deux chambres ont été munies de presse-films en forme de berceau qui assurent une mise en place correcte des films (jusqu'à six films superposés) et l'étanchéité à la lumière.

Grâce au faible débit des gaz déjà réchauffés et au déplacement continu de la chambre photographique, les films restent à température ambiante, leur sensibilité n'étant pas modifiée.

Pour faciliter les réglages en équi-inclinaison, le cryostat est posé sur un support muni de patins qui se déplace sur des rails courbes en suivant les mouvements du goniomètre. Les possibilités usuelles de la chambre sont alors conservées ($\mu \leq 45^\circ$).

Adaptation de la chambre à précession de Buerger

Le 'Dewar' en position fixe dans un plan horizontal est incliné de 60° (Fig. 5) par rapport au collimateur, comme dans le montage de Burbank & Bensey (1953), l'angle de précession atteignant ainsi 30°. Un dispositif vertical pour l'observation optique a été substitué à la lunette de série (non visible sur la Fig. 5).

Conclusion

Plusieurs structures cristallines de substances liquides à température ambiante ont été résolues à basse température avec l'un ou l'autre des deux goniomètres. Des monocristaux cylindriques obtenus par une méthode décrite par ailleurs (Renaud & Fourme, 1966) ont été conservés pendant des durées supérieures à un mois; quelques minutes par jour suffisent pour procéder à l'entretien de l'appareil (changement éventuel du réservoir d'azote liquide, tarage du potentiomètre de mesure, renouvellement de la glace servant à définir la température de référence du thermocouple).

Cette technique est évidemment applicable aux diffractomètres à monocristaux si leur géométrie permet la mise en place du 'Dewar' par rapport à l'échantillon.

Références

- ABRAHAMS, S. C., COLLINS, R. L., LIPSCOMB, W. N. & REED, T. B. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 396.
 ALLEN, K. W., JEFFREY, G. A. & McMULLAN, R. K. (1963). *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 300.
 ALTONA, C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1282.
 BURBANK, R. D. & BENSEY, F. N. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 602.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 774.
 KAUFMAN, H. S. & FANKUCHEN, I. (1949). *Rev. Sci. Instrum.* **20**, 733.
 POST, B., SCHWARTZ, R. S. & FANKUCHEN, I. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 218.
 POST, B. (1964). *Low Temperature X-Ray Diffraction*. I.U.C.
 REED, T. B. & LIPSCOMB, W. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 45.
 RENAUD, M. & FOURME, R. (1966). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **89** (2), 243.
 ROBERTSON, J. H. (1963). *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 506.
 STEINFINK, H., LADELL, J., POST, B. & FANKUCHEN, I. (1963). *Rev. Sci. Instrum.* **24**, 888.