

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:47

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Transition Structurale dans le para-Terphenyle

J. L. Baudour ^a, H. Cailleau ^a, Y. Delugeard ^a, J. Desuche ^a, A. Girard ^a, J. Meinne ^a & W. B. Yelon ^b

^a Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, ERA au CNRS no 15, Université de Rennes, 35031, Rennes-Cedex, France

^b Institut Lauë-Langevin, Grenoble, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: J. L. Baudour, H. Cailleau, Y. Delugeard, J. Desuche, A. Girard, J. Meinne & W. B. Yelon (1976): Transition Structurale dans le para-Terphenyle, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 5-10

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083612>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable

for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Transition Structurale dans le *para*-Terphenyle

J. L. BAUDOUR, H. CAILLEAU, Y. DELUGEARD, J. DESUCHE,
 A. GIRARD, et J. MEINNEL

*Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, ERA au CNRS no 15,
 Université de Rennes, 35031 Rennes-Cedex, France*

et

W. B. YELON

Institut Lauë-Langevin, Grenoble, France

La molécule de paraterphényle (Figure 1), système essentiellement similaire à la molécule de diphenyle (Polansky, 1963) n'est pas plane à l'état gazeux. Sa configuration résulte principalement de l'équilibre entre deux effets antagonistes: la délocalisation des électrons π qui tend à mettre les cycles dans le même plan et la répulsion des atomes d'hydrogène situés en position ortho sur deux cycles adjacents qui tend au contraire à mettre ces derniers dans des plans perpendiculaires. Dans le cristal, par contre, la molécule de *p*-terphényle était considérée, d'après les résultats de la diffraction X (Dejace, 1969; Rietveld, Maslen et Clews, 1970) comme quasiment plane et dotée d'une amplitude librationnelle très élevée autour de son axe long, en particulier pour le cycle central [$\langle \theta^2 \rangle = 260^\circ$]; Baudour, 1972]. Des calculs d'énergie potentielle (Rietveld *et al.*, 1970) révèlent que la position des cycles obtenue par diffraction X ne correspond pas à un minimum d'énergie. De même, un calcul dynamique simple basé sur l'approximation harmonique (Baudour, Delugeard et Sanquer, 1974) et utilisant les fréquences spectroscopiques

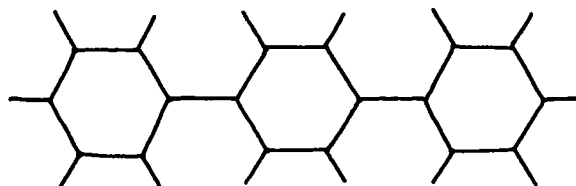


FIGURE 1

expérimentales fournit pour le terme du tenseur de libration du cycle central correspondant à l'axe long, une valeur $\langle \theta^2 \rangle = 47(^{\circ})^2$, incompatible avec la valeur $\langle \theta^2 \rangle = 260(^{\circ})^2$ obtenue à partir des données de la diffraction X. Ces calculs conduisent à postuler l'existence d'un puits double de potentiel (Figure 2) un cycle occupant aléatoirement à température ordinaire un des deux puits possibles.

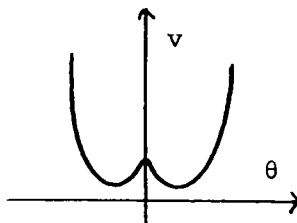


FIGURE 2

Des clichés de diffraction X effectués à 113 K (Baudour et Charbonneau, 1974) montrent l'apparition d'une surstructure pseudo monoclinique correspondant au doublement des paramètres a et b , c étant inchangé, à la contraction thermique près. La maille est centrée sur la face (001).

Nous avons entrepris l'étude de cette transition structurale en cherchant à déterminer la nature de l'ordre dans la phase basse température et du désordre dans la phase haute température et à observer les phénomènes critiques.

NATURE DE L'ORDRE DANS LA PHASE BASSE TEMPERATURE

Les intensités des réflexions ont été mesurées à 113 K avec un diffractomètre automatique à R.X. (Baudour, Delugeard et Cailleau, 1975). A basse température, chaque cycle central se stabilise dans un des deux puits qu'il occupe aléatoirement à haute température. L'angle de rotation mesuré à partir de la position haute température est en moyenne de $+15^{\circ}$ ou -15° . L'ordre résulte du respect de l'alternance puits gauche puits droit (ou réciproquement) à chaque translation $a'/2$ ou $b'/2$ (Figure 3), ce qui rend compte du fait que la maille soit centrée sur la face (001).

Le cycle situé à l'origine étant stabilisé à gauche ou à droite, les deux cas correspondant à une simple translation de l'origine, le cycle situé en $(a'/4, b'/4, 0)$ peut occuper le puits gauche ou le puits droit. La Figure 3 montre que ces deux structures possibles, désignées par α et β se déduisent l'une de l'autre par un plan de glissement perpendiculaire à b' . Les cycles externes tournent en sens inverse du cycle central et d'un angle nettement plus faible,

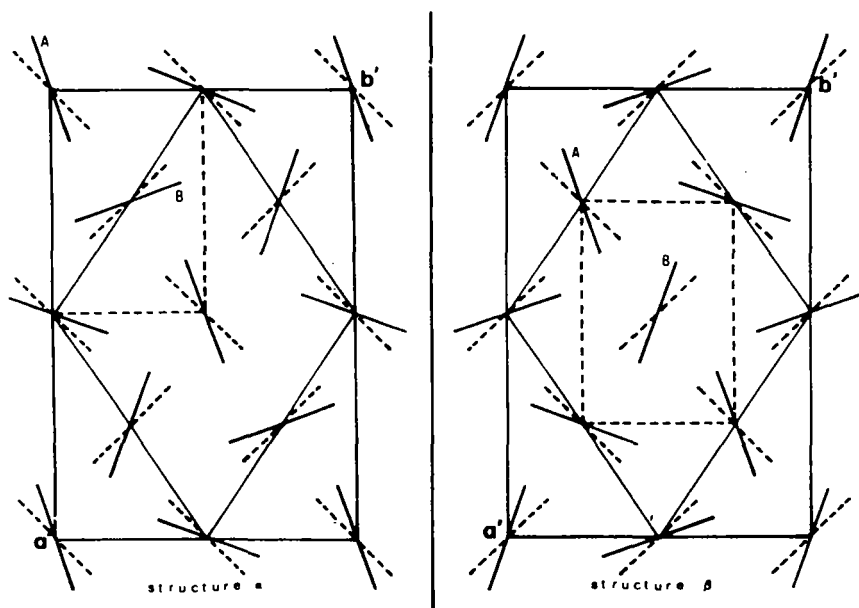


FIGURE 3

environ 5° , ce qui conserve le centre de symétrie moléculaire. La condition expérimentale sur les facteurs de structure $|F_{hkl}| = |F_{h\bar{k}l}|$ impose l'existence de deux sortes de domaines correspondant aux structures α et β dont les intensités s'ajoutent. L'arrangement des molécules dans un domaine est représenté sur la Figure 4 en projection sur le plan (001). Les angles de rotation des cycles indiqués sur la Figure 4 sont mesurés à partir de la configuration plane haute température. L'ordre qui apparaît dans la structure basse température est de caractère "antiferroorientationnel" comme dans le trichlorotriméthylbenzène (Fourme et Renaud, 1972) ou dans ND_4Br (Lévy et Peterson, 1953).

AGITATION THERMIQUE DANS LA PHASE DESORDONNEE

Des mesures de diffraction neutronique effectuées à 200 K (Baudour, Cailleau et Yelon, 1975) sur le paraterphényle deutérié† révèlent qu'à cette température supérieure seulement d'une vingtaine de degrés à la température de transition ($T_c \simeq 178 \text{ K}$) la moyenne quadratique de l'amplitude de libration du cycle central $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = 15,8^\circ$ est presque aussi forte qu'à température

† Effectué sur le diffractomètre quatre cercles D.10, à l'Institut Lauë, Langevin.

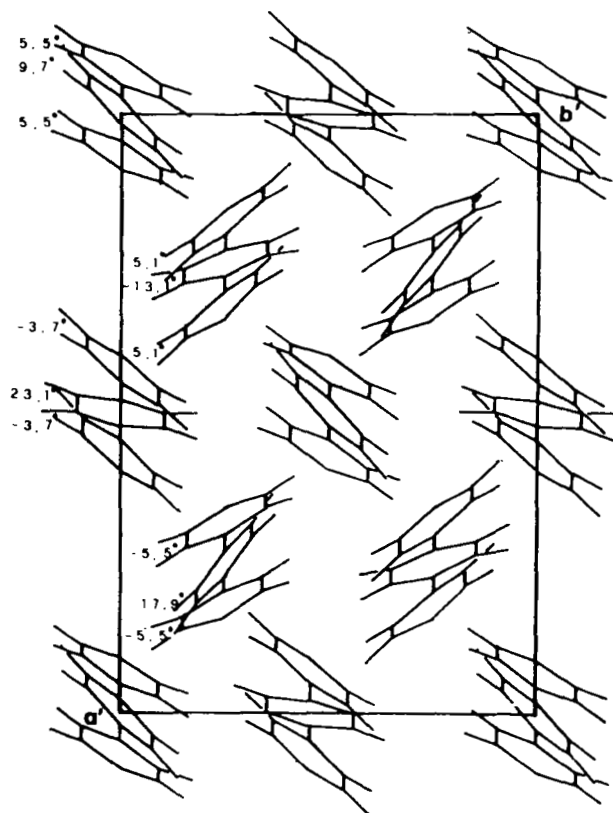


FIGURE 4

ordinaire ($\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = 16,1^\circ$). Il est d'autre part possible d'affiner cette structure en introduisant un puits double de potentiel pour les librations du cycle central, ce qui revient à dédoubler chaque atome non situé sur l'axe de libration en deux pseudo demi atomes. L'affinement délicat en raison des fortes corrélations entre pseudo atomes voisins indique cependant que l'angle de rotation pour passer d'un puits à l'autre est d'environ 26° . Il est intéressant de noter que les deux puits sont beaucoup plus rapprochés que dans le cas du retournement complet d'un dipôle (trichlorotriméthylbenzène) ou d'un tétraèdre (ion ND_4^+ dans ND_4Br).

PHENOMENES CRITIQUES

Le comportement du paramètre d'ordre peut facilement être déterminé par la mesure de l'intensité d'une raie de surstructure en fonction de la

température. Les profils des raies de surstructure ont été obtenus par diffraction neutronique†. Le cryostat à circulation d'hélium permet des variations de 0.1° , mais est régulé à quelques centièmes de degrés. Il est très intéressant de noter que le paraterphényle ne semble pas présenter de discontinuité dans le comportement critique du paramètre d'ordre (Figure 5). Néanmoins, l'existence d'une petite discontinuité à la température de transition ne peut pas être écartée. Il n'a pas été observé non plus un ralentissement du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique. La température critique est $T_c \approx 178$ K et l'exposant critique est faible: $\beta \approx 0,16$.

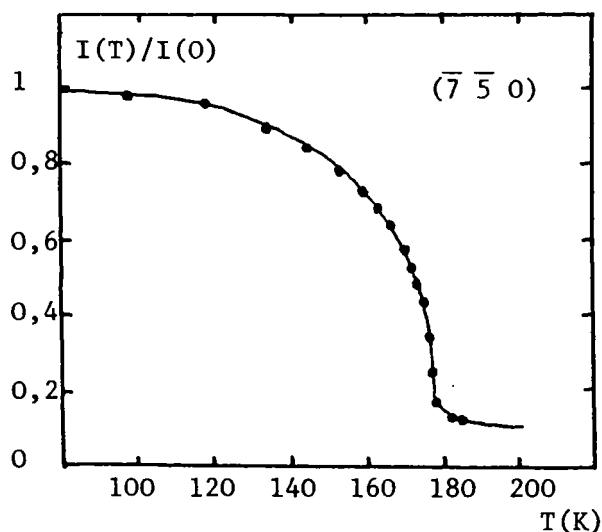


FIGURE 5

Du fait que les transitions structurales dans les cristaux organiques sont généralement discontinues (du premier ordre), les fluctuations critiques n'ont été observées que dans de rares exemples, ainsi dans CD_4 (Hüller et Press, 1972). Des clichés de diffusion des rayons X† révèlent la condensation d'un plan de diffusion en une raie de surstructure. Ceci est confirmé par l'observation d'une diffusion critique quasi élastique des neutrons† présentant un caractère très anisotrope. Au voisinage de la transition ($T - T_c < 2^\circ$), le

† Ces expériences se poursuivent actuellement avec le concours de Mesdames Dénoyer et Lambert, au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

comportement critique devient tridimensionnel: l'anisotropie ne varie plus avec la température.

Une étude de la dynamique critique est en cours.

Références

- J. L. Baudour, *Acta Cryst.*, **B28**, 1649–1656 (1972).
J. L. Baudour, Y. Delugeard, et M. Sanquer, *Acta Cryst.*, **B30**, 691–696 (1974).
J. L. Baudour et G. P. Charbonneau, *Acta Cryst.*, **B30**, 1379–1379 (1974).
J. L. Baudour, H. Cailleau, et W. B. Yelon, *Acta Cryst.*, en préparation (1976).
J. L. Baudour, Y. Delugeard, et H. Cailleau, *Acta Cryst.*, à paraître (1976).
J. Dejace, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **92**, 141–159 (1969).
R. Fourme et M. Renaud, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 222–236 (1972).
A. Huller et W. Press, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 266–269 (1972).
H. A. Lévy et S. W. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1536–1542 (1953).
O. E. Polansky, *Mh. Chem.*, **94**, 22–31 (1963).
H. M. Rietveld, E. N. Maslen, et C. J. B. Clews, *Acta Cryst.*, **B26**, 693–706 (1970).