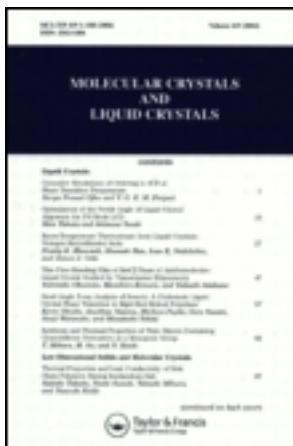


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 06:53
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude d'une Transition de Phase dans les Cristaux de N-Nitrodimethylamine

Madeleine Rey-lafon ^{a b} & Robert Lagnier ^{a b}

^a Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (associé au C.N.R.S.), Université de Bordeaux I, 33405, Talence, France

^b Service Basses Températures, C.E.N.G., Cedex 85, 38, Grenoble-Gare, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Madeleine Rey-lafon & Robert Lagnier (1976): Etude d'une Transition de Phase dans les Cristaux de N-Nitrodimethylamine, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 13-16

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083614>

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.

Etude d'une Transition de Phase dans les Cristaux de *N*-Nitrodiméthylamine[†]

MADELEINE REY-LAFON et ROBERT LAGNIER

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (associé au C.N.R.S.), Université de Bordeaux I,
33405 Talence, France; Service Basses Températures, C.E.N.G., Cedex 85,
38 Grenoble-Gare, France

Les mesures de chaleur spécifique et l'analyse du spectre Raman en fonction de la température indiquent l'existence d'une transition de phase dans le cristal de *N*-nitrodiméthylamine. Les caractéristiques des phénomènes observés, en particulier la présence d'un mode mou dans le spectre de la phase basse température, conduisent à penser que le système est displacif.

I ETUDE CALORIMETRIQUE

La chaleur spécifique de la *N*-nitrodiméthylamine cristallisée a été mesurée de 4 à 298 K à l'aide d'une méthode directe et continue, en régime adiabatique et dynamique.¹ La courbe obtenue présente une nette anomalie à 107 K (Figure 1). L'effet thermique s'étend sur 12 K environ; il est très faible, le maximum de chaleur spécifique d'excès étant de 0,75 cal deg⁻¹ mole⁻¹ et conduisant à une entropie de transition de l'ordre de 0,04 cal deg⁻¹ mole⁻¹. Ce résultat est comparable à ce qui est observé pour la tétrachloro-*p*-benzoquinone.²

II ETUDE SPECTROSCOPIQUE

La *N*-nitrodiméthylamine est un composé organique très polaire. Elle cristallise dans le système monoclinique avec deux molécules par maille. Le groupe d'espace est $P2_1/m(C_{2h}^2)$ et le groupe de site C_s .^{3,4} Les bandes observées au-dessous de 150 cm⁻¹ sont dues aux modes de réseau car les vibrations internes ont été attribuées à des fréquences plus élevées.⁵ Le

† L'essential de ce travail a fait l'objet d'une note: C. R. Acad Sci., 280C, 547 (1975).

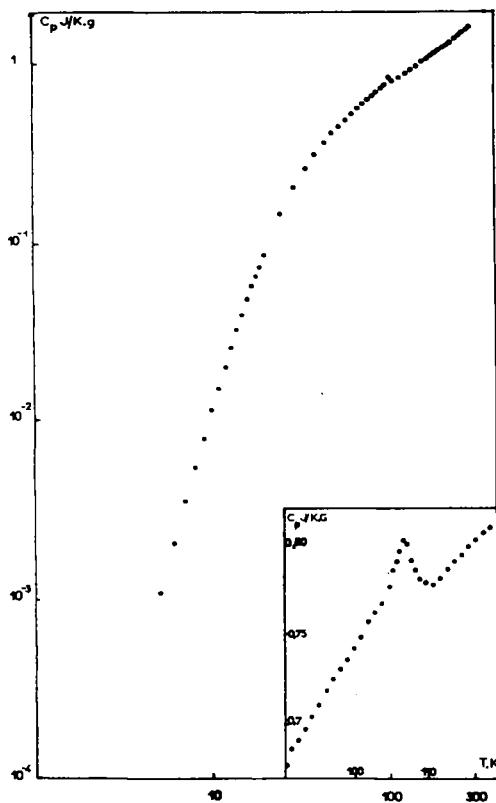


FIGURE 1 Chaleur spécifique en fonction de la température.

pléochroïsme Raman permet de classer les transitions de vecteur d'onde $k = 0$ dans les types de symétrie du groupe facteur (tableau).

D'autre part, bien que les propriétés de symétrie du cristal ne permettent pas de considérer les librations et les translations comme indépendantes, on peut distinguer, en première approximation, les vibrations qui mettent plus particulièrement en jeu l'un ou l'autre de ces mouvements. Si l'on suppose, en effet, que les axes de libration et de translation sont confondus avec les axes d'inertie moléculaires, on prévoit que l'effet de la substitution de l'hydrogène par le deutérium doit être beaucoup plus important pour la rotation autour de l'axe A de plus petit moment d'inertie que pour les autres modes externes. Les résultats expérimentaux permettent alors de situer ce mouvement (Tableau). Il n'est pas possible de s'appuyer sur la mesure des effets isotopiques pour poursuivre l'analyse car ils doivent être de même ordre de grandeur pour les autres rotations et pour les translations.

Toutefois on peut penser que la bande de plus basse fréquence correspond à une rotation, comme pour les autres cristaux constitués de molécules nitrées.^{6, 7} Enfin, l'axe d'inertie perpendiculaire au plan moléculaire étant parallèle à l'axe monoclinique, l'attribution de la rotation et de la translation par rapport à cet axe est immédiate (tableau). Par contre, il n'est pas possible de distinguer les deux autres translations.

TABLEAU

Types de symétrie et nombres d'onde des vibrations de réseau de la *N*-nitrodiméthylamine à 298 K.

<i>A_g</i>		<i>B_g</i>	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Attribution	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Attribution
29,5	R _C	64,5	R _A
~50	T	79	T _C ou R _B
63	T	107	R _B ou T _C

R = rotation; T = translation.

Notons que l'effet de température est très important sur toutes les fréquences externes, en particulier sur la plus basse; ceci indique une forte anharmonicité du potentiel intermoléculaire.

Au-dessous de 100 K, deux nouvelles bandes apparaissent sur le spectre de la poudre, ce qui suggère l'existence d'une structure différente de symétrie plus faible à basse température; leurs fréquences sont 91 et 16 cm^{-1} à 83 K . Cette dernière varie beaucoup avec la température puisqu'elle passe de 25 cm^{-1} à 30 K à 13 cm^{-1} à 90 K , puis se perd dans le pied de l'excitatrice (Figure 2). Ce comportement caractérise un mode mou associé à une modification du réseau cristallin.

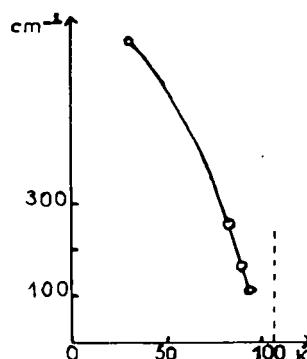


FIGURE 2 Evolution du carré de la fréquence du mode mou en fonction de la température.

III DISCUSSION

L'anomalie de la courbe de la chaleur spécifique en fonction de la température est, selon toute vraisemblance, liée à l'annulation de la fréquence du mode mou, bien que la température à laquelle celle-ci tend vers zéro semble être inférieure à 107 K. Un comportement analogue a été observé pour certains cristaux et paraît lié à des effets d'anharmonicité.⁸

La continuité entre les spectres Raman des deux phases, le faible effet thermique et le fait que le cristal ne soit pas détruit en passant d'une forme à l'autre suggèrent que la distorsion du réseau à la transition est faible.

La structure de la phase basse température (BT) n'est pas connue. D'autre part le mode correspondant au mode mou n'est pas observé dans la phase haute température (HT) sans doute à cause des règles de sélection. Il est donc difficile de préciser le mécanisme de la transition, en particulier de déterminer si le passage au-dessous de la température de transition conduit à une diminution du nombre d'éléments de symétrie de la maille, celle-ci restant inchangée, ou à l'apparition d'une sur-structure.

La présence d'un mode mou indique l'existence d'une forte constante de couplage entre les molécules. Il semble donc que la transition soit de type displacif plutôt que due au passage d'une phase BT ordonnée à une phase HT désordonnée. On peut penser que la forme BT correspond à un ordre dans lequel les molécules n'ont plus de plan de symétrie. Suivant la théorie de Chihara *et al.*⁹ leur orientation moyenne varie progressivement quand la température augmente aux dépens d'un accroissement d'énergie potentielle; celui-ci est compensé par une augmentation de l'entropie due à la variation des fréquences des modes de cristal couplés anharmoniquement au mode mou.

Références

1. R. Lagnier, *Thèse*, Grenoble (1971).
2. H. Chihara et K. Masukane, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5397 (1973).
3. W. Costain et C. G. Cox, *Nature*, **160**, 826 (1947).
4. A. Filhol, travaux non publiés.
5. C. Trinquecoste, M. Rey-Lafon, et M. T. Forel, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 813 (1974).
6. M. Rey-Lafon, R. Cavagnat, C. Trinquecoste, et M. T. Forel, *J. Chim. Phys.*, **68**, 1573 (1971).
7. R. Cavagnat, M. T. Forel, et M. Rey-Lafon, *C.R. Acad. Sci.*, **273B**, 658 (1971).
8. R. A. Cowley, G. J. Coombs, R. S. Katigar, J. F. Ryan, et J. F. Scott, *J. Phys.*, **C4**, L203 (1971).
9. H. Chihara, N. Nakamura, et M. Tachiki, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5387 (1973).