

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

On: 23 February 2013, At: 06:49

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>

### Application de la spectrométrie Raman agrave; l'étude du désordre et des transitions de phase dans des cristaux moléculaires aromatiques

B. Pasquier<sup>a</sup>, D. Bougeard<sup>a</sup>, N. Le Calve<sup>a</sup> & R. Romain<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: B. Pasquier, D. Bougeard, N. Le Calve & R. Romain (1976): Application de la spectrométrie Raman agrave; l'étude du désordre et des transitions de phase dans des cristaux moléculaires aromatiques, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 17-20

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083615>

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.

# Application de la spectrométrie Raman à l'étude du désordre et des transitions de phase dans des cristaux moléculaires aromatiques

B. PASQUIER, D. BOUGEARD, N. LE CALVE et R. ROMAIN

*Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

## I NATURE DU DÉSORDRE DANS DES CRISTAUX DE DÉRIVÉS BENZÉNIQUES $pXC_6H_4Y$

Des études par R.X. ont montré que les parabromochloro (PBC), parachloroiodo (PCI) et parachloronitrobenzènes (PCN) présentent à l'état solide une structure désordonnée le groupe de site étant  $C_i$ .<sup>1-3</sup>

Afin d'essayer de préciser la nature du désordre existant dans ces composés, et plus particulièrement dans le PBC, par rapport au temps d'excitation du phénomène Raman (désordre d'origine statique ou dynamique), nous avons examiné les spectres Raman de basses fréquences de cristaux mixtes de paradichlorobenzène (PDC) et de paradibromobenzène (PDB) et les largeurs de raies de libration moléculaire en fonction de la température.

Les deux composés PDC et PDB syncristallisent en toutes proportions. Pour chacun d'eux on attend six raies Raman dues à des librations et trois bandes infrarouges dues à des translations.

Les spectres Raman des différents mélanges présentent tous six raies qui évoluent en fréquence d'une façon continue du PDB au PDC. Il n'apparaît dans aucun cas de superposition des spectres des produits purs ni de raies pouvant correspondre à des modes actifs en infrarouge. On remarque cependant un élargissement des raies lorsque l'on s'approche du mélange équimoléculaire. Pour ce dernier mélange les fréquences observées sont très proches de celles du PBC (Tableau I). Le cristal de PBC est donc comparable à la solution solide équimoléculaire.

TABLEAU I  
Spectres Raman à 90 K

PDC		PDB		PDB-PDC 1:1		PBC		Attributions	
$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	Type libration	
114	2,8	104,0	2,4	109	3,7	108	2,4	Bg	Ru
107,0	2,8	100,5	3,9	104,5	4,7	104,5	4,1	Ag	
64,0	1,2	46,0	1,2	48	ép	49	ép	Bg	Rv
57,5	1,5	47,0	0,9	53	6,5	54	5,5	Ag	
32,5	1,2	22,5	0,8	26	2,6	25,5	1,6	Ag	Rw
								Bg	

$\nu$ : Fréquence et  $\Delta\nu_{1/2}$  largeur à mi-hauteur, en  $\text{cm}^{-1}$ .

Ru, Rv, Rw Librations autour des axes de petit, moyen et grand moments d'inertie.

Dans les cristaux de PDC et PDB, il est peu probable que les molécules tournent dans leur plan. Ceci est d'ailleurs confirmé dans le cas du PDB par des mesures de largeurs de raies en fonction de la température; on observe en effet pour les modes Rv et Rw une variation linéaire qui semble incompatible avec une réorientation moléculaire.<sup>4-6</sup> On peut donc en déduire que le désordre existant dans le PBC et par analogie dans les PCI et PCN est de nature statique comme celui présent dans le cristal mixte équimoléculaire. Par ailleurs, les amplitudes de libration calculées selon le modèle de Cruickshank<sup>7</sup> sont comparables pour les trois composés PDC, PDB, PBC (Tableau II). Enfin l'élargissement des raies du PBC par rapport au PDB est due à la présence de nouvelles interactions halogène... halogène liées à l'existence du désordre.

TABLEAU II

Amplitudes des mouvements de librations calculées selon<sup>7</sup> à 90 K

	PDC	PDB-H <sub>4</sub>	PDB-D <sub>4</sub>	PBC	PCI
Ru	2°49'	3°	2°55'	2°54'	3°
Rv	1°37'	1°30'	1°30'	1°29'	1°30'
Rw	2°19'	2°10'	2°10'	2°14'	2°20'

## II TRANSITIONS DE PHASE DE LA PYRAZINE

La pyrazine présente trois phases à l'état solide:

Phase I  $T < 28^\circ\text{C}$

Phase II  $28^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$

Phase III  $35^\circ\text{C} < T < 52^\circ\text{C}$

Seule la phase I est connue cristallographiquement.<sup>8</sup> Une attribution des fréquences infrarouges et Raman observées entre 5 et 200  $\text{cm}^{-1}$  pour la phase I et basée sur un calcul de champ de force cristallin est proposé dans le Tableau III.

TABLEAU III  
Fréquences infrarouges et Raman des vibrations  
externes de la pyrazine (phase I)

$H_4$ (298 K)	Types de symétrie	Attributions
109	$B_{3g}$	$R'_x$
103	$A_g$	$R'_x$
92	$B_{1g}$	$75\% R'_x + 25\% R'_y$
72	$B_{1u}$	$86\% T'_x + 14\% T'_y$
70	$B_{2g}$	$87\% R'_y + 13\% R'_x$
51	$B_{2u}$	$86\% T'_y + 14\% T'_x$
44	$B_{2g}$	$13\% R'_y + 87\% R'_x$
43	$B_{1g}$	$75\% R'_y + 25\% R'_x$

$x, y, z$ : axes de grand, moyen et petit moment d'inertie

Si les librations ne sont pas couplées et s'effectuent suivant les axes d'inertie moléculaire, les amplitudes de ces mouvements calculées selon Cruickshank<sup>7</sup> sont de l'ordre de  $5,2^\circ$ ,  $9,35^\circ$ ,  $7,03^\circ$  par rapport aux axes de petit, moyen et grand moment d'inertie; ces valeurs relatives sont en accord avec les résultats cristallographiques.<sup>8</sup>

Les spectres infrarouges et Raman des phases II et III sont très semblables et différents de ceux de la phase I (tableau IV). Les résultats spectroscopiques

TABLEAU IV  
Fréquences infrarouges et Raman des modes  
externes de la pyrazine dans les phases I, II, III

Phase I		Phase II		Phase III	
R	IR	R	IR	R	IR
109		98		97	
103					
92			95		95 (large)
	72		88		
70		77		79	
	51	68		69	
44			58		58
43		48		48	
		39		39	
		23			
		10			

ainsi que ceux obtenus par résonance quadripolaire<sup>9</sup> conduisent à admettre l'existence, dans la phase III, de molécules non équivalentes dont la symétrie de site est au moins égale à Ci. On peut en outre penser que la maille élémentaire de la phase II est double de celle de la phase III.

## Bibliographie

1. A. Klug, *Nature*, **160**, 570 (1947).
2. A. V. Korshunov, E. K. Tustanovskaya, et A. L. Yudin, *Opt. Spektrosk.*, **32**(4), 840 (1972).
3. T. C. W. Mak et J. Trotter, *Acta Cryst.*, **15**, 1078 (1962).
4. L. Laulicht, E. Pellach, et M. Brith, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2857 (1972).
5. L. Colombo et D. Moreau, *C. R. Acad. Sci.*, **265**, 487 (1967).
6. G. Dumas et J. P. Viennot, *C. R. Acad. Sci.*, **270B**, 836 (1970).
7. D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **9**, 1005 (1956).
8. P. J. W. Wheatley, *Acta Cryst.*, **10**, 182 (1957).
9. A. Péneau, M. Gourdji, et L. Guibé, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4295 (1974).