



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Etude par Calorimetrie, Diffraction des Rayons X et Diffusion Raman d'une Transition de Phase dans (C₄H₄P) Mn (CO)₃

O. Poizat^a, C. Sourisseau^a, G. Calvarin^{b a}, K. Chhor^{c a} & C. Pommier^{c a}

^a Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

^b Equipe de recherche associée au CNRS n° 456, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290, Chatenay-Malabry, France

^c Laboratoire de Chimie Physique, C. S. P., Université Paris Nord, 93430, VILLETANEUSE, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: O. Poizat, C. Sourisseau, G. Calvarin, K. Chhor & C. Pommier (1981): Etude par Calorimetrie, Diffraction des Rayons X et Diffusion Raman d'une Transition de Phase dans (C₄H₄P) Mn (CO)₃, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 73:3-4, 159-179

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072332>

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 par Calorimetrie, Diffraction des Rayons X et Diffusion Raman d'une Transition de Phase dans $(C_4H_4P)Mn(CO)_3$

O. POIZAT et C. SOURISSEAU

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

et

G. CALVARIN

Equipe de recherche associée au CNRS n° 456, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290, Chatenay-Malabry, France

et

K. CHHOR et C. POMMIER

Laboratoire de Chimie Physique, C.S.P., Université Paris Nord, 93430, VILLETANEUSE, France

(Received December 3, 1980)

Heat capacity measurements (95–300 K), X-ray diffraction (78–300 K) and low frequency Raman spectroscopy (10–350 K) have evidenced an order-disorder phase transition in phosphacyman-trene, $(C_4H_4P)Mn(CO)_3$. This transition has been characterized by a monoclinic \leftrightarrow triclinic structural change at about 110 K and by a pretransitional phenomenon. The measured transition enthalpy and entropy are $480 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $4.17 \pm 0.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ at 115 K, respectively.

A complete assignment of the observed Raman bands in h_4 and d_4 derivatives is proposed. From the temperature dependence of frequencies, intensities and half-widths of some Raman bands we have discussed the order, the nature and the mechanism of the phase transition: intermolecular interactions appear to be mainly involved in the mechanism and an activation energy roughly equal to $2100 \pm 840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ has been determined.

A partir de mesures des chaleurs spécifiques (95–300 K), de données de diffraction des rayons X (78–300 K) et de l'étude des spectres de diffusion Raman (10–350 K) de basses fréquences

($\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$), une transition de phase de nature ordre-désordre a été mise en évidence dans le phosphacymantrène, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_3$. Cette transition est caractérisée par un changement structural du type monoclinique \leftrightarrow triclinique vers 110 K et par l'existence d'un phénomène prétransitionnel. Les variations d'enthalpie et d'entropie sont respectivement égales à $480 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ et à $4,17 \pm 0,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ à 115 K.

Une attribution complète des bandes Raman observées pour les dérivés h_4 et d_4 est proposée. A partir des variations de fréquence, d'intensité et de demi-largeur de quelques raies Raman, l'ordre, la nature et le mécanisme de cette transition ont été discutés; une énergie d'activation d'environ $2100 \pm 840 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ a été estimée.

I INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris dans le cadre d'une étude générale des mécanismes de transition de phase par calorimétrie, diffraction des rayons X et diffusion Raman. De récents travaux cristallographiques et calorimétriques ont montré que de nombreux composés organométalliques du type complexes "sandwich" ou complexes de métaux tricarbonyles présentent à basse température des transitions de phase de nature ordre-désordre: de tels phénomènes ont été mis en évidence notamment avec le ferrocène, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, le nickelocène, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, le vanadocène, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^{1-4}$ et plusieurs complexes tels que $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_3$ ou $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3$.^{4,5} Toutefois, la dynamique moléculaire de ces composés à l'état solide et les mécanismes transitionnels restent mal connus. Aussi, il nous a paru intéressant de préciser les contributions relatives des forces intramoléculaires (torsions de cycle, déformations internes) et intermoléculaires (librations, translations) à ces mécanismes.

Nous rapportons ici les résultats relatifs au phosphacymantrène, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Figure 1), noté PCy par la suite, qui a récemment fait l'objet d'une analyse vibrationnelle complète.⁶ Le but de ce travail a été d'apporter de nouvelles informations sur la dynamique moléculaire dans ce type de composés, sachant que la présence de l'atome de phosphore induit d'importantes perturbations électroniques au niveau du cycle et de la liaison π métal-cycle.^{6,7} Cet effet peut être un des facteurs susceptibles de modifier les mécanismes transitionnels.

II PARTIE EXPERIMENTALE

Le PCy a été préparé par Mathey *et coll.*⁷ et purifié par sublimation sous vide. Le dérivé deutérié d_4 a été préparé selon la méthode décrite dans la Réf. 6. Les cristaux jaunes obtenus sont sensibles à l'air, la lumière et la chaleur. Ils se conservent en tubes scellés sous vide ou sous argon. Ce complexe a été étudié sous forme de poudre microcristalline.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec un calorimètre MCB (Arion, Grenoble, France) de type fluxmètre. Les courbes d'analyse ther-

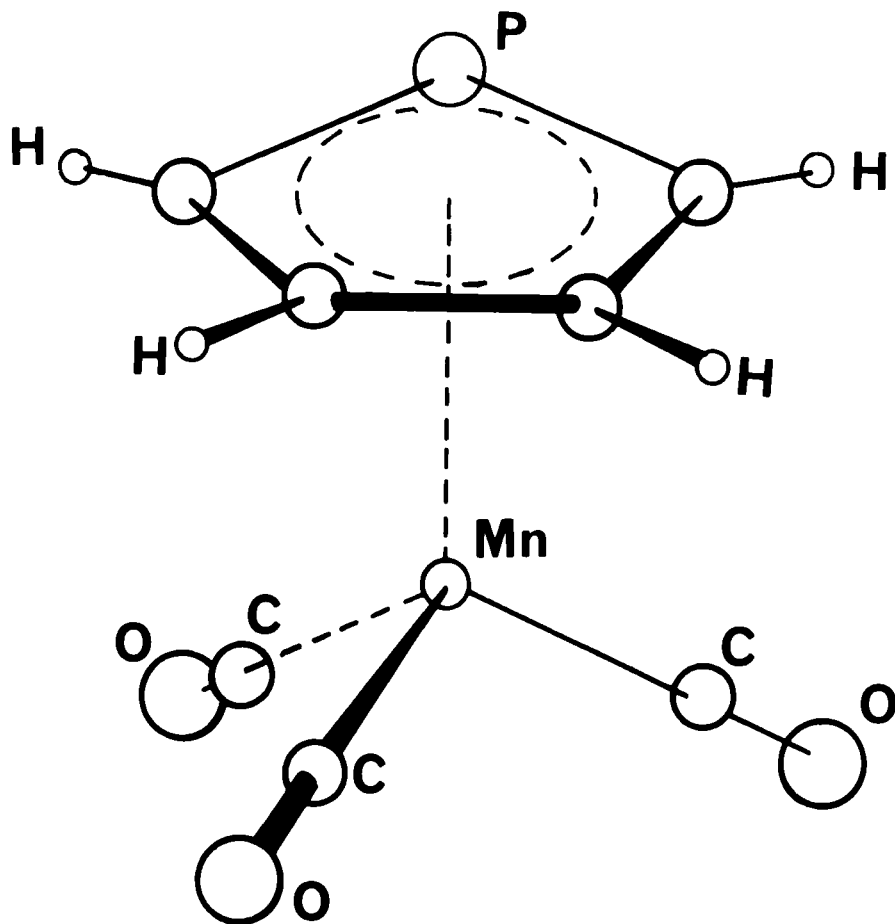


FIGURE 1 Structure moléculaire du phosphacymantrène.

mique différentielle ont été enregistrées en cours de réchauffement à la vitesse $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Le principe d'utilisation de ce calorimètre pour la mesure des chaleurs spécifiques a été décrit par ailleurs.^{8,9} Nous avons complété cet appareil par un dispositif permettant d'effectuer les mesures de façon entièrement automatique (thermanalyse, Grenoble, France). Afin d'augmenter les échanges thermiques à l'intérieur de l'échantillon (200 mg), nous avons ajouté dans la cellule 5 à 10 mg de poudre d'aluminium. La précision des mesures de C_p est de l'ordre de 3%.

La structure cristalline de PCy a été déterminée à 300 K en effectuant des clichés de Weissenberg sur monocristal (obtenu par sublimation très lente), à l'aide d'un goniomètre Enraf Nonius (raie $K\alpha$ du cuivre).

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés entre 78 et 300 K grâce à un diffractomètre prototype de grande précision ($10^{-3}\theta^\circ$) équipé d'un cryostat.¹⁰ Les paramètres cristallins ont été enregistrés à chaque température à l'aide d'une méthode d'affinement par moindres carrés.

Les spectres Raman ont été enregistrés entre 5 et 200 cm^{-1} en utilisant un triple monochromateur Coderg T 800 équipé d'un laser Spectra Physics 164 à Krypton ionisé (raie 6471 Å); la puissance de l'excitation était de l'ordre de 50 à 100 mW; les largeurs de fentes spectrales étaient comprises entre 0,5 et 1 cm^{-1} . Un cryostat à hélium liquide ainsi qu'un bloc chauffant ont été utilisés pour les divers enregistrements sur la gamme de température 10–350 K. La température de l'échantillon a été estimée à l'aide d'un thermocouple et par mesures des rapports d'intensité des raies Stokes et antiStokes.

Les calculs des moments d'inertie principaux ont été effectués à l'aide du programme CART mis au point par Schachtschneider.¹¹

III RESULTATS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

III.1 Etude sur monocristal

La structure cristalline de PCy a été déterminée à 300 K par clichés de Weissenberg sur un monocristal placé dans un tube de Lindeman scellé sous argon. Ce complexe cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace P_{2_1}/a (C_{2h}^5) avec quatre molécules par maille ($Z = 4$, site C_1). Les valeurs des paramètres cristallins sont les suivants: $a = 12,173 \pm 0,004$ Å, $b = 7,170 \pm 0,004$ Å, $c = 11,070 \pm 0,004$ Å, $\beta = 116,90 \pm 0,05^\circ$. Ces valeurs sont extrêmement voisines de celles du cymantène, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$,¹² qui lui est isomorphe. En effet, les spectres de diffraction de ces deux complexes sont très semblables: les empilements moléculaires dans le cristal de cymantène et dans celui de PCy doivent donc être très peu différents.

III.2 Etude sur poudre

L'évolution des paramètres cristallins de PCy en fonction de la température a été suivie à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre polycristalline finement broyée. De nombreux diagrammes ont été enregistrés entre 78 et 300 K. En dessous de 105 K, chaque pic, (h, k, l) d'indice k non nul se dédouble en deux pics (h, k, l) et (h, \bar{k}, l) parfois bien résolus (Figure 2). Ce dédoublement est caractéristique de l'apparition d'une phase triclinique et deux groupes d'espaces sont envisageables, $P_1^- (C_i)$ ou $P_1 (C_1)$.

Les valeurs des paramètres, pour quelques températures caractéristiques, sont reportées dans le Tableau I; les variations des paramètres a , b , c , α , β et γ sont représentées sur la Figure 3. Nous constatons que la transition monoclinique-triclinique entre 105 et 100 K affecte très peu les paramètres

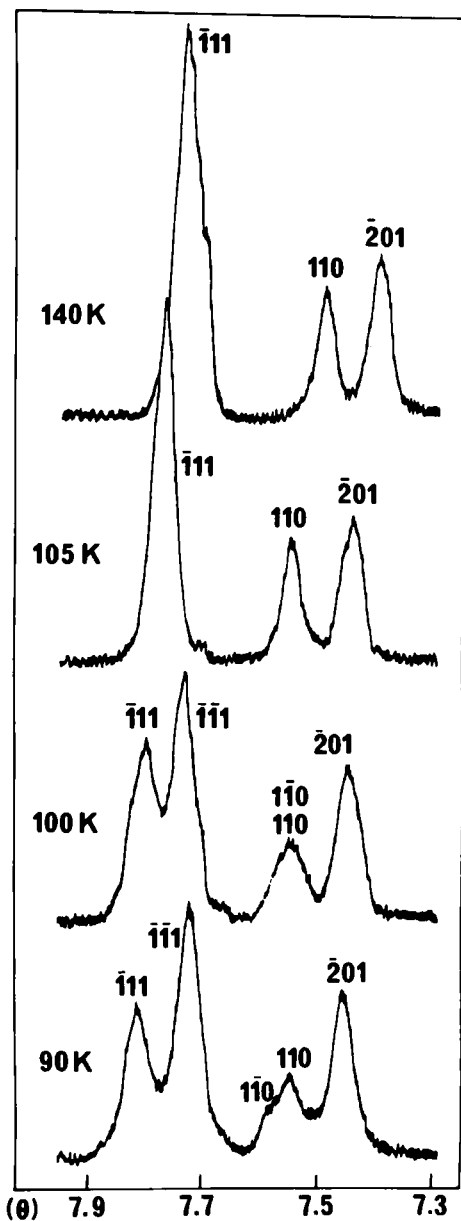


FIGURE 2 Spectres de diffraction des rayons X ($\theta = 7,3^\circ - 7,9^\circ$) de PCy entre 90 et 140 K.

TABLEAU I

Variations des paramètres de la maille cristalline de PCy pour quelques températures

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
270	12,133	7,162	11,037	90	117,34	90	852,23
105	11,955	7,044	10,885	90	117,52	90	813,05
$-T_c$							
100	11,943	7,046	10,881	90,43	117,42	89,49	812,72
78	11,919	7,034	10,869	90,76	117,49	89,24	808,25

cristallins, excepté les angles α et γ : le basculement de l'axe b est de l'ordre de 0,5 degré et doit conduire à de très faibles perturbations dans l'empilement des molécules et dans les distances intermoléculaires. De plus, la variation du volume de la maille est tout à fait régulière entre 105 et 100 K.

IV RESULTATS THERMODYNAMIQUES

IV.1 Mesures calorimétriques

Les courbes d'analyse thermique différentielle du PCy enregistrées entre 90 et 320 K mettent en évidence d'une part un accident thermique entre 111 et 119 K (maximum à 115 K) et d'autre part la fusion du solide à 310 K.

La variation d'enthalpie ΔH_i mesurée lors de la première transition dépend de l'histoire thermique de l'échantillon: si celui-ci est laissé pendant six heures à 90 K avant réchauffement, le ΔH_i mesuré est de $167 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$; cette valeur augmente avec la durée du piégeage à 90 K; un temps de séjour de 20 h est suffisant pour obtenir une valeur constante de la variation d'enthalpie:

$$\Delta H_i = 480 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta S_i (115 \text{ K}) = 4,17 \pm 0,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

La température de fusion du PCy cristallisé, mesurée par ATD, est d'environ 20 K plus faible que celle mentionnée précédemment.¹³ Nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques associées à cette fusion:

$$\Delta H_f = 12500 \pm 250 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta S_f = 40 \pm 0,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

La courbe de chaleur spécifique résultant de plusieurs séries de mesures est représentée sur la Figure 4. Une variation brutale de C_p est observée à 115 K. Entre 130 et 300 K la variation de chaleur spécifique peut être décrite par l'équation:

$$C_p(\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}) = 47,13 \pm 0,556 T - 1,17 \cdot 10^{-8} T^2 + 4,9 \cdot 10^{-11} T_3 \quad (1)$$

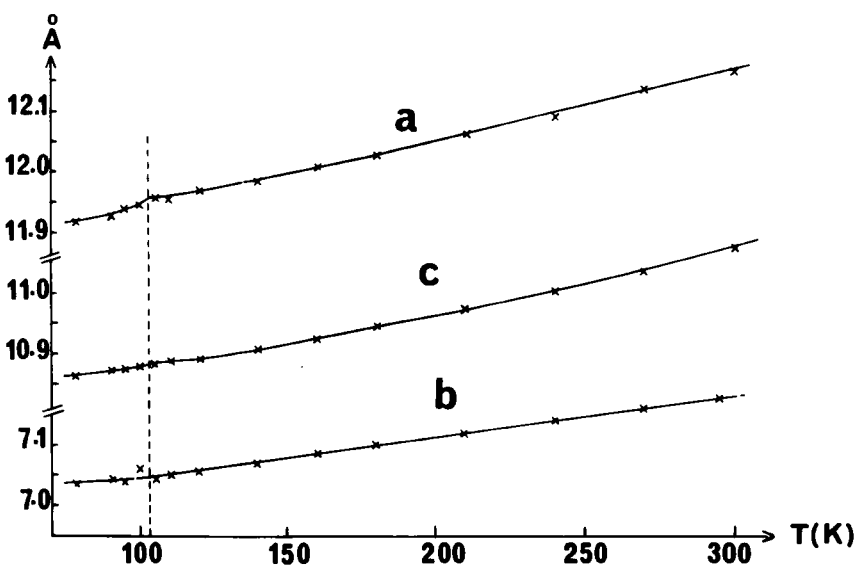
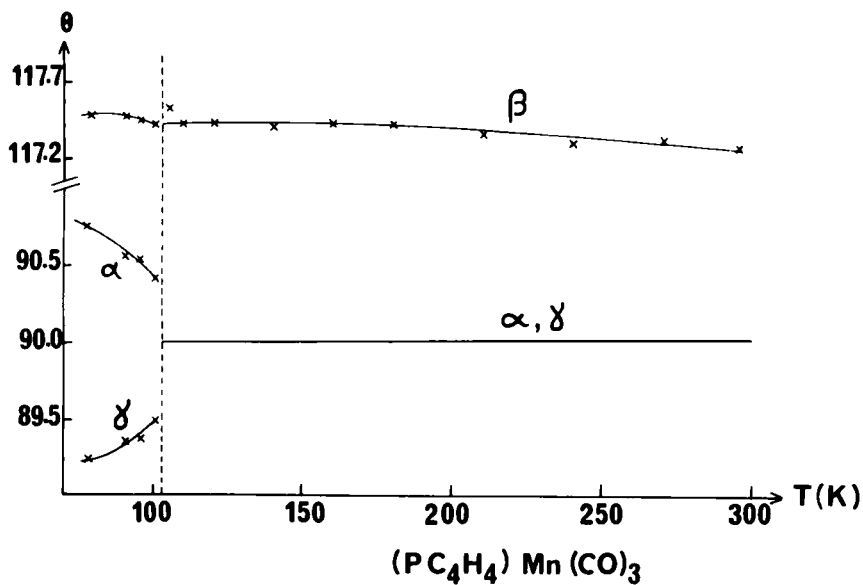


FIGURE 3 Evolution des paramètres a , b , c , α , β et γ de PCy entre 78 et 300 K.

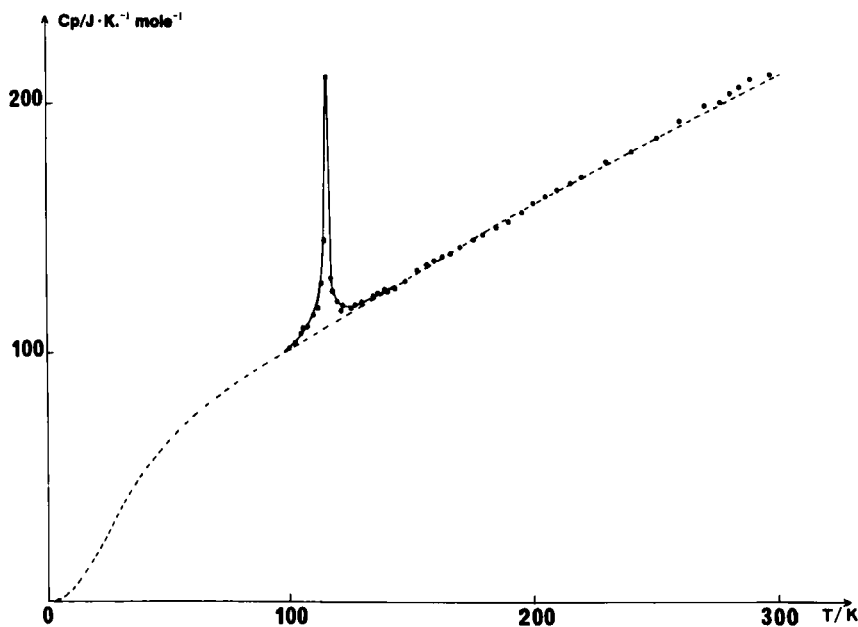


FIGURE 4 Chaleur spécifique du phosphacymantrene.
 —●— C_p expérimental
 - - - C_p calculé à partir des données spectroscopiques.

tableau II rassemble les valeurs expérimentales des fonctions C_p , ΔH et ΔS entre 98 et 298 K.

IV.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

De nombreux auteurs ont proposé des méthodes de calcul de la chaleur spécifique d'un solide moléculaire cristallisé à partir des résultats spectroscopiques.^{14,15} La chaleur spécifique à pression constante C_p est exprimée par la relation suivante:

$$C_p = (C_p - C_v) + C_v^L + C_v^{\text{int}} \quad (2)$$

où C_v^L et C_v^{int} représentent les contributions des phonons acoustiques et optiques à la chaleur spécifique à volume constant C_v . Généralement, $C_p - C_v$ est exprimé par l'expression quasithermodynamique:

$$C_p - C_v = (a C_v^L + b C_v^{\text{int}})^2 T \quad (3)$$

où a et b sont deux paramètres ajustables. Le terme C_v^{int} peut être calculé par sommation des fonctions d'Einstein sur tous les modes internes de vibration de la molécule. Dans le cas présent, nous avons utilisé les fréquences de vibration du PCy récemment publiées.⁶ C_v^L est habituellement représenté par

TABLEAU II

Fonctions thermodynamiques du phosphacymantrène

$T(K)$	C_p^a	ΔH^b	ΔS^c
98	101,6	31,9	167,6
108	112	30,8	157,5
— ΔH de transition—			
118	125	29,3	144,0
128	118,5	28,1	134,3
138	123,5	26,9	125,2
148	129,5	25,6	116,5
158	135	24,3	107,7
168	140,5	23,0	99,5
178	146	21,5	91,0
188	151,5	20,0	82,8
198	157	18,5	74,8
208	162,5	16,9	67,0
218	168,5	15,2	59,5
228	173,5	13,5	51,5
238	179,5	11,7	44,0
248	185	9,94	36,5
258	190,5	8,06	29,0
268	196	6,13	21,5
278	201,5	4,14	14,4
288	207	2,10	7,2
298	213	0	0

^a J K⁻¹ mole⁻¹^b H₂₉₈—H_T en kJ.mole⁻¹^c S₂₉₈—S_T en J K⁻¹ mole⁻¹

une seule fonction de Debye à 6 degrés de liberté avec une fréquence de coupure ν_D estimée à partir des résultats expérimentaux obtenus à des températures inférieures à 20 K, domaine où les contributions des deux autres termes de l'équation (2) sont négligeables.¹⁶ Dans le cas de PCy, n'ayant aucun résultat expérimental en dessous de 95 K, nous avons calculé la valeur de ν_D en nous référant aux résultats calorimétriques obtenus entre 10 et 300 K sur le cymantrène, (C₅H₅)Mn(CO₃)⁴. En effet, la comparaison du comportement de ces deux complexes montre que:

(i) Entre 130 et 300 K, les deux solides sont isomorphes,

(ii) Bien que le CPy présente une transition structurale vers 115 K, la phase basse température a une structure très voisine de celle de la phase monoclinique à haute température.

Dans ces conditions, et selon l'approximation de Debye pour le calcul de la distribution des fréquences, les participations des phonons acoustiques aux valeurs des C_v sont du même ordre de grandeurs dans les deux composés.

Nous avons alors utilisé pour le PCy la valeur de ν_D déterminée pour le cymantrène, soit 72 cm^{-1} (température de Debye: $\theta_D = 140 \text{ K}$). On peut remarquer qu'une erreur de 5 K sur la valeur de θ_D conduit à une erreur de 0,5% sur la valeur calculée de C_V^L à 100 K (soit 0,2% sur C_p). La variation de chaleur spécifique ainsi calculée est représentée sur la Figure 4. Les valeurs des paramètres a et b de l'Équation (3) sont respectivement: $a = 6 \times 10^{-3}$, $b = -6,5 \times 10^{-4} \text{ J}^{-1/2} \times \text{mole}^{1/2}$.

V RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

Un grand nombre de spectres Raman ($5\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$) de PCy (h_4 et d_4) ont été enregistrés à différentes températures entre 10 et 350 K. Les fréquences et les attributions des raies observées sont reportées dans les Tableaux III et IV. Quelques spectres caractéristiques sont reproduits sur la Figure 5. Après avoir dénombré les vibrations attendues dans cette région spectrale, nous proposerons une attribution détaillée des modes internes et des modes de réseau. Enfin, la transition de phase solide-solide sera caractérisée et nous en déduirons quelques conclusions structurales.

V.1 Structures et dénombrements

a. Molécule isolée La molécule PCy isolée appartient au groupe moléculaire C_s . On attend dans la région $5\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ les modes internes de déformation suivants: $3 \delta_{\text{CO-Mn-CO}}$, $\nu_{19} (A')$, $\nu_{26} (A')$ et $\nu_{26} (A'')$ et $3 \delta_{\text{cycle-Mn-CO}}$, $\nu_{27} (A')$, $\nu_{27} (A'')$ et $\nu_{28} (A'')$, le dernier mode représentant la torsion du cycle par rapport au trépied. La notation adoptée est conforme à celle de la Réf. 17.

b. PCy cristallisé à 300 K Le complexe PCy cristallise à température ambiante dans le système monoclinique ($P_{21/a}$, $Z = 4$, site C_1). La corrélation entre groupe moléculaire (C_s), groupe de site (C_1) et groupe facteur (C_{2h}) nous permet d'attendre en Raman 6 translations T' , 6 libérations R' et deux composantes ($A_g + B_g$) pour chaque mode interne (Tableau V).

c. PCy cristallisé à 100 K L'étude cristallographique de PCy a montré que dans la phase basse température (BT), la maille est triclinique, le groupe d'espace pouvant être P_1^- ou P_1 . Cette phase BT a été caractérisée en spectrométrie de vibration en particulier par un accroissement, pour plusieurs modes internes, du nombre de composantes infrarouge et Raman; une quasi-coïncidence des fréquences infrarouge-Raman a été soulignée:⁶ l'hypothèse du groupe facteur C_i apparaît donc peu vraisemblable et nous retenons celle du groupe facteur C_1 (P_1 , $Z \geq 4$). On attend alors en Raman au minimum (pour $Z = 4$) 9 translations T' , 12 libérations R' et 4 composantes pour chaque mode interne. En fait, trois composantes au plus ont été observées même pour les raies Raman les plus fines et les plus intenses telles que celles attribuées aux

TABLEAU III

Fréquences en cm^{-1} et attributions des spectres Raman entre 200 et 5 cm^{-1} du complexe $(\text{PC}_4\text{H}_4)_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ à différentes températures entre 10 et 350 K.
(Les épaulements sont indiqués entre parenthèses)

	10 K	40 K	50 K	60 K	80 K	90 K	100 K	105 K	115 K	125 K	150 K	170 K	200 K	240 K	300 K	320 K	350 K	Attributions
ν_6	155 148 143 140 133,5 127 122 120,5 114,5 109 103,5 89 89 82 76 69 66,5 61 54 51 48 45,5 43,5 40,5 35 33 30,5 26 19	155 148 139,5 133,5 127 121,5 114,5 109 103,5 99 89 81,5 77,3 68	(154) 148 139,5 134 127 121,5 114,5 109,5 103,5 99 88,5 77 66,5 60,5 53,5 51 47,5 44,5 40,5 35 30,5 26	(154) 148,5 139 134 127 121 110 103,5 99 88 77 66,5 60 53,5 51,5 47,5 44 40,5 30,8 26 26 26 26	150 138,5 134 127 119,5 110 104 104 86 75 65 59,5 51,5 50,5 47,5 44 40,5 31 26 26 26 26	149 137 134 127 120 110 104 104 86 75 64 59,5 50,5 47,5 44 40,5 31 25,5 25,5 25,5	147 (136) 134 127 119,5 110 104 (99) 85 74,5 64 59 50 47,5 44 40,5 31 (25)		(145) 134 127 118,5 110 104 84 74 (58) (57) 48,5 48,5 47,5 39 27 27 27 27	(145) 133,5 127 118 110 104 (84) 74 (57) 48,5 48,5 47,5 38 27 27 27 27	(145) 134 127 118 110 104 (84) 74 (56) 48 48 37 37 27 27 27	134 127 118 110 104 (84) 74 (56) 47 47 37 36,5 27 27 27	(133,5) (126,5) 117,5 (110) 103,5 73 (54,5) 47 47 36,5 36,5 27 27 27	(133) (126) 117 (110) 103 73 (52,5) 43 43 32,5 32,5 29 (26,5) (22)	(127) 117 100 (71) 41,5 29	103 0,7	ν_{27} $\nu_{28} + \nu_{19}$ ν_{28} R_{xy} R_z $T_{x,y,z}$	

TABLEAU IV

Fréquences (cm^{-1}) des spectres Raman entre 200 et 5 cm^{-1} du complexe $(\text{PC}_4\text{D}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ à différentes températures et valeurs des rapports isotopiques $\rho = \nu(d_4)/\nu(h_4)$ des raies observées à 10 k.

$\rho(h_4/d_4)$ (à 10 K)	10 K	90 K	105 K	115 K	160 K	200 K	240 K	300 K
1,013	153	148	(145)	(142)				
1,014	146							
1,007	142							
1,014	138	136						
1,011	132	132	132	(131,5)	(131)			
1,000	127	127	126	126	126	125	(125)	(125)
1,008	121	120	119	118	118	118	117	117
1,008	119,5							
1,000	114,5							
1,000	109	111	110	111	110	(111)	(111)	
1,000	103,5	104	103,5	103	103	103	103	102
1,000	99	(99)	(99)					
1,035	86	85	84	(83)	(83)			
1,018	80,5							
1,013	77	73	73	73	73	(72,5)		
1,013	75							
1,015	68							
1,015	65,5	65	62	(57)	(55)			
1,017	60	59	57					
1,019	53							
1,020	50	50	49,5	48	47	46	46	44,5
1,010	47,5	47,5						
1,000	45,5	43,5	43,5	38	36	35,5	35	32
1,000	43,5							
1,000	40							
1,000	35							
1,000	33							
1,007	30,3	30,5	31	27	26,5	(26,5)		
1,000	26							
1,000	19							

modes $\nu_{\text{Mn-cyclé}}$ ⁶; la multiplicité $Z = 4$ est donc probablement conservée au passage de la transition.

V.2 Analyse vibrationnelle

Les spectres Raman (5–200 cm^{-1}) de PCy à l'état solide à 295 K présentent deux groupes de raies situés dans les domaines 10–80 cm^{-1} et 80–160 cm^{-1} . Sur le spectre de ce composé à l'état liquide, le premier groupe est absent et au second correspond une bande large de forte intensité, localisée vers 102 cm^{-1} . Nous attribuons respectivement ces deux groupes de raies aux modes de réseau et aux modes internes.

Les attributions précises de ces vibrations sont basées sur la comparaison des spectres des dérivés h_4 et d_4 et sur les valeurs des rapports isotopiques

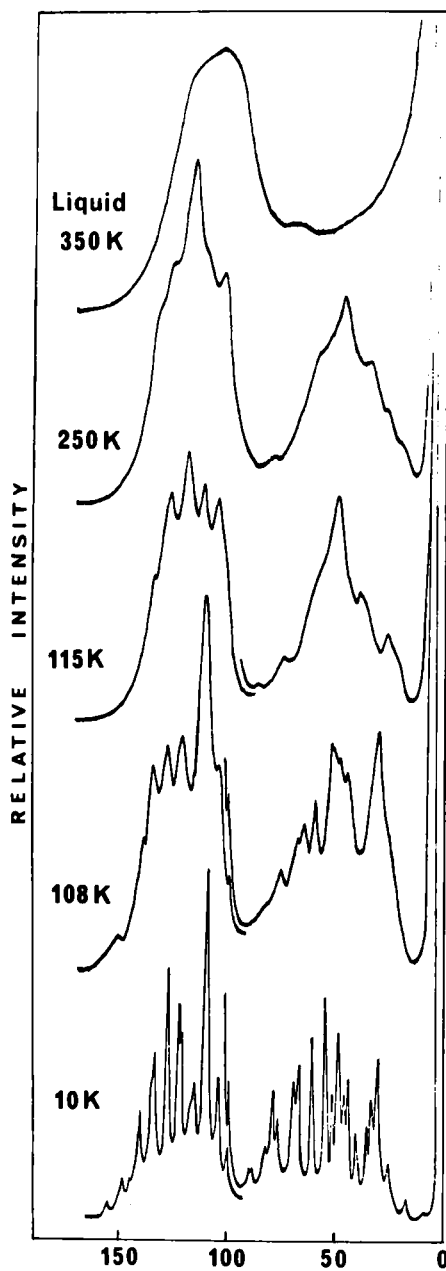


FIGURE 5 Spectres Raman entre 160 et 10 cm^{-1} du complexe PCy à différentes températures entre 10 et 350 K.

TABLEAU V

Dénombrement des modes de basses fréquences, actifs en Raman, de PCy cristallisé à 300 K

	Modes internes				Modes externes	
	$\delta\text{CO-Mn-CO}$ ν_{19}	$\delta\text{CO-Mn-CO}$ ν_{26}	$\delta\text{cycle-Mn-CO}$ ν_{27}	$\delta\text{cycle-Mn-CO}$ ν_{28}	T'	R'
Ag	1	2	2	1	3	3
Bg	1	2	2	1	3	3

expérimentaux. De plus, nous avons utilisé les modifications spectrales dues aux changements d'état physique et aux variations de température; enfin nous avons comparé les résultats obtenus à ceux déjà publiés pour de nombreux complexes tels que $(\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_3^6$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3$, $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$, . . . ^{4,18}. D'une façon générale, en ce qui concerne les modes internes, les fréquences des vibrations $\delta\text{CO-Mn-CO}$ sont attendues peu sensibles aux effets thermiques et de substitution isotopique; par contre celles des vibrations $\delta\text{cycle-Mn-CO}$ doivent être abaissées dans les composés deutériés et sont toujours sensibles aux variations de température.⁴ Parmi les modes de réseau, nous avons situé, en accord avec les résultats obtenus pour des composés similaires,⁴ les libration R' à des fréquences supérieures à celles des modes T' ; en effet, les premières présentent des rapports isotopiques légèrement supérieurs.

En vue de préciser la dynamique moléculaire, il est intéressant de localiser le mode de torsion ν_{28} du cycle par rapport au trépied. Celui-ci est attendu à très basse fréquence et pourrait être fortement couplé avec des modes externes, notamment avec la vibration R'_2 .¹⁹ De plus, ce mode induit de faibles variations de polarisabilité et donne généralement lieu à des raies Raman peu intenses et rarement observées. Toutefois, avec le complexe PCy, les raies de faibles intensités, situées respectivement à 89 et 86 cm^{-1} sur les spectres des dérivés h_4 et d_4 , sont attribuables à ce mode ν_{28} . En effet, le rapport isotopique expérimental ($\rho_{\text{obs.}} = 1,035$) est non seulement voisin du rapport théorique ($\rho_{\text{théor.}} = 1,045$) calculé à partir des moments d'inertie réduits mais encore supérieur à ceux observés pour toutes les autres raies ($\rho_T \approx 1,0$; $\rho_R \approx 1,01\text{--}1,02$).

V.3 Caractérisation de la transition

En diffusion Raman, l'existence d'une transition de phase de nature ordre-désordre est généralement caractérisée par des variations brutales des fréquences, des demi-largeurs et des intensités des raies de basses fréquences.

Les spectres Raman du PCy (Figure 5) présentent entre 300 et 115 K des bandes larges et mal résolues caractérisant l'existence d'un désordre cristallin ou d'une libration de grande amplitude. Vers 110 K, nous notons un brutal

bouleversement du spectre, particulièrement dans la région des modes externes ($10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$): ceci traduit, en accord avec les résultats calorimétriques et cristallographiques, la présence d'une transition de phase solide-solide. Nous avons nettement caractérisé ce changement structural par

(i) une augmentation discontinue des fréquences des raies attribuées aux modes externes (Figure 6),

(ii) une diminution des demi-largeurs et une structuration de ces raies (Figure 7),

(iii) une forte exaltation des intensités, en particulier des bandes à 31 cm^{-1} (T') et 110 cm^{-1} ($\delta_{\text{CO-Mn-CO}}$) (Figure 5).

Il faut souligner que la fréquence et l'intensité de la raie attribuée au mode de torsion ν_{28} ne varient pas notablement: cette vibration n'est certainement pas impliquée de manière prépondérante dans le mécanisme transitionnel.

Cependant, le spectre de la phase BT à 108 K (Figure 5) reste encore mal résolu; le cristal ne doit pas être parfaitement ordonné car les fréquences, les intensités et les demi-largeurs de certaines raies continuent d'évoluer entre 110 et 60 K de façon réversible: la transition de phase est précédée d'un phénomène pré-transitionnel de nature diffusive. Enfin les spectres traduisent l'existence d'une structure totalement ordonnée uniquement en dessous de 60 K.

VI DISCUSSION

Les résultats précédents ont montré sans ambiguïté la présence d'une transition de phase de type ordre-désordre vers 110 K, avec changement de la symétrie du réseau cristallin de PCy. Il est intéressant de confronter les apports des trois techniques mises en oeuvre afin de préciser la nature et le mécanisme de cette transition.

VI.1 Nature de la transition

L'allure de la courbe de chaleur spécifique, l'existence d'une chaleur latente observée en analyse thermique, la nette discontinuité des spectres Raman basses fréquences ainsi que la présence d'un faible effet d'hystérésis (environ $\pm 5\text{ K}$) sont typiques d'une transition du premier ordre. Par contre, la quasi-continuité des paramètres cristallins entre 295 et 78 K (excepté α et γ) et la relation étroite entre les symétries des deux phases sont plutôt caractéristiques d'une transition continue, d'ordre supérieur. Il semble que l'on soit en présence d'une transition d'ordre intermédiaire, très faiblement de premier ordre.

Dans l'hypothèse d'une transition ordre-désordre, l'énergie potentielle du cristal dans la phase *HT*, décrite par une fonction globale résultant de la

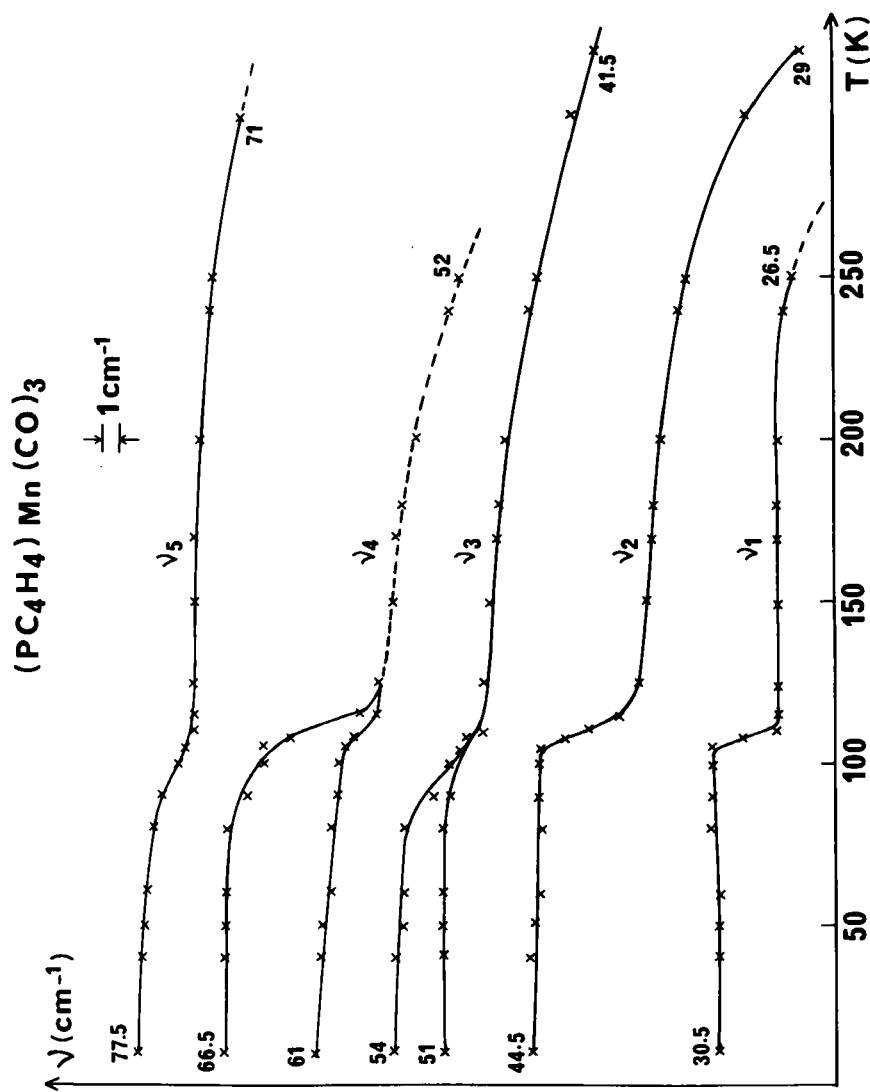


FIGURE 6 Evolution des fréquences de quelques raies Raman de PCy entre 10 et 330 K (La numérotation de ces raies correspond à celle définie dans le tableau III).

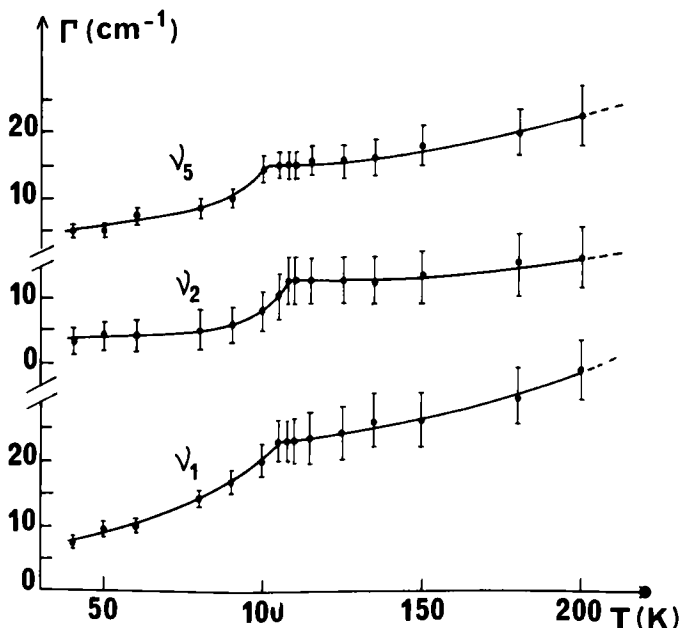


FIGURE 7 Evolution des demi-largeurs Γ de quelques raies Raman de PCy (Indexation du Tableau III).

somme des fonctions associées aux différentes coordonnées, présente plusieurs minima: certaines molécules possèdent une énergie supérieure aux valeurs des barrières de potentiel et passent d'une position d'équilibre à une autre, soit par sauts réorientationnels, soit par des mouvements diffusionnels. En dessous de 110 K, par suite du dépeuplement des niveaux vibrationnels excités situés au voisinage des barrières de potentiel, et/ou de la réduction des amplitudes de vibration, de l'anharmonicité ou encore des fluctuations de potentiel, la diminution du facteur thermique peut entraîner une modification structurale afin de minimiser l'énergie interne du cristal: certaines barrières de potentiel sont alors rendues infranchissables et les mouvements de réorientation le long des coordonnées correspondantes sont bloqués. Les molécules n'ont, de ce fait, la possibilité de se réorienter qu'entre un nombre plus restreint de positions d'équilibre et le temps de résidence au fond de chaque puit augmente. Le cristal est alors partiellement ordonné. Ceci se traduit sur les spectres Raman par la diminution des demi-largeurs et l'exaltation des intensités des raies correspondant aux coordonnées mises en jeu. Toutefois, cette mise en ordre ne s'accompagne pas d'une perturbation notable de la maille. Il semblerait que l'abaissement de symétrie de celle-ci, bien qu'extrêmement faible, induise une perturbation électronique au niveau des interactions intermoléculaires (orientations et recouvrements des orbitales π

des cycles et des groupes carbonyles). Ce phénomène, susceptible de modifier les tenseurs de polarisabilité, pourrait être également responsable de fortes augmentations de fréquences et d'intensités relevées pour quelques modes internes et externes (cf. § V.3).

Par ailleurs, l'évolution des spectres Raman entre 60 et 110 K a montré la présence d'un phénomène prétransitionnel semblable à ceux observés dans d'autres composés moléculaires:^{20,21} le paramètre d'ordre, qui fait un saut discontinu à la transition, commence à évoluer un peu avant celle-ci.

VI.2 Mécanisme transitionnel

Généralement, dans les complexes désordonnés analogues au phosphacymantrène, des sauts réorientationnels des cycles ont à l'origine du désordre.¹⁻⁴ Dans ce cas, la coordonnée interne de torsion τ_z du cycle par rapport au trépied est particulièrement impliquée dans le mécanisme de mise en désordre.

La variation d'entropie associée à une transition ordre-désordre peut être exprimée par la relation de Boltzmann: $\Delta S = R \ln (N_{\text{dés}}/N_{\text{ord}})$, où $N_{\text{dés}}$ et N_{ord} sont respectivement les nombres des configurations moléculaires discernables dans les phases haute température et basse température. La variation d'entropie de la transition observée dans le PCy est:

$$\Delta S = 4,17 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mole}^{-1} = R \ln 1,65$$

En supposant que cette valeur de ΔS est d'origine purement configurationnelle entre une phase *BT* complètement ordonnée et une phase *HT* complètement désordonnée entre au moins 3 configurations discernables, on devrait avoir $S \geq R \ln 3$. La valeur expérimentale observée est plus faible et cette différence peut être expliquée par l'une ou plusieurs des causes suivantes:

a) Les sauts réorientationnels du cycle $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$ se font avec une corrélation importante d'un site à l'autre (la phase *HT* est localement ordonnée).

b) Il existe un désordre résiduel dans la phase *BT*, dû au "gel" de la phase *HT* au cours du refroidissement.

c) Le mécanisme de la transition n'a pas une origine purement orientationnelle du cycle $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$.

L'hypothèse a) est en contradiction avec les résultats vibrationnels: en effet les spectres Raman, très sensibles à l'ordre local, ont montré que la phase *HT* est hautement désordonnée. L'hypothèse b) conduisant à l'existence d'une entropie résiduelle à 0 K n'a pu être vérifiée par calorimétrie (absence de mesures en dessous de 95 K); cependant, elle semble infirmée par les spectres Raman basses fréquences qui présentent des raies très fines en dessous de 60 K. Par contre, les résultats spectroscopiques sont tout à fait en accord avec l'hypothèse c).

En effet, les spectres Raman basses fréquences montrent nettement que de nombreux modes externes sont impliqués dans le mécanisme transitionnel. Par contre, les modes internes, notamment la vibration de torsion ν_{28} du cycle par rapport au trépied, ne semblent pas intervenir de façon prépondérante dans ce mécanisme. Il est possible de vérifier cette hypothèse en comparant la barrière de potentiel à la torsion avec l'énergie d'activation ΔU de la transition; dans le cas d'un processus de self-diffusion, cette énergie ΔU peut être évaluée en paramétrant les courbes de variation des demi-largeurs Γ des phonons associés au mécanisme transitionnel par l'expression:^{22,23}

$$\Gamma = \Gamma_0 + bt + c\tau_0/(1 + \omega^2\tau_c^2)$$

où le temps de corrélation τ_c s'écrit généralement: $\tau_c = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$. Dans le cas où $\omega^2\tau_c^2 \gg 1$, l'expression précédente devient:

$$\Gamma = \Gamma_0 + bt + c'e^{-\Delta U/kT}$$

Le terme $(\Gamma_0 + bt)$ représente l'influence de l'anharmonicité; le second terme caractérise un processus thermiquement activé de nature diffusive.

Les calculs effectués à partir des courbes $\Gamma = f(T)$ relatives aux raies Raman ν_1 , ν_2 et ν_5 (Figure 8) conduisent aux résultats suivants:

$$\Delta U = 2100 \pm 840 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\tau_c(40 \text{ K}) = 3,8 \times 10^{-10} \text{ sec}, \tau_c(200 \text{ K}) = 7,6 \times 10^{-13} \text{ sec}.$$

L'énergie d'activation est très faible et les temps de résidence sont nettement différents entre phases ordonnée et désordonnée.

Par ailleurs, dans l'approximation d'un mouvement harmonique de faible amplitude, la valeur de la barrière de potentiel d'empêchement à la torsion du cycle $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$ par rapport au trépied est donnée par la formule:

$$V_n = \frac{8\pi^2}{n^2} c^2 \nu^2 I_r$$

où n est l'ordre de la barrière, ν la fréquence du mode de torsion et I_r le moment d'inertie réduit du cycle. Du fait de la faible symétrie du cycle $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$, l'ordre n de la barrière à la torsion est certainement peu élevé. Les calculs de V_n pour les valeurs hypothétiques $n = 3$ et $n = 6$ conduisent aux résultats suivants (avec $\nu_{\text{torsion}} = 85 \text{ cm}^{-1}$, $I_r = 112,2 \text{ Uma} \cdot \text{\AA}^2$): $V_3 = 75,7 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ et $V_6 = 18,8 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. Ces valeurs sont très supérieures à celle de l'énergie d'activation. Il semble donc qu'à température ambiante les cycles $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$ sont bloqués dans une position privilégiée; le désordre dans la phase monoclinique résulterait alors non pas d'un désordre orientationnel des cycles au niveau moléculaire, mais plutôt d'un désordre de nature intermoléculaire au niveau des mouvements librationnels ou translationnels.

VII CONCLUSION

L'association des trois techniques mises en oeuvre nous a permis de montrer dans le phosphacymantrène l'existence d'une transition de type ordre-désordre avec changement structural (monoclinique-triclinique) et d'en discuter la nature. Cette transition, bien que n'impliquant que de très faibles modifications géométriques du cristal et de faibles variations d'enthalpie et d'entropie du solide, est caractérisée par un bouleversement important des spectres Raman basses fréquences. La spectrométrie de vibration est dans ce cas une technique très sensible qui permet de préciser la dynamique moléculaire et le mécanisme transitionnel. Toutefois, des expériences de diffusion de neutrons apporteraient des résultats complémentaires à ce travail, en particulier pour confirmer les attributions, notamment celle du mode de torsion du cycle par rapport au trépied, et pour élucider le processus de mise en désordre (réorientation par sauts et/ou réorientation par diffusion rotationnelle).

REMERCIEMENTS

Nous remercions très vivement M. F. Mathey et Mlle A. Breque (Laboratoire SNPE-CNRS Thiais, France) qui nous ont fourni les échantillons de PCy, M. J. Guilhem (Laboratoire de Cristallographie, Gif-sur-Yvette, France) qui a réalisé l'étude cristallographique sur monocristal et M. Y. Siden pour avoir participé au calcul des fonctions thermodynamiques.

References

1. G. Calvarin et J. F. Berar, *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, 380 (1975).
2. C. Azokpota, G. Calvarin et C. Pommier, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 283 (1976).
3. G. Calvarin, J. F. Berar, K. Chhor et C. Pommier, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **59**, 149 (1980).
4. K. Chhor, thèse d'état, Université Paris-Nord, à paraître.
5. G. Calvarin, J. F. Berar, D. Weigel, C. Azokpota et C. Pommier, *J. Solid State Chem.*, **25**, 219 (1978).
6. a. O. Poizat et C. Sourisseau, *J. of Organomet. Chem.*, (sous nyse) (1981).
b. O. Poizat, Thèse 3ème cycle, Lille (1980).
7. F. Mathey, A. Mitschler et R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5748 (1978).
8. P. Barberi, *Rev. Gen. Thermodyn.*, **11**, 124 (1972).
9. C. Azokpota, Thèse d'état, Université Paris-Nord (1976).
10. J. F. Berar, G. Calvarin et D. Weigel, *J. Appl. Cryst.*, **13**, 201 (1980).
11. J. H. Schachtschneider, Tech. Rep. N° 231-64 Shell Development Company, Emeryville, (California) (1966).
12. A. F. Berndt et R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, **16**, 118 (1963).
13. F. Mathey, *Tetrahedron Letters*, **66**, 4155 (1976).
14. R. C. Lord, Y. E. Ahlberg et D. H. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **5**, 649 (1937).
15. C. E. Vanderzee et E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 417 (1970).
16. R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, **9**, 700 (1941).

17. D. J. Parker and M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, 1040 (1970).
18. H. Jobic, J. Tomkinson et R. Renouprez, *Mol. Phys.*, **39**, 989 (1980).
19. K. Chhor, C. Sourisseau et G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* (sous nyse) (1981).
20. C. Brot, *J. Chim. Phys.*, **76**, 771 (1979) et références citées.
21. K. Chhor, C. Pommier, J. F. Berar, G. Calvarin et M. Diot, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* (sous presse).
22. P. R. Andrade et S. P. S. Porto, *Solid State Comm.*, **14**, 547 (1974).
23. P. R. Andrade et S. P. S. Porto, *Solid State Comm.*, **13**, 1249 (1973).