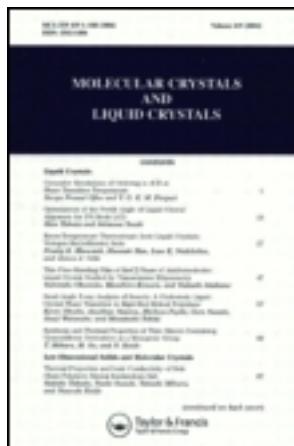


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 02:55
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number:
1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street,
London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

Détermination des structures désordonnée et ordonnée métastable du nickelocéne $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Interprétation de l'évolution structurale comparée à celle du ferrocéne

G. Clech'h^a & G. Calvarin^a

^a Laboratoire de Chimie Physique du Solide,
Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92290, Chatenay
Malabry, France

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: G. Clech'h & G. Calvarin (1981): Détermination des structures désordonnée et ordonnée métastable du nickelocéne $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Interprétation de l'évolution structurale comparée à celle du ferrocéne, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 75:1, 345-354

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108073624>

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.

Détermination des structures désordonnée et ordonnée métastable du nickelocène $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Interprétation de l'évolution structurale comparée à celle du ferrocène.

G. CLEC'H et G. CALVARIN

*Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92290, Chatenay Malabry, France*

Single crystal X-ray diffraction data were collected and interpreted for the disordered phase of nickelocene at 295 K. At room temperature the nickelocene is isostructural with ferrocene: monoclinic, statistic space group $P2_1/a$, $Z = 2$. Using a rigid body refinement and calculations of lattice energy by numerical simulation of disorder (Monte-Carlo method) several models of disorder were studied. At 295 K, the nickelocene and the ferrocene are characterized by the same model of disorder with four possible molecular states, (for the nickelocene the internal angle is $20 \pm 2^\circ$ and for ferrocene $11.5 \pm 1^\circ$), symmetrical two by two, on each crystallographic site and formed with two types of clusters. The molecular packing of metastable ordered phase of nickelocene at 5 K were determined by means of minimization of lattice energy. The results obtained (monoclinic, $Z = 2$, $P2_1/a$, molecular configuration D_{5d}), in agreement with the X-ray structure at 101 K recently investigated by Seiler and Dunitz, show that the evolution of the disordered phase of nickelocene and ferrocene between 295 and 5 K is different. An interpretation of this evolution founded on hypothesis relative to the dynamics of disorder is proposed.

Les données de diffraction X de la phase désordonnée du nickelocène ont été enregistrées à 295 K sur un diffractomètre 4 cercles. La structure cristalline est isomorphe de celle du ferrocène: maille monoclinique, groupe spatial statistique $P2_1/a$, $Z = 2$. Utilisant une méthode d'affinement en blocs moléculaires rigides et des calculs d'énergie réticulaire par simulation numérique du désordre (méthode de Monte-Carlo) plusieurs modèles de désordre ont été étudiés. La structure désordonnée du nickelocène est tout à fait comparable à celle du ferrocène. Elle est caractérisée par l'existence de 4 états moléculaires possibles (ayant un angle interne de $20 \pm 2^\circ$ au lieu de $11.5^\circ \pm 1^\circ$ pour le ferrocène) symétriques deux à deux, sur chaque site cristallographique et formée de 2 types de

† Equipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 456.

clusters. L'empilement moléculaire de la phase ordonnée métastable du nickelocène à 5 K a été déterminé par minimisation de son énergie réticulaire. Les résultats obtenus (monoclinique, $Z = 2$, à 101 K, indiquent que l'évolution des phases désordonnées du nickelocène et $P2_1/a$, configuration moléculaire D_{5d}), en parfait accord avec la structure rayons X déjà connue du ferrocène entre 295 et 5 K sont différentes. Une interprétation de cette évolution différente fondée sur des hypothèses relatives à la dynamique du désordre est proposée.

INTRODUCTION

Les structures cristallines du ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ et du nickelocène $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sont isomorphes (groupe spatial $P2_1/a$, $Z = 2$)¹ et désordonnées à température ambiante.²⁻⁵

Nous avons déjà déterminé pour le ferrocène un modèle cohérent de désordre statique,⁴ à l'aide d'affinements structuraux en molécules rigides et de calculs d'énergie de réseau selon une méthode de Monte-Carlo. Ce désordre est caractérisé par l'existence de 4 états moléculaires possibles, symétriques deux à deux, sur chaque site cristallographique. Les deux états moléculaires indépendants, qui ont une symétrie D_s avec un angle interne de $11,5^\circ \pm 1^\circ$, se diffèrent principalement par leur orientation autour de l'axe moléculaire C_5 , dans le cristal, le décalage angulaire entre les deux états est d'environ 20° .

L'empilement moléculaire du ferrocène apparaît d'autre part organisé en clusters, ayant une dimension de quelques dizaines de mailles et composés de deux états moléculaires seulement, dont la symétrie statistique est $P2_1$.⁴

L'évolution structurale, entre 295 et 5 K, du ferrocène et du nickelocène est très différente. Le ferrocène présente une transition de phase du 1er ordre à 164 K (monoclinique \rightleftharpoons triclinique) consécutive à la mise en ordre de la structure.⁶ La configuration moléculaire dans la phase triclinique basse-température ($Z = 16$) est semblable à celle observée dans la phase désordonnée.^{7,8} Cependant, bien qu'il soit possible d'obtenir une phase basse température quasi parfaitement ordonnée en faisant croître un monocristal directement au-dessous de 164 K,⁷ nous avons montré que cette phase triclinique est en réalité métastable.⁸ La véritable phase ordonnée du ferrocène, que nous avons obtenue dans des conditions particulières de recuit et de taille de cristallites,⁹ est orthorhombique et les molécules ont une symétrie D_{3h} (prismatique).

L'évolution structurale du nickelocène ne présente pas de discontinuité entre 295 et 5 K, la maille reste monoclinique. Cependant cette évolution présente des anomalies (changements de pente sur les courbes de variation des paramètres entre 240 et 170 K, coefficient de dilatation thermique α_b négatif entre 295 et 5 K) caractéristiques d'une transition de phase diffuse de seconde espèce.¹⁰ Dans une récente étude structurale, Seiler et Dunitz⁵ ont montré d'une part que la structure du nickelocène est désordonnée à température ambiante, mais sans en préciser les caractéristiques, et que d'autre part à 101 K, dans la phase ordonnée monoclinique, sa configuration moléculaire est anti-prismatique (D_{5d}).

Dans le but d'interpréter ces évolutions structurales très différentes entre le ferrocène et le nickelocène, isomorphes à température ambiante, nous avons déterminé et approfondi un modèle de désordre cohérent du nickelocène dans la phase haute température, à la fois par des affinements structuraux et des calculs d'énergie de réseau. L'empilement moléculaire dans la phase ordonnée à 5 K a d'autre part été déterminé par minimisation de l'énergie réticulaire.

STRUCTURE DE LA PHASE DESORDONNÉE

1 Données expérimentales

Le monocristal utilisé a été obtenu par sublimation à partir d'un produit commercial. C'est un parallélépipède de dimensions moyennes $0,55 \times 0,20 \times 0,15$ mm.³ Le nickelocène étant sensible à l'oxydation, le monocristal a été placé dans un capillaire en verre de Lindemann dans une atmosphère inerte (N_2) puis coincé mécaniquement par un second capillaire de diamètre inférieur.

774 réflexions ayant une intensité diffractée supérieure à 2σ ont été mesurées sur le diffractomètre 4 cercles "Syntex P2₁" du Laboratoire de Physico-Chimie Structurale de l'Université Paris XII en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Une correction d'absorption leur a été appliquée ($\mu = 25 \text{ cm}^{-1}$). La maille élémentaire est monoclinique et le groupe spatial est $P2_1/a$ avec $Z = 2$ molécules par maille. Les valeurs des paramètres sont les suivantes:

$$a = 10,72 \text{ \AA} (2) \quad b = 7,87 (2) \text{ \AA} \quad c = 5,90 (1) \text{ \AA} \quad \beta = 121,51 (5)^\circ$$

elles sont en bon accord avec celles déterminées par Calvarin et Weigel en diffractométrie très précise des rayons X sur poudre.¹⁰

2 Affinements structuraux

La structure du nickelocène étant désordonnée à température ambiante le groupe spatial déterminé par rayons X ($P2_1/a$) n'est que statistique. Les molécules de nickelocène n'ont donc pas nécessairement la symétrie statistique de leur site (I), cette dernière n'étant imposée qu'à la molécule "moyenne" qui est constituée par la superposition des différents états moléculaires pouvant exister sur ce site.

L'étude de la structure désordonnée du nickelocène nécessite donc de déterminer la molécule "moyenne", c'est à dire le nombre d'états moléculaires et leurs coordonnées, dans l'unité asymétrique. Une telle détermination est quasi impossible si l'on procède par des affinements classiques en atomes indépendants; par contre elle peut être effectuée avec succès à partir d'affinements en bloc rigide à condition que la géométrie soit bien connue. Les distances interatomiques dans la molécule de nickelocène ont été déterminées par diffraction

électronique en phase gazeuse.^{11,12} Nous avons pris les valeurs suivantes:

$$\text{Ni}—\text{C} = 2,18 \text{ \AA} \quad \text{C}—\text{C} = 1,43 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{C}—\text{H} = 1,09 \text{ \AA}$$

Les affinements ont été effectués à l'aide du programme Orion.¹³ Les 6 paramètres moléculaires à déterminer sont d'une part les 3 coordonnées de position x , y et z de l'atome de nickel et d'autre part les 3 angles d'Euler (θ , φ , ψ) reliant le système d'axes cartésien de la maille (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}^*) à celui de la molécule (X , Y , Z). Les coordonnées atomiques internes du nickelocène ont été définies en fixant l'axe moléculaire C_5 parallèle à l'axe Z et en plaçant un atome de carbone dans le plan (X , Z) soit $X = 1,218 \text{ \AA}$, $Y = 0,0$ et $Z = 1,815 \text{ \AA}$.

Le programme de calcul utilisé ne permettant pas l'affinement d'un paramètre interne à la géométrie moléculaire, tel que l'orientation relative $\Delta\psi$ des deux cycles (C_5H_5) du nickelocène, les calculs ont été effectués en fixant cette orientation à priori. Les affinements ont d'autre part été réalisés en matrice pleine avec pondération unité en attribuant un facteur d'agitation thermique isotrope B pour l'atome de nickel et un second pour l'ensemble des atomes de carbone et d'hydrogène.

3 Calculs d'énergie réticulaire pour une phase désordonnée

Les modèles de désordre déterminés à partir de ces affinements structuraux ne peuvent fournir qu'une image statistique parfois incorrecte de ce désordre. La détermination de l'énergie réticulaire de telles structures est alors indispensable pour vérifier, d'une part que les modèles de désordre proposés sont énergétiquement acceptables et pour en préciser les caractéristiques d'autre part.

La cohésion des cristaux moléculaires est assurée essentiellement par des forces de Van der Waals. L'énergie réticulaire de ces cristaux peut être déterminée, avec une bonne approximation, au moyen d'une somme de potentiels atome-atome $V_{ij}(r)$ ne dépendant que de la nature des atomes i et j et de leur distance r . Pour notre part nous avons utilisé les fonctions potentielles semi-empiriques préconisées par Kitaigorodsky.¹⁴

Le calcul de l'énergie réticulaire d'une phase désordonnée n'est pas réalisable directement quand il existe des corrélations entre sites voisins et une méthode de simulation numérique du désordre doit alors être utilisée.¹⁵ Des détails sur cette méthode et sur le programme de calcul utilisé ont déjà été donnés dans notre étude sur la phase désordonnée du ferrocène.⁴

La simulation du désordre, dans le cas du nickelocène, a été effectuée à partir d'un bloc cristallin constitué de 360 mailles ($6a \times 6b \times 10c$) soit de 720 molécules, et muni de conditions aux limites périodiques. Seules les interactions d'une molécule avec ses 12 plus proches voisines ont été calculées, un terme correctif a été ajouté à l'énergie réticulaire ainsi obtenue pour tenir compte des interactions résiduelles.¹⁵ Le programme de calcul utilisé, mis au

point au laboratoire par Berar¹⁵ permet de déterminer non seulement la valeur moyenne de l'énergie réticulaire du cristal mais aussi celles des taux d'occupation des différents états moléculaires et celles des coefficients de corrélation dans différentes directions du cristal.

4 Résultats

Dans une première étape nous avons effectué des affinements à partir de modèles de désordre constitués par un seul état moléculaire, placé au voisinage du centre d'inversion (1), dans l'unité asymétrique. La courbe de variation du facteur résiduel R , en fonction de l'angle interne $\Delta\psi$ de cet état moléculaire, fait apparaître un minimum pour $\Delta\psi = 12,5^\circ$; les facteurs résiduels R et Rw valent respectivement 0,122 et 0,125. Ces valeurs étant relativement élevées, nous avons alors étudié des modèles de désordre avec deux états moléculaires I_1 et I_2 dans l'unité asymétrique. Les affinements ont été effectués pour différentes valeurs des angles internes $\Delta\psi_1$ et $\Delta\psi_2$ des deux états moléculaires et en supposant égal leur taux d'occupation $t_{I_1} = t_{I_2}$.[†] Les résultats obtenus pour 29 couples de valeurs ($\Delta\psi_1$, $\Delta\psi_2$) indiquent que le facteur résiduel est minimum et inférieur à 0,087 dans un large domaine défini par $\Delta\psi_1$ et $\Delta\psi_2 = 20 \pm 6^\circ$. La valeur minimum de $R(0,080)$ est obtenue pour le modèle $\Delta\psi_1 = 14^\circ$ et $\Delta\psi_2 = 24^\circ$. Un tel gain sur le facteur résiduel indique sans ambiguïté que les modèles à deux états moléculaires rendent mieux compte des données structurales. Les calculs d'énergie réticulaire ont alors été effectués sur les 17 modèles de désordre pour lesquels $R < 0,087$. L'ensemble de ces résultats est regroupé dans le Tableau I.

Les diverses solutions étudiées ont des énergies réticulaires peu différentes. La solution n° 15 pour laquelle l'énergie réticulaire est minimum ($E = -73,4$ kJmole⁻¹) n'est toutefois pas acceptable, car la valeur du rapport $T = t_{I_1} + t_{I_1'}/t_{I_2} + t_{I_2'}$ est tout à fait incompatible avec l'hypothèse faite lors des affinements structuraux ($T = 1$). Il n'y a que 5 solutions (n° 4, 6, 7, 9 et 11) pour lesquelles $T < 2$. Mis à part la solution n° 11, qui a de plus une énergie réticulaire moins favorable, les 4 autres solutions ont non seulement des angles internes $\Delta\psi_1$ et $\Delta\psi_2$ très proches, mais aussi des coordonnées $x, y, z, \theta, \varphi, \psi$ tout à fait comparables.

Dans le Tableau II nous donnons les valeurs de ces coordonnées pour la solution n° 7, pour laquelle T est peu différent de 1 et, qui est la seule à avoir des taux pratiquement égaux.[‡] A titre de comparaison, nous donnons les valeurs correspondantes obtenues pour le ferrocène.⁴

[†] Les affinements réalisés en fonction des taux d'occupation ne varient guère tant que l'on a $0,5 < t_{I_1}/t_{I_2} < 2$ et le minimum correspond toujours à $t_{I_1}/t_{I_2} = 1$.

[‡] Cette condition n'est pas une nécessité, car la dissymétrie entre les taux t_{I_1}, t_{I_2} d'une part et $t_{I_1'}, t_{I_2'}$ d'autre part peut provenir de la taille limite du bloc cristallin utilisé.

TABLEAU I

Energie réticulaire E et taux d'occupation t_{I_1} , t_{I_2} , $t_{I'_1}$, $t_{I'_2}$ des états moléculaires I_1 et I_2 et de leurs symétriques I'_1 et I'_2 pour différents modèles ($\Delta\Psi_1$, $\Delta\Psi_2$) obtenus après 30 000 tirages en simulation numérique de désordre.

| N° solution | R | $\Delta\Psi_1$ (°) | $\Delta\Psi_2$ (°) | E (kJmole ⁻¹) | 1 ^{ère} molécule | | 2 ^{ème} molécule | | T |
|-------------|-------|--------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|--------------|-------|
| | | | | | $t_{I_1}\%$ | $t_{I_2}\%$ | $t_{I'_1}\%$ | $t_{I'_2}\%$ | |
| 1 | 0,080 | 14 | 24 | -71,7 | 7,3 | 7,1 | 43,1 | 42,5 | 5,94 |
| 2 | 0,081 | 14 | 22 | -71,5 | 7,5 | 9,4 | 43,8 | 39,5 | 4,93 |
| 3 | 0,081 | 16 | 24 | -71,4 | 8,9 | 9,6 | 43,2 | 38,3 | 4,41 |
| 4 | 0,082 | 18 | 22 | -71,1 | 14,5 | 19,1 | 35,9 | 30,5 | 1,98 |
| 5 | 0,082 | 18 | 24 | -71,1 | 9,7 | 15,0 | 40,1 | 35,5 | 3,06 |
| 6 | 0,082 | 20 | 20 | -71,0 | 31,7 | 13,9 | 19,3 | 35,1 | 1,19 |
| 7 | 0,082 | 22 | 22 | -70,9 | 26,4 | 21,3 | 24,2 | 28,1 | 1,10 |
| 8 | 0,082 | 22 | 24 | -71,1 | 7,0 | 15,3 | 44,0 | 33,7 | 3,48 |
| 9 | 0,082 | 18 | 18 | -71,4 | 48,2 | 0,8 | 7,0 | 44,0 | 1,04 |
| 10 | 0,083 | 24 | 24 | -70,2 | 19,4 | 12,7 | 32,2 | 35,7 | 2,12 |
| 11 | 0,083 | 22 | 26 | -70,2 | 20,2 | 18,9 | 29,5 | 31,4 | 1,56 |
| 12 | 0,083 | 16 | 30 | -71,5 | 7,4 | 7,9 | 43,3 | 41,4 | 5,54 |
| 13 | 0,083 | 14 | 18 | -70,8 | 13,5 | 13,6 | 36,4 | 36,5 | 2,69 |
| 14 | 0,083 | 24 | 26 | -70,2 | 11,3 | 15,9 | 40,2 | 32,6 | 2,68 |
| 15 | 0,084 | 0 | 28 | -73,4 | 1,8 | 1,4 | 49,1 | 47,7 | 30,25 |
| 16 | 0,084 | 20 | 30 | -71,0 | 8,3 | 8,8 | 41,2 | 41,7 | 4,85 |
| 17 | 0,086 | 30 | 30 | -69,3 | 7,2 | 5,9 | 42,3 | 44,6 | 6,63 |

TABLEAU II

Coordonnées de position et d'orientation, facteurs d'agitation thermique isotropes, facteurs résiduels finaux dans un modèle de désordre à 4 états moléculaires pour le nickelocène et le ferrocène⁴.

| | Nickelocène | | Ferrocène | |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | 1 ^{ère} molécule | 2 ^{ème} molécule | 1 ^{ère} molécule | 2 ^{ème} molécule |
| x | 0,0134(15) | 0,0091(12) | 0,0120(10) | 0,0088(15) |
| y | -0,0134(10) | -0,0029(11) | -0,0099(6) | -0,0002(13) |
| z | 0,0037(26) | 0,0428(12) | 0,0055(20) | 0,0471(16) |
| θ (°) | 85,38(28) | 88,03(35) | 85,3(2) | 87,0(4) |
| φ (°) | 136,28(37) | 136,47(32) | 136,1(2) | 138,8(4) |
| ψ (°) | -12,10(60) | 6,88(60) | -2,3(5) | 17,2(9) |
| $\Delta\psi$ (°) | 22 | 22 | 12,5 | 10,5 |
| B (métal) | | 2,72 | | 2,57 |
| B (C + H) | | 2,23 | | 3,57 |
| R | | 0,082 | | 0,060 |
| Rw | | 0,102 | | 0,061 |

L'empilement moléculaire du nickelocène, tel qu'il apparaît après 120 000 tirages en simulation numérique du désordre réalisé à partir de la solution n° 7, est caractérisé comme pour le ferrocène⁴ par l'existence de deux types de domaines constitués par les deux états I_1 et I'_2 d'une part et les deux états I_2 et I'_1 d'autre part. Ces domaines, d'une dimension de quelques dizaines de mailles, se déduisent par un centre d'inversion et sont donc énergétiquement équivalents, leur symétrie statistique est $P2_1$. Les deux états moléculaires se trouvant dans un même domaine sont symétriques par rapport à la configuration D_{5h} , ils se déduisent l'un de l'autre par une rotation, autour de l'axe moléculaire C_5 , de 5° pour l'un des cycles (C_5H_5) et de 33° pour le second. Ces valeurs étaient de 6° et de 29° respectivement pour le ferrocène.⁴ Nous avons par ailleurs calculé la valeur de la barrière de potentiel intermoléculaire, associée à la rotation de $2\pi/5$ de chacun des cycles C_5H_5 , dans un domaine donné. Cette barrière est importante (27 kJmole⁻¹) pour le cycle auquel est associé une rotation de 5° tandis que pour le second cycle, auquel est associé une rotation de 33°, la valeur de la barrière est de l'ordre de grandeur du kT à 300 K (2 kJmole⁻¹). Le désordre dynamique consiste donc essentiellement en la ré-orientation d'un seul des cycles, ce qui est tout à fait équivalent au ferrocène.⁴

ETUDE DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE A 5 K

La maille cristalline du nickelocène est, contrairement à celle du ferrocène, monoclinique de 295 à 5 K et de plus aucune surstructure n'a été mise en évidence.^{5,10} Cependant les anomalies observées sur l'évolution structurale¹⁰ ainsi que sur la chaleur spécifique¹⁶ sont caractéristiques d'une transition de phase diffuse d'ordre supérieur à 1.

En faisant l'hypothèse que l'empilement moléculaire du nickelocène est parfaitement ordonné à 5 K, nous avons minimisé l'énergie réticulaire en fonction des paramètres moléculaires variables: x , y , z , θ , φ , ψ et $\Delta\psi$, à l'aide d'un programme de calcul mis au point au laboratoire par Berar.¹⁵ Les affinements ont été effectués dans les deux groupes spatiaux $P2_1$ et Pa d'une part dans l'hypothèse d'une barrière de potentiel interne (ΔU) nulle et d'autre part en fixant la valeur de cette barrière à la moitié de celle du ferrocène (1,9 kJmole⁻¹). La diffraction électronique en phase gazeuse montre en effet que la barrière de potentiel interne du nickelocène^{11,12} est extrêmement faible et en tout cas inférieure à celle du ferrocène. Les paramètres de la maille monoclinique utilisés à 5 K sont ceux que nous avons déterminés par diffractométrie très précise des rayons X sur poudre:¹⁰

$$a = 10,409 \text{ \AA} \quad b = 8,110 \text{ \AA} \quad c = 5,708 \text{ \AA} \quad \beta = 124,31^\circ$$

Les coordonnées initiales étaient celles d'une molécule intermédiaire entre les états I_1 et I_2 déterminées à 295 K, avec $\Delta\psi = 22^\circ$. Après minimisation de l'énergie réticulaire, les quatre solutions étudiées convergent toutes vers le même empilement moléculaire formé par des molécules antiprismatiques (D_{5d}) dans un réseau de symétrie $P2_1/a$ (cf Tableau III). Nous avons alors minimisé l'énergie réticulaire d'un tel empilement en fonction des seuls paramètres angulaires θ, φ, ψ , les coordonnées atomiques du nickelocène ainsi obtenues sont données dans le Tableau IV. La distance intermoléculaire la plus courte H...H dans cette structure vaut 2,36 Å, ce qui est tout à fait satisfaisant compte-tenu de l'hypothèse initiale relative à l'ordre parfait de cette structure.

TABLEAU III

Coordonnées moléculaires $x, y, z, \theta, \varphi, \psi$ et $\Delta\psi$ du nickelocène à 5 K, obtenues par minimisation de l'énergie réticulaire E , dans les groupes spatiaux $P2_1$, Pa et $P2_1/a$.

| Modèle | x | y | z | θ | φ | ψ | $\Delta\psi$ | ΔU kJmole $^{-1}$ | E kJmole $^{-1}$ |
|----------|--------|--------|--------|----------|-----------|--------|--------------|------------------------------|-----------------------|
| $P2_1$ | 0,0017 | 0 | 0,0069 | 83,3 | 133,5 | -76,9 | 33,6 | 0 | -77,2 |
| | 0,0009 | 0 | 0,0047 | 84,0 | 134,1 | -78,6 | 34,3 | +1,9 | -75,6 |
| Pa | 0 | 0,2500 | 0 | 84,3 | 135,1 | -81,6 | -36,0 | 0 | -77,5 |
| | 0 | 0,2502 | 0 | 85,0 | 135,1 | -81,9 | -35,8 | +1,9 | -75,6 |
| $P2_1/a$ | 0 | 0 | 0 | 84,3 | 134,3 | -79,9 | 36 | 0 | -77,6 |

TABLEAU IV

Coordonnées atomiques du nickelocène à 5 K.

| Nature de l'atome | x ($\times 10^4$) | y ($\times 10^4$) | z ($\times 10^4$) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ni | 0 | 0 | 0 |
| C1 | 515 | 1476 | -2148 |
| C2 | 452 | 2633 | 27 |
| C3 | 1642 | 1932 | 2689 |
| C4 | 2440 | 711 | 2160 |
| C5 | 1744 | 658 | -830 |
| H1 | -241 | 2106 | -4413 |
| H2 | -360 | 3598 | -289 |
| H3 | 1895 | 2268 | 4759 |
| H4 | 3409 | -46 | 3754 |
| H5 | 2089 | -146 | -1914 |

Il est tout à fait remarquable de constater que cet empilement moléculaire du nickelocène à 5 K, déterminé par minimisation de son énergie réticulaire, est en parfait accord avec la structure déterminée par Seiler et Dunitz⁵ par diffraction des rayons X sur monocristal à 101 K.

CONCLUSION

Les structures désordonnées du nickelocène et du ferrocène à température ambiante sont tout à fait comparables. Elles sont caractérisées par l'existence possible sur chaque site cristallographique de 4 états moléculaires, symétriques deux à deux; les deux états indépendants se différencient essentiellement par leur orientation autour de l'axe C₅, dans le cristal: le décalage sur l'angle ψ est d'environ 20° (cf Tableau II).

La seule différence entre les deux composés est la valeur plus élevée de l'angle interne $\Delta\psi$ des états moléculaires pour le nickelocène: 22° au lieu de 11°5 ± 1. Or, cette valeur résulte d'un équilibre entre le potentiel interne de la molécule et celui du champ cristallin et nous avons déjà montré, dans le cas du ferrocène,⁴ que ce dernier favorise l'empilement de molécules antiprismatiques D_{sd} ($\Delta\psi = 36^\circ$). La valeur de l'angle interne (22°) obtenue pour le nickelocène confirme donc les résultats obtenus par diffraction électronique en phase gazeuse,^{11,12} à savoir que la barrière de potentiel interne du nickelocène est encore plus faible que celle du ferrocène (3,8 kJmole⁻¹) mais probablement pas nulle.

Les structures désordonnées du nickelocène et du ferrocène, telles qu'elles apparaissent par simulation numérique du désordre selon une méthode de Monte-Carlo, sont d'autre part toutes deux constituées par deux types de clusters (I₁, I'₂) ou (I₂, I'₁), de quelques dizaines de maille en volume et de symétrie statistique P2₁. Le désordre dans ces clusters, c'est-à-dire le passage I₁ ↔ I'₂ ou celui de I₂ ↔ I'₁, est créé essentiellement par la réorientation d'environ 30° autour de l'axe C₅ de l'un des cycles (C₅H₅).

Bien que les énergies réticulaires des phases basse-température du nickelocène et du ferrocène soient tout à fait comparables, -77,6 et 75,6 kJmole⁻¹ respectivement, compte-tenu d'une énergie interne $\Delta U = +0.7 \text{ kJmole}^{-1}$ pour le ferrocène, leurs empilements moléculaires sont très différents. Celui du nickelocène est caractérisé par des molécules antiprismatiques (D_{sd}) dans une maille simple monoclinique de symétrie P2₁/a, alors que celui du ferrocène, dans la phase métastable, consiste en molécules de symétrie D₅ ($\Delta\psi = 10^\circ$) dans une maille triclinique octuple de symétrie à faces centrées.^{5,8} Il est fort probable que cette phase basse-température du nickelocène soit comme celle du ferrocène métastable gelée. Cependant, contrairement à ce dernier, nous n'avons pas pu mettre en évidence expérimentalement la véritable phase stable orthorhombique, ce qui est certainement du à l'absence de transition de phase

du 1er ordre monoclinique \longrightarrow triclinique qui permet, par les contraintes engendrées, la germination de la phase orthorhombique du ferrocène.⁹

Les structures désordonnées du nickelocène et du ferrocène sont caractérisées par un désordre statique tout à fait comparable. L'origine de leur évolution structurale très différente entre 295 et 5 K doit alors être probablement associée à un mécanisme de désordre dynamique différent. Cette hypothèse a déjà été émise à la suite d'études vibrationnelles I.R. et Raman récentes.¹⁷ Dans la phase triclinique métastable du ferrocène les molécules ont même configuration que dans la phase désordonnée et forment avec leurs symétriques un réseau ordonné; par contre, la configuration moléculaire du nickelocène évolue de $\Delta\psi = 22^\circ$ à $\Delta\psi = 36^\circ$ entre les phases désordonnée et ordonnée métastable. Tout se passe donc comme si lors de l'abaissement de la température les clusters dans le ferrocène se "diluent" les uns dans les autres alors qu'ils conservent leur "individualité" dans le nickelocène tout en évoluant vers une structure ordonnée monodomaine par modification de la configuration des molécules. La dynamique du désordre aux parois entre clusters doit être déterminante pour différencier ces deux processus.

Ainsi la variation anormale des paramètres cristallins et l'existence d'un large pic de chaleur spécifique entre 240 et 170 K pour le nickelocène est la conséquence de l'évolution diffuse d'une phase désordonnée vers une phase ordonnée gelée et métastable par modification de la configuration moléculaire. Dans ce cas, il ne s'agit donc pas d'une véritable transition de phase.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier D. André pour l'aide apportée lors de l'enregistrement des données et J. F. Bérar pour ses conseils lors de l'utilisation des programmes de calculs d'énergie réticulaire.

References

1. W. Pfab et E. O. Fisher, *Z. anorg. allgem. chem.*, **274**, 316-322 (1953).
2. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B35**, 1068-1074 (1979).
3. F. Takusagawa et T. F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B35**, 1074-1081 (1979).
4. G. Calvarin, J. F. Bérar et G. Clec'h (à paraître).
5. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B36**, 2255-2260 (1980).
6. G. Calvarin et J. F. Bérar, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 380 (1975).
7. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B35**, 2020-2032 (1979).
8. G. Calvarin, G. Clec'h, J. F. Bérar et D. André, (à paraître).
9. J. F. Bérar, G. Calvarin, D. Weigel, K. Chhoret C. Pommier, *J. Chem. Phys.*, **73**, 438 (1980).
10. G. Calvarin et D. Weigel, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 212-215 (1976).
11. I. A. Ronova, D. A. Bochvar, A. L. Chistjakov, Yu T. Struchkov et N. V. Alekseev, *J. Organometal. Chem.*, **18**, 337-344 (1969).
12. L. Hedberg et K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1228-1234 (1970).
13. D. André, R. Fourme et M. Renaud, *Acta Cryst.*, **A28**, 458-463 (1972).
14. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular crystals and molecules*, (Academic Press, New York, 1973).
15. J. F. Bérar, Thèse, Université Paris VI, France (1980).
16. C. Azokpota, G. Calvarin et C. Pommier, *J. Chem. Thermodyn.*, **8**, 283-287 (1976).
17. K. Chhor et G. Lucaleau, Communication personnelle.