

- FILHOL, A., BRAVIC, G., REY-LAFON, M. & THOMAS, M. (1980). *Acta Cryst.* B36, 575–586.
- FILHOL, A., REYNAL, J. M., SAVARIAULT, J. M., SIMMS, P. & THOMAS, M. (1980). *J. Appl. Cryst.* 13, 343–345.
- HANSON, D. M. (1975). *J. Chem. Phys.* 63, 5046–5047.
- KRUMHANS, J. A. & SCHRIEFFER, J. R. (1975). *Phys. Rev. B*, 11, 3535–3545.
- RICHARDSON, C. B. (1963). *J. Chem. Phys.* 38, 510–515.
- SCHNEIDER, T. & STOLL, E. (1976). *Phys. Rev. B*, 13, 1216–1237.
- TERAUCHI, H., SAKAI, T. & CHIHARA, H. (1975). *J. Chem. Phys.* 62, 3832–3833.
- WEPEREN, K. J. VAN & VISSER, G. J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 338–342.

Acta Cryst. (1981). B37, 1557–1560

Structure de la Phase Ferroélectrique–Ferroélastique du Tanane (Diffraction Neutronique). Evaluation d'Energies de Réseau

PAR ANNIE CAPIOMONT,† JANINE LAJZÉROWICZ* ET JEAN-FRANÇOIS LEGRAND

*Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS),
Boîte Postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France*

ET CLAUDE ZEYEN

Institut Laue–Langevin, Boîte Postale n° 156, 38042 Grenoble CEDEX, FRANCE

(Reçu le 20 juin 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract

The structure of the ferroelectric–ferroelastic phase of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl ($C_9H_{18}NO$, 'tanane') was refined from neutron diffraction data [$a = 22.64$ (2), $b = 21.71$ (2), $c = 8.030$ (6) Å, $Fdd2$, $Z = 16$, 1022 observed reflections, 262 parameters, $R_w = 0.06$]. The crystal was kept as a single domain by a uniaxial constraint. Little structural change was observed with respect to the tetragonal disordered high-temperature phase. Results of empirical calculations of electrostatic and van der Waals intermolecular energies for the three forms of tanane are in agreement with their domains of stability.

Introduction

Le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine-oxyl-1 ou 'tanane' est un radical libre de type nitroxyde. Trois phases cristallines ont été répertoriées (Bordeaux, Capiomont, Lajzėrowicz, Jouve & Thomas, 1974): une phase haute température quadratique de structure connue (Capiomont & Lajzėrowicz, 1974) [groupe d'espace $I4_2d$, $Z = 8$, $a = b = 15,80$ (1), $c = 8,130$ (6) Å à 293 K], une phase orthorhombique [$Fdd2$, $Z = 16$, $a = 22,64$ (2), $b = 21,71$ (2), $c = 8,030$ (6) Å à 273 K] et une phase basse température monoclinique de structure égale-

ment connue (Bordeaux, Lajzėrowicz, Brière, Lemaire & Rassat, 1973) [Cm , $Z = 2$, $a = 6,618$ (6), $b = 14,36$ (1), $c = 5,879$ (5) Å, $\beta = 119,07$ (9)° à 291 K].

Le domaine d'existence de la phase quadratique est bien défini et s'étend de la température de fusion t.f. = 311 K à la température $T_c = 286,5$ K de la transition réversible quadratique–orthorhombique. La phase orthorhombique ne peut être obtenue que par refroidissement de la phase quadratique. La transformation orthorhombique–monoclinique se produit dans des conditions variables et s'accompagne de la réduction en poudre des monocristaux; de plus cette transformation est irréversible puisque la phase monoclinique chauffée se transforme directement en quadratique. La phase orthorhombique doit donc être considérée comme métastable par rapport à la phase monoclinique.

La transition orthorhombique–quadratique qui s'accompagne d'une mise en mouvement de la molécule est du type ordre–désordre, ferroélastique–paraélastique, ferroélectrique–paraélectrique (Bordeaux, Bornarel, Capiomont, Lajzėrowicz, Lajzėrowicz & Legrand, 1973). De nombreuses études étant en cours sur cette transition et la structure de la phase quadratique désordonnée n'étant qu'approchée, la connaissance de la structure de la phase orthorhombique s'avérait intéressante; nous avons fait sa détermination.

Une fois les structures des trois phases du tanane connus, nous avons entrepris des calculs d'énergie de réseau–énergie de van der Waals et énergie électrostatique (Kitaigorodskii, 1973) – pour essayer, entre

† Décédée.

* A qui toute correspondance doit être adressée.

autres, de retrouver les stabilités relatives des différentes phases (une étude semblable a été faite sur l'adamantane: Mirsky, 1976).

Structure de la phase orthorhombique

Choix et préparation de l'échantillon

En refroidissant un cristal quadratique, on obtient automatiquement un cristal mâclé orthorhombique. Pour obtenir un cristal monodomaine la transition étant ferroélastique, nous avons choisi d'appliquer une contrainte uniaxiale le long d'un axe $\mathbf{a}_0 \pm \mathbf{b}_0$ (Fig. 1). Cela nous a conduit à utiliser la diffraction neutronique pour l'étude cristallographique.

Le cristal utilisé est taillé approximativement en forme de cube afin de simplifier la correction d'absorption; ses dimensions sont $3,25 \times 2,80 \times 2,95$ mm. Il est placé dans une cellule cylindrique en aluminium dont le schéma est donné par la Fig. 2. La contrainte appliquée sur les faces parallèles et polies d'indices $(110)_0$ est de 2×10^5 Pa.

Collection des données

Les intensités diffractées ont été mesurées sur le diffractomètre quatre cercles D10 situé sur un guide de neutrons thermiques du réacteur à haut flux de l'Institut

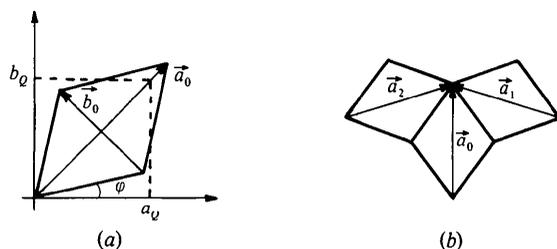


Fig. 1. (a) Relation entre les mailles quadratique et orthorhombique. (b) Orientation respective des mâcles existant dans le cristal utilisé. La contrainte uniaxiale est appliquée selon \mathbf{b}_0 .

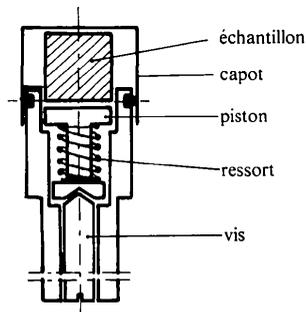


Fig. 2. Schéma de la cellule étanche utilisée pour maintenir le cristal sous pression uniaxiale.

Laue-Langevin. La longueur d'onde utilisée était de $1,4397 \text{ \AA}$.

Nous avons choisi d'opérer à une température de 273 K (à une température plus basse la transition vers la phase monoclinique entraînant la destruction du cristal risquait plus facilement de se produire). Le cristal contraint est monté dans un cryostat refroidi par circulation d'hélium. Quelques réflexions ont été recherchées et suivies pendant la descente en température. Le cristal s'est avéré pratiquement monodomaine; seules deux familles de mâcles (appelées 1 et 2 sur la Fig. 1) sont apparues avec une importance relative ne dépassant pas 2 et 1,2% du volume total du cristal.

1022 réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées [θ - 2θ scan, $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$]. Une correction d'absorption a été appliquée en utilisant la méthode d'intégration numérique gaussienne avec un coefficient d'absorption linéaire mesuré expérimentalement $\mu = 0,348 \text{ mm}^{-1}$.

Affinement de la structure

L'affinement a été fait à partir des paramètres structuraux de la phase quadratique. Dans un premier temps, nous avons procédé à un affinement par bloc moléculaire (André, Fourme & Renaud, 1971, programme *ORION*) en n'utilisant évidemment qu'une des deux orientations moléculaires de la phase quadratique. L'affinement a été poursuivi en atomes indépendants; sont variables les paramètres de position des 29 atomes [la coordonnée z du milieu de C(2)-C(6), centre de gravité approximatif de la molécule, est maintenue constante], les paramètres de température anisotropes, le facteur d'échelle et le facteur d'extinction isotrope; soit au total 262 variables pour 1022 données. Une pondération unité a été gardée pour toutes les intensités. Finalement: $R_w = [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2} = 0,06$ et g (facteur d'extinction isotrope) = $0,10 \times 10^{-4}$. Les coordonnées atomiques sont données au Tableau 1.*

Description de la structure

Angles et distances interatomiques sont reportés sur la Fig. 3; les angles dièdres et de conformation sur la Fig. 4. Les différents angles C-C-H et H-C-H non mentionnés sur les figures ont des valeurs comprises entre 104 et 112° , sauf pour les groupements méthyles C(8) et C(10) où certains atteignent 117° .

Le modèle moléculaire obtenu n'est pas très satisfaisant; les écarts standards sur les paramètres sont

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35897: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$), densités des électrons de valence, et facteurs de température équivalents (\AA^2)

$$B_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$$

	x	y	z	ρ	B_{eq}
N	3815 (1)	-1271 (1)	-1769 (6)	5,019	4,2
O	3393 (3)	-892 (3)	-1582 (12)	6,258	6,1
C(2)	3720 (2)	-1783 (2)	-2995 (5)	3,860	4,6
C(3)	4313 (4)	-2054 (4)	-3474 (13)	3,990	7,2
C(4)	4697 (3)	-2216 (3)	-1969 (12)	3,947	6,5
C(5)	4831 (3)	-1594 (4)	-1098 (14)		6,7
C(6)	4279 (2)	-1277 (2)	-467		4,2
C(7)	3412 (5)	-1516 (5)	-4506 (15)	3,994	8,2
C(8)	3306 (4)	-2265 (4)	-2182 (15)	4,0115	7,2
C(9)	4424 (5)	-603 (4)	-25 (16)		7,7
C(10)	4031 (3)	-1624 (4)	1039 (11)		6,2
H(31)	4539 (7)	-1763 (9)	-4234 (23)	1,003	9,0
H(32)	4205 (7)	-2486 (7)	-4133 (19)	1,009	8,8
H(41)	4526 (8)	-2526 (7)	-1176 (25)	1,023	8,6
H(42)	5094 (8)	-2351 (9)	-2418 (25)	1,021	11,0
H(51)	5108 (6)	-1675 (6)	-32 (22)		8,0
H(52)	5036 (6)	-1306 (7)	-1904 (20)		7,7
H(71)	3658 (9)	-1157 (7)	-5065 (17)	1,021	8,2
H(72)	2992 (7)	-1345 (7)	-4193 (23)	0,085	9,4
H(73)	3390 (9)	-1851 (9)	-5429 (21)	0,995	9,7
H(81)	3165 (8)	-2563 (10)	-3173 (29)	1,006	11,9
H(82)	3530 (9)	-2516 (7)	-1249 (24)	0,975	8,4
H(83)	2918 (6)	-2028 (9)	-1809 (23)	1,017	9,4
H(91)	4535 (8)	-381 (6)	-1117 (28)		7,8
H(92)	4033 (10)	-388 (6)	554 (27)		8,5
H(93)	4777 (8)	-604 (6)	801 (26)		9,1
H(101)	3617 (6)	-1387 (9)	1413 (20)		10,1
H(102)	3987 (6)	-2021 (10)	910 (23)		9,0
H(103)	4303 (7)	-1533 (9)	2069 (20)		9,5

importants; certaines longueurs de liaisons ne sont pas conformes aux valeurs attendues et la molécule est non symétrique. Les raisons principales de la qualité moyenne des résultats sont une correction d'absorption peu précise et un nombre trop faible de données expérimentales.

La position et l'orientation des molécules sont pratiquement les mêmes dans les phases orthorhombique et quadratique; les angles des plans C(6)NC(2) avec les plans (001) valent respectivement 50,6 et 51,3° et les angles des liaisons NO avec l'axe c 83,2 et 82,5°. En admettant un moment dipolaire de molécule de $10,5 \times 10^{-30}$ C m (Rosantsev & Gur'yanova, 1964), cela conduit à une composante dipolaire perpendiculaire au plan (001) de $1,24 \times 10^{-30}$ C m et à une polarisation spontanée de $0,5 \times 10^{-2}$ C m⁻²; des expériences diélectriques dans la phase haute température conduisent à une valeur effective de $0,3 \times 10^{-2}$ C m⁻² (Bachheimer, Bornarel, Lajzerowicz & Legrand, 1978).

Energie potentielle intermoléculaire

Pour évaluer l'énergie potentielle intermoléculaire des différentes phases du tanane, il faut calculer d'une part l'énergie de van der Waals, d'autre part l'énergie électrostatique.

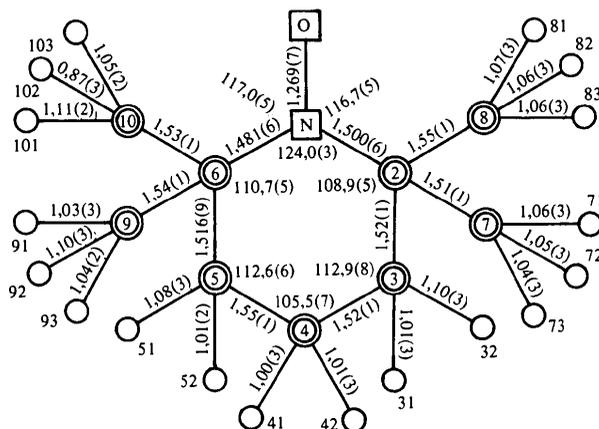


Fig. 3. Angles (°) et distances (Å) interatomiques.

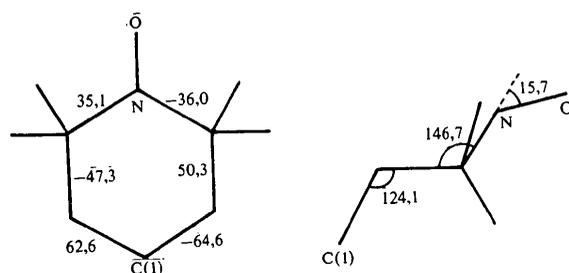


Fig. 4. Angles dièdres et de conformation (°) de la molécule (l'écart standard sur ces angles est de l'ordre de 0,8°).

Energie électrostatique

Si la contribution de l'énergie d'origine électrostatique peut être *a priori* estimée du même ordre de grandeur pour les phases orthorhombique et quadratique, il n'en n'est pas de même avec la phase monoclinique dont la structure, et en particulier la répartition des groupements NO porteurs d'un moment dipolaire important, n'est pas du tout la même. Pour évaluer cette énergie électrostatique, nous avons utilisé le programme PCK6 (Williams, 1971). Les densités électroniques sur chaque atome ont été calculées par la méthode INDO (Pople & Beveridge, 1968) (Tableau 1); ces densités conduisent à une évaluation correcte du moment dipolaire total de la molécule ($9,85 \times 10^{-30}$ C m) et à des constantes hyperfines très proches des observations expérimentales. Dans les calculs, nous avons pris un rayon de sommation égal à 8 Å et une constante de convergence K égale à 0,2. Nous trouvons pour cette énergie électrostatique $-30,9$ kJ mol⁻¹ pour la phase monoclinique et $-31,1$ kJ mol⁻¹ pour la phase orthorhombique; ces valeurs sont pratiquement égales, ce qui n'était pas prévisible au départ.

Energie de van der Waals

Les calculs d'énergie de van der Waals ont été faits avec le programme PACKRB (Goldberg, 1973); les

paramètres d'interaction atomiques utilisés sont ceux de Giglio (1969); ces paramètres ont été obtenus et testés sur des composés proches des nôtres, ils permettent de traiter des groupements méthyles. Nous avons utilisé des positions calculées pour les atomes d'hydrogène des groupements méthylènes avec des longueurs de liaison $CH = 1,09 \text{ \AA}$ et des angles de 109° .

Nous avons choisi un rayon de sommation de 8 \AA après avoir vérifié qu'au delà de cette valeur les écarts entre les différents calculs restaient constants.

Comparaison des phases monoclinique et orthorhombique

Pour l'énergie intermoléculaire de van der Waals on trouve respectivement $-66,5$ et $-65,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ soit avec l'énergie électrostatique $-97,4$ et $-96,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces résultats sont obtenus avec des paramètres structuraux déterminés pour des phases de densité très voisines. Ce bilan, légèrement en faveur de la phase monoclinique, est cohérent avec observation d'une transition entre les deux phases. Le comportement aléatoire de cette transition vient du fait qu'il n'existe aucune relation structurale entre les deux phases; la transition est totalement reconstructive.

Phases orthorhombique et quadratique

Pour évaluer l'énergie d'interaction de van der Waals pour la phase quadratique nous avons pris la valeur moyenne des deux orientations de la molécule, et nous avons trouvé $-61,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entre la phase orthorhombique (273 K) et quadratique (295 K), on a donc une différence d'énergie $\Delta U = -65,2 + 61,9 = -3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; cette valeur est proche de celle que nous avons obtenue, de l'ordre de $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Bordeaux *et al.*, 1973), par mesure de chaleur spécifique (la proximité de la fusion rendait très imprécise cette mesure expérimentale de chaleur de transition).

Entre les phases orthorhombique et quadratique la variation de volume est importante (de l'ordre de 3%) et pour voir l'importance de cette variation de volume, nous avons effectué de nouveaux calculs pour la phase orthorhombique en conservant les paramètres atomiques et la symétrie, mais en utilisant une maille de volume égal au volume de la maille quadratique. Nous avons envisagé deux cas: soit une maille orthorhombique $a = 22,82$, $b = 21,88$, $c = 8,13 \text{ \AA}$, soit une maille quadratique $a = b = 22,34$, $c = 8,13 \text{ \AA}$; les résultats sont identiques: $-63,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dans ces calculs les liaisons de van der Waals et les liaisons covalentes subissent des dilatations équivalentes, la

valeur trouvée ($-63,1$) est donc certainement légèrement sous estimée.

Conclusion

Le bilan se résume donc ainsi: phase orthorhombique (273 K): $-65,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, phase orthorhombique (volume quadratique): $>-63,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, phase quadratique (293 K): $-61,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ce qui conduit à estimer le terme entropique lié au désordre comme égal ou inférieur à $1,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (rappelons qu'à cette température $RT \log 2 = 1,67 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Ces résultats concernant les énergies de réseaux et les énergies de van der Waals des différentes phases du tanane, nous semblent tout à fait encourageants, en particulier ils reflètent bien les stabilités relatives; il serait intéressant de les confronter avec des résultats thermodynamiques comme les chaleurs de sublimation. Il ne faut néanmoins pas oublier les nombreux facteurs qui limitent la validité et la précision de ces calculs ne serait, ce par exemple que le choix des constantes de potentiel ou le fait que nous n'avons pas tenu compte des changements de conformation moléculaire, certes très faibles, d'une phase à l'autre.

Nous remercions vivement M Subra du Laboratoire de Chimie Organique Physique de Grenoble, qui a effectué le calcul des densités électroniques atomiques.

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371–2380.
- BACHHEIMER, J. P., BORNAREL, J., LAJZÉROWICZ, J. & LEGRAND, J. F. (1978). *Ferroelectrics*, **21**, 365–367.
- BORDEAUX, D., BORNAREL, J., CAPIOMONT, A., LAJZÉROWICZ, J., LAJZÉROWICZ, J. & LEGRAND, J. F. (1973). *Phys. Rev. Lett.* **31**, 314–317.
- BORDEAUX, D., CAPIOMONT, A., LAJZÉROWICZ, J., JOUVE, M. & THOMAS, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2156–2160.
- BORDEAUX, D., LAJZÉROWICZ, J., BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1973). *Org. Magn. Reson.* **5**(1), 47–52.
- CAPIOMONT, A. & LAJZÉROWICZ, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2160–2166.
- GIGLIO, E. (1969). *Nature (London)*, **222**, 339–341.
- GOLDBERG, I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2466–2471.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York: Academic Press.
- MIRSKY, K. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 199–207.
- POPLE, J. A. & BEVERIDGE, D. L. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4201–4221.
- ROSANTSEV, E. G. & GUR'YANOVA, E. N. (1964). *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **6**, 979–986.
- WILLIAMS, D. E. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 452–455.