

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

On: 23 February 2013, At: 07:36

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>

Étude de la Chaleur Spécifique de la Trinitro-1,3,5 Hexahydro-s-triazine Cristallisée Détermination Experimentale et Calcul à Partir des Fréquences de Vibration Infrarouges et Raman

Madeleine Rey-lafon^a & Emmanuel Bonjour^b

^a Laboratoire de Spectrométrie de vibration, Université de Bordeaux, I 33400, Talence

^b Service Basses Temperatures Centre d'études nucléaires de Grenoble, Cedex no. 85, 38-Grenoble-Gare

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Madeleine Rey-lafon & Emmanuel Bonjour (1973): Étude de la Chaleur Spécifique de la Trinitro-1,3,5 Hexahydro-s-triazine Cristallisée Détermination Experimentale et Calcul à Partir des Fréquences de Vibration Infrarouges et Raman, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 24:3-4, 191-199

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308084230>

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.

Étude de la Chaleur Spécifique de la Trinitro-1,3,5 Hexahydro-s-triazine Cristallisée Détermination Expérimentale et Calcul à Partir des Fréquences de Vibration Infrarouges et Raman

MADELEINE REY-LAFON

Laboratoire de Spectrométrie de vibration
Université de Bordeaux I
33400-Talence

et

EMMANUEL BONJOUR

Service Basses températures
Centre d'études nucléaires de Grenoble
Cedex no. 85, 38-Grenoble-Gare

Received February 20, 1973

Abstract—The heat capacity of crystalline 1,3,5-trinitrohexahydro-s-triazine is measured by the use of a dynamic adiabatic method in the range 5 to 278 K and compared with the values calculated from infrared and Raman vibrational frequencies. An Einstein distribution is assumed for the optic modes. The acoustic contribution is obtained from the experimental value of heat capacity at 7 K, assuming a Debye distribution. The calculations agree closely with the experimental data at high temperatures, due to the important contribution of internal modes. At very low temperatures, calculated and measured values are different, therefore, the Einstein assumption is unsuitable for the low frequency internal vibrations and lattice optic modes.

Récemment la trinitro-1,3,5 hexahydro-s-triazine (hexogène ou RDX) a fait l'objet d'un ensemble d'études physicochimiques concernant en particulier sa structure à l'état cristallin et en solution et son spectre optique de vibration. A la suite de ces recherches, on peut tenter de calculer à partir des fréquences de vibration, propriétés microscopiques du système, une grandeur macroscopique, par exemple la chaleur spécifique du cristal.

Seule une mesure peu précise de la chaleur spécifique du RDX solide à température ordinaire a été publiée.⁽¹⁾ Notre travail comporte la détermination expérimentale de la chaleur spécifique de l'hexogène cristallisé à différentes températures, le calcul de cette grandeur par la méthode de Cruickshank⁽²⁾ à partir du spectre de vibration^(3,4) et la discussion des résultats.

1. Mesure Calorimétrique

L'échantillon monocristallin fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique a été taillé au laboratoire sous la forme d'un cylindre de 1 cm de diamètre et 1 cm de hauteur.

Les mesures ont été exécutées sur un dispositif calorimétrique différentiel⁽⁵⁾ qui met en œuvre une méthode de mesure directe et continue de la capacité calorifique (régime adiabatique et dynamique).

Deux cellules laboratoires identiques sont suspendues à l'intérieur d'un écran thermique, réglé suivant un programme linéaire de température (vitesse 0,5 ou 1°/minute).

L'échantillon est fermé dans l'une des 2 cellules, le couplage thermique de l'échantillon avec le corps de la cellule étant assuré par l'intermédiaire d'un gaz d'échange (gaz hélium—5 à 10 Torr à l'ambiante) et au moyen d'un serrage mécanique complémentaire. La seconde cellule reste vide et constitue la référence du système différentiel.

Chacune des 2 cellules est réglée en température de façon indépendante, en sorte que l'écart de température cellule-écran reste constamment nul, au signal d'erreur de l'asservissement près. On mesure les puissances de régulation, appliquées sur chacun des corps de cellule au moyen de petites microrésistances.

L'écart de puissance ΔP , que l'on enregistre, représente à une constante près la chaleur spécifique de l'échantillon à mesurer.

$$C_{(T)} = \frac{\Delta P(T)}{\text{vitesse} \cdot \text{masse}}$$

Durant la mesure, l'enceinte calorimétrique est maintenue sous vide poussé (10^{-7} Torr).

La précision relative sur les mesures de chaleur spécifique dépend de la capacité calorifique de l'échantillon et donc aussi de la gamme

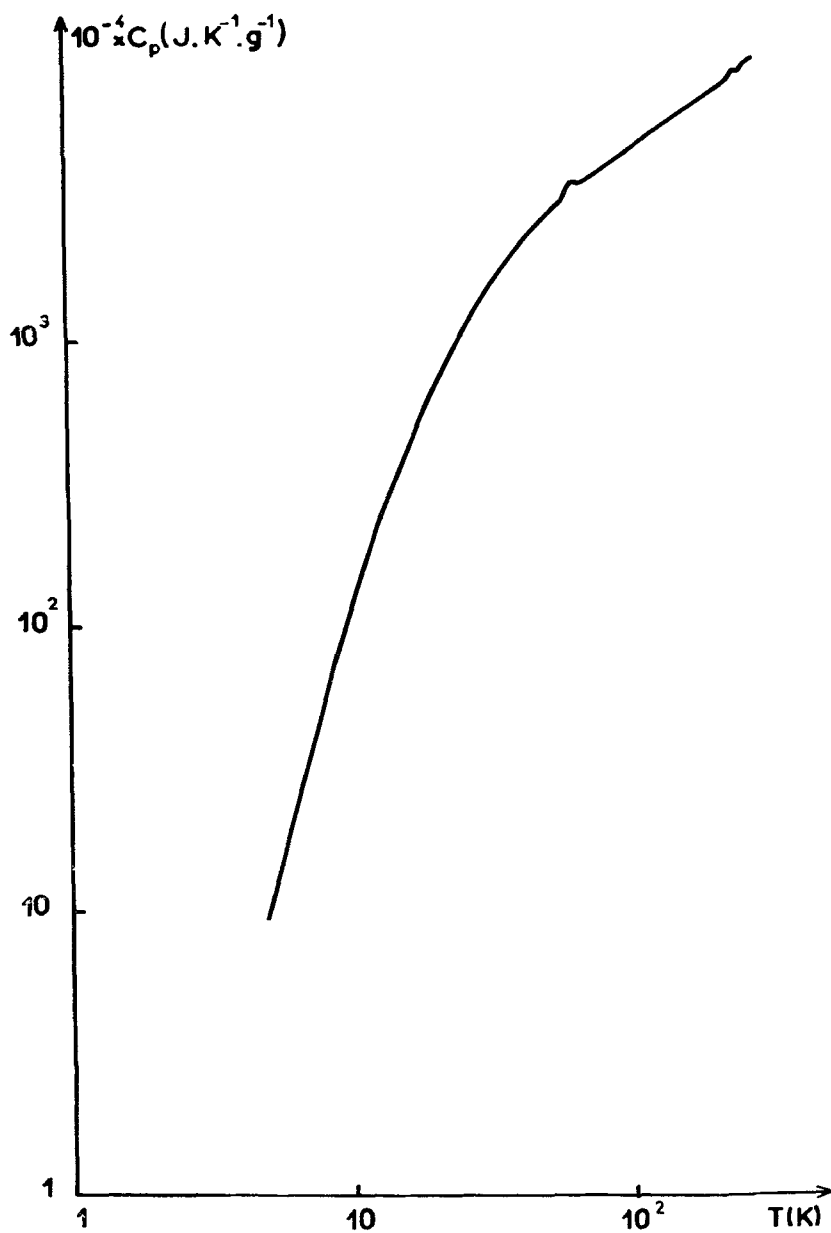


Figure 1. Chaleur spécifique de l'hexogène en fonction de la température.

de température, ainsi que de la diffusivité thermique propre de l'échantillon.

L'erreur moyenne due à ces différents facteurs peut varier de 0,5 à 3%.

La figure 1 reproduit la courbe de chaleur spécifique suivant une représentation logarithmique, après dépouillement par points de la courbe enregistrée. La valeur à 298 K est obtenue par extrapolation.

2. Calcul à Partir des Fréquences de Vibration Infrarouges et Raman

1) PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La chaleur spécifique à volume constant, C_v , d'un corps cristallisé est, en première approximation, la somme des contributions de chacun des degrés de liberté d'oscillation, si le système est considéré comme un ensemble d'oscillateurs indépendants dont chacun correspond à une oscillation normale.

Le calcul de la chaleur spécifique correspondant à chaque vibration nécessite la connaissance de la distribution des fréquences en fonction du vecteur d'onde k . Dans l'approximation harmonique et dans l'hypothèse d'un cristal parfait, les spectres infrarouge et Raman donnent les fréquences des vibrations de vecteur d'onde pratiquement nul. Si on admet que la fréquence des branches optiques varie peu en fonction de k , on peut la représenter en première approximation par une distribution d'Einstein. La contribution de chaque vibration optique à la chaleur spécifique est alors :

$$C_v = k \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2} \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{h\nu c}{k}$$

k : constante de Boltzmann ; h : constante de Planck ; ν : nombre d'ondes en cm^{-1} ; c : vitesse de la lumière dans le vide ; T : température en K.

Les fréquences des branches acoustiques tendent vers zéro en même temps que k et ne peuvent pas être connues par spectroscopie optique de vibration. Il n'est donc pas possible de calculer la contribution acoustique à partir des spectres infrarouges et Raman.

Les mesures calorimétriques donnent la chaleur spécifique à pression constante C_p ; la comparaison de leurs résultats et de ceux

des calculs nécessite la détermination de la différence $C_p - C_v$:

$$C_p - C_v = (\alpha^2/\beta)VT$$

α : coefficient de dilatation thermique; β : coefficient de compressibilité;
 V : volume; T : température absolue.

2) DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

L'hexogène cristallise dans le système orthorhombique avec huit molécules par maille dans des sites C_1 .⁽⁶⁾ Le groupe d'espace est P_{bca} et le groupe facteur est isomorphe du groupe ponctuel D_{2h} .

Les fréquences infrarouges et Raman des vibrations intra et intermoléculaires de l'hexogène solide à 298 K et à 78 K sont rassemblées dans le tableau 1.^(3,4) Pour évaluer la chaleur spécifique à une température autre que 298 et 78 K, nous avons supposé que les fréquences varient linéairement avec la température.⁽²⁾

Les paramètres structuraux et le coefficient de dilatation thermique de -150 à 150 C de l'hexogène sont connus⁽⁷⁾ ainsi que le coefficient de compressibilité à 298 K.⁽⁸⁾ La quantité $(C_p - C_v)$, toujours peu importante dans le cas des solides, peut être calculée à température ambiante seulement; elle est certainement très faible à 78 K et négligeable aux très basses températures.

Les résultats des calculs sont indiqués sur le tableau 2.

3. Discussions

1) L'examen du tableau 2 montre que la chaleur spécifique calculée à partir des fréquences des vibrations optiques et la valeur déterminée expérimentalement sont voisines à toutes températures; ceci suggère que les hypothèses que nous avons faites pour le calcul sont satisfaisantes. En effet, l'approximation d'une distribution d'Einstein est bonne pour les vibrations internes si les forces intramoléculaires sont grandes devant les forces intermoléculaires; c'est en général le cas des cristaux moléculaires sauf pour les modes de basse fréquence. Elle est donc valable dans le cas de l'hexogène où les vibrations internes, même celles de fréquence élevée, ont une contribution très importante par suite de l'existence de huit molécules dans la maille. En outre, on peut penser que la participation des trois translations en phase est relativement très faible. Cependant pour faire une com-

TABLEAU 1 Fréquences des vibrations fondamentales de l'hexogène (cm⁻¹)

Vibrations intramoléculaires							
298 K		78 K ^a		298 K		78 K ^a	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
3075	3075			783	786	788	
3066	3067					782	791
3001	3001			755	756	754	758
2948	2949			738	739	737	741
1598				670	669	674	672
1591	1593			602	605	607	
1573	1570					603	606
1540	1538					592	
1532				588	589	587	589
1459	1456			486	486		486
1434	1433			461	463	479	464
1423	1422				440	458	442
1389	1387					453	
1377	1377			410	414	412	416
1352	1346			345	347	343	348
1330				300	301		302
1320				223	224		231
1310	1309			208	205		212
1275					150		159
1271	1273			145	148		157
1234	1232			142	146		
1219	1214				135	145	144
1040	1029				128		133
1019	1018			111			
947	943			110	106	112	114
926	~920						102
915		917			92		96
883	884	883	884		90		95
853	855	854	859		86		
844	847	845	848		73 ^b		77

^a Seules sont reportées les fréquences qui apportent une contribution notable à la chaleur spécifique.

^b Valeur calculée à partir de la fréquence à 78 K.

Vibrations optiques de réseau										
A _g		B _{1g}		B _{2g}		B _{3g}		298 K		
298 K	78 K	298 K	78 K	298 K	78 K	298 K	78 K	B _{1u}	B _{2u}	78 K vibrations u
20	23	20		20		19			30	33
33	39	28		29		37	41			40
										51
		46	54			57		49		57
51	59			49	57	49				
		52	60			61		55		51
59	66	59	67	60	67	59	66	68	70	75
70	80	70	82	74	84	70	84		76 76	81

TABLEAU 2 Chaleur spécifique de l'hexogène cristallisé (calories degré⁻¹ mole⁻¹)

$T(K)$	C_p int.	C_p ext. opt.	C_p total opt.	C_p acous.	C_p total calc.	$C_p - C_v$	C_p calc.	C_p mes.
298	38,6	11,1	49,7	0,74	50,4	1,67	52,1	52 ^a à 52,6
78	9,5	10,2	19,7	0,72	20,4	≈ 0	20,4	20,6
15	0,06	2,2	2,15	0,33	2,5	0	2,5	1,85
7	0	0	0	0,17		0		0,17

^a incertitude due à l'extrapolation.

paraison plus précise des valeurs calculées et mesurées, il est nécessaire d'évaluer la chaleur spécifique d'origine acoustique.

2) A 7 K, la chaleur spécifique mesurée est due uniquement aux translations d'ensemble car la contribution des vibrations optiques est nulle. On admet en général que les trois degrés de liberté acoustiques sont représentés approximativement par une distribution de Debye ; par suite on peut calculer une température caractéristique θ_D et une fréquence moyenne ν_D des mouvements acoustiques à 7 K en appliquant la relation de Debye :

$$C_v = 3k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz$$

$$z = \frac{h\nu}{kT} \quad \theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

La valeur ainsi calculée est 47 cm^{-1} . Si on adopte pour cette fréquence une loi de variation avec la température analogue à celle des translations optiques,^(2,9) on peut calculer sa valeur à d'autres températures et déterminer la chaleur spécifique due aux degrés de liberté acoustiques (tableau 2). Celle-ci est toujours faible devant la contribution optique sauf à très basse température.

3) Sur les deux dernières colonnes du tableau 2 sont comparées les valeurs de C_p calculé et C_p mesuré. L'accord est très bon à température ambiante et à 78 K, mauvais à 15 K.

La valeur calculée à 15 K est peut-être erronée du fait de l'extrapolation des fréquences ; en effet certains auteurs pensent que la variation des fréquences avec la température n'est pas linéaire au-dessous de 77 K.⁽⁹⁾ Mais le désaccord observé est dû essentiellement à l'approximation d'Einstein : celle-ci est mauvaise pour les fréquences internes les plus basses et pour les fréquences de réseau qui seules contribuent à la chaleur spécifique à température aussi basse que 15 K.

Remarque

La fréquence acoustique approchée calculée à 298 K est $38,5 \text{ cm}^{-1}$; la moyenne de toutes les fréquences de translation optiques et acoustiques à cette température est 51 cm^{-1} , ce qui n'est pas très

éloigné de la valeur approchée moyenne, 57 cm^{-1} , déterminée par radiocristallographie à partir des données de l'agitation thermique.⁽⁷⁾

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur Lascombe pour les discussions dont il nous a fait bénéficier, Messieurs Michaud et Dumiel pour la préparation des monocristaux, Messieurs Lagnier, Bertrand et Cavagnat pour leur aide expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

1. Urbanski, T., *Chemistry and technology of explosives*, Vol. III, Pergamon Press, 1967, p. 78.
2. Cruickshank, D. W. J., *Acta Cryst.* **9**, 1005 et 1010 (1956). Beeka, L. N. et Cruickshank, D. W. J., *Proc. Roy. Soc. London* **A273**, 455 (1963).
3. Rey-Lafon, M., Trinquescoste, C., Cavagnat, R. et Forel, M. T., *J. Chim. Phys.* **68**, 1533 (1971).
4. Rey-Lafon, M., Cavagnat, R., Trinquescoste, C. et Forel, M. T., *J. Chim. Phys.* **68**, 1573 (1971).
5. Lagnier, R., Thèse Grenoble, 1971.
6. Harris, P. M. et Reed, Pt., *U.S. Dept. Comm. Report* **156**, 104 (1959).
7. Filhol, A., Thèse Bordeaux, 1971.
8. Roussel, M. et Dufresne, M., note de laboratoire du C.E.A.
9. Suzuki, M., Yokoyama, T. et Ito, M., *Spectrochim. Acta* **24 A**, 1091 (1968).