

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

On: 23 February 2013, At: 06:54

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>

Transitions de Phase de Basse Energie et Spectroscopie Raman: Le Benzile

Pierre Figuiere^a & Henri Szwarc^a

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (Associé au CNRS), Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Pierre Figuiere & Henri Szwarc (1976): Transitions de Phase de Basse Energie et Spectroscopie Raman: Le Benzile, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 27-29

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083617>

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.

Transitions de Phase de Basse Energie et Spectroscopie Raman: Le Benzile

PIERRE FIGUIERE et HENRI SZWARC

*Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements
(Associé au CNRS), Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France*

INTRODUCTION

Dans le domaine des quatre transitions de phase connues à pression atmosphérique dans la thiourée, le spectre Raman de basse fréquence se modifie peu. Schrader *et al.*¹ ne signalent qu'une faible discontinuité de fréquence sur deux des modes externes alors que Bandy *et al.*² n'ont observé aucune discontinuité de fréquence alors qu'ils les recherchaient. En revanche, dans ce domaine, nous avons observé une évolution continue des intensités relatives de plusieurs modes inter-moléculaires. Il était donc intéressant de savoir si ce comportement était caractéristique des transitions de basse énergie comme celles qui existent dans la thiourée. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié, en fonction de la température et de la pression, le spectre Raman du benzile, composé qui, d'après Esherick et Kohler³ présente une transition de basse énergie à 84 K à la pression atmosphérique.

METHODE EXPERIMENTALE

Un monocristal de benzile préparé par cristallisation dans l'alcool éthylique est placé dans une cellule haute pression à trois fenêtres dans laquelle il est soumis à une pression hydrostatique d'hélium gazeux. Ce cristal, qui est fixé sans contrainte sur la fenêtre optique de sortie, est irradié le long de son axe ternaire par un faisceau Laser (514,5 nm) émis par un laser Spectra Physics 164.

La puissance incidente utilisée était de 60 mW. Les spectres Raman sont enregistrés sur un spectrographe Coderg PH 1 à double monochromateur.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Nous avons étudié la variation de fréquence des différents modes externes du benzile à partir de 77 K jusqu'à la température ambiante à des pressions allant jusqu'à 4 Kb. Nous n'avons observé aucune discontinuité dans les courbes de variations de fréquences et le seul phénomène notable est une rupture de pente très peu marquée sur l'un des modes situé aux alentours de 80 cm^{-1} dans les conditions normales de température et de pression; cette rupture a été observée au cours d'une expérience à 98 K pour une pression de l'ordre de 1000 bars. Par contre, on peut caractériser la transition par la discontinuité de l'intensité d'un mode situé à environ 46 cm^{-1} , aussi bien en fonction de la température que de la pression.

Il faut noter qu'à pression atmosphérique, il a fallu attendre 73 K pour que cette transition nous apparaisse, alors que Esherick et Kohler³ insistent sur le fait que cette transition se produit avec une hystérésis inférieure à 0,5 K; cela semblerait indiquer que l'échauffement local dû à l'interaction rayonnement-matière avec la puissance indiquée ci-dessus est environ de 10 K.

Au cours du refroidissement à pression fixe, on observe, sur le flanc du mode situé à environ 39 cm^{-1} , l'apparition d'un épaulement situé aux environs de 46 cm^{-1} , épaulement dont l'intensité augmente progressivement au cours du refroidissement. A une température déterminée, l'intensité de cet épaulement croît brusquement: nous attribuons cette discontinuité à la transition signalée par Esherick et Kohler! Nous observons cette discontinuité à 73 K à la pression atmosphérique et entre 77 K et 87 K à 640 bars. Ces deux points donnent approximativement la courbe de transition solide-solide, si l'on admet que celle-ci est observée avec un retard de 11 K sur la mesure de température.

Ce qui est remarquable dans ces observations, c'est l'apparition d'un nouveau mode (révélé par l'épaulement sur le mode à 39 cm^{-1}) alors que le groupe d'espace du cristal ne change pas.

Il faut donc admettre qu'au sein de cette phase solide, il se produit une modification compatible avec le groupe d'espace. Or, Brown et Sadanaga,⁴ au cours d'une étude de radiocristallographie, ont montré que cette phase haute température a pour groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$, c'est-à-dire que la seule modification compatible avec le groupe d'espace est un changement d'orientation des molécules autour de l'axe binaire qui est aussi axe de symétrie pour la maille cristalline. On est donc amené à penser qu'au cours du refroidissement, les molécules se réorientent progressivement autour de leur axe binaire jusqu'à ce que ce mouvement soit bloqué par l'empêchement stérique. De façon analogue, nous attribuons le saut

d'intensité du mode à 46 cm^{-1} au soulagement de cette contrainte microscopique par un léger basculement des molécules les unes par rapport aux autres.

Il est à noter que, dans le cas de la thiourée, Calvo⁵ a interprété les différentes transitions de phases en termes de changements d'orientation des molécules par rapport aux axes de la maille cristalline, interprétation compatible avec les observations radiocristallographiques de Goldsmith et White.⁶

Des études de chaleur spécifique, de permittivité diélectrique, de spectroscopie optique et de radiocristallographie sont en cours dans le but d'appréhender plus finement le mécanisme décrit ci-dessus.

Bibliographie

1. B. Schrader, W. Meier, K. Gottlieb, H. Agatha, H. Barentzen, et P. Bleckmann, *Ber. Bunsen Ges. phys. Chem.*, **75** (12), 1263 (1971).
2. A. Bandy, G. L. Cessac, et E. R. Lippincott, *Spectrochimica Acta*, **28**, 1807 (1972).
3. P. Esherrick et B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.*, **59** (12), 6681 (1973).
4. C. J. Brown et R. Sadanaga, *Act. Cryst.*, **18**, 158 (1965).
5. C. Calvo, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1721 (1960).
6. G. J. Goldsmith et J. G. White, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1175 (1959).