

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

On: 23 February 2013, At: 03:43

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>

Etude de La Transition de Phase Ordre-Desordre du Vanadocene $V(C_5H_5)_2$

G. Calvarin^a, J. F. Berar^a, K. Chhor^b & C. Pommier^b

^a Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., No. 456, Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92 290, Chatenay-Malabry, France

^b Laboratoire de Chimie Physique, C.S.P., Université Paris-Nord, 93 430, Villetaneuse, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: G. Calvarin, J. F. Berar, K. Chhor & C. Pommier (1980): Etude de La Transition de Phase Ordre-Desordre du Vanadocene $V(C_5H_5)_2$, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 59:1-2, 149-157

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948008073506>

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.

Etude de La Transition de Phase Ordre-Desordre du Vanadocene $V(C_5H_5)_2$

G. CALVARIN and J. F. BERAR

*Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 456,
Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
92 290 Chatenay-Malabry, France.*

and

K. CHHOR and C. POMMIER

*Laboratoire de Chimie Physique, C.S.P. Université Paris-Nord,
93 430 Villetaneuse, France.*

(Received August 18, 1979; in final form September 20, 1979)

La chaleur spécifique du vanadocène a été déterminée entre 100 et 300 K. Une anomalie a été mise en évidence entre 120 et 235 K. La variation, entre 25 et 300 K, des paramètres de la maille monoclinique du vanadocène présente des changements de pente plus ou moins étalés, et deux des coefficients principaux de dilatation thermique ont une valeur extremum vers 160 K.

Ces anomalies sur la chaleur spécifique et la dilatation thermique, identiques à celles déjà étudiées pour le nickelocène $Ni(C_5H_5)_2$, indiquent que la structure du vanadocène est désordonnée à température ambiante et qu'il présente une transition de phase ordre-désordre diffuse entre 120 et 240 K environ.

La mise en ordre de la structure, à basse température, entraîne l'apparition dans les cristallites de deux types de domaines énergétiquement équivalents.

The heat capacity of vanadocene, $V(C_5H_5)_2$, has been determined in a differential scanning microcalorimeter of fluxmeter type, from 100 to 300 K, and the thermodynamic functions calculated. An anomaly was found over the temperature range 120 to 235 K, the associated enthalpy and entropy increments are $\Delta H = 821 \text{ J mole}^{-1}$ and $\Delta S = 4.64 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

The variation of the monoclinic cell parameters of vanadocene has been determined from 25 to 300 K, by X-rays powder high precision diffractometry. The curves a , b , c , and $\beta = f(t)$ do not exhibit discontinuities but only slope changes, and the temperature dependence of the cell volume is characterized by a small increment in the range from 140 to 240 K. The principal coefficients of thermal expansion were calculated, two of them exhibit an extremum near 160 K.

The vanadocene structure is isomorphous, at room temperature, to the ferrocene and nickelocene ones which are disordered. So, these anomalies on heat capacity and thermal expansion suggest that the vanadocene structure is disordered at 295 K and it has an order-disorder diffuse transition over the temperature range 120 to 240 K. At low temperature the structural

evolution of vanadocene is quite similar to nickelocene one: the values and the directions of the principal coefficients of thermal expansion and their temperature dependence are the same for both compounds; as in nickelocene, moreover, the ordering of the structure leads to the appearance of two types of energetically equivalent domains in the crystallites.

INTRODUCTION

Un certain nombre de métallocènes $M(C_5H_5)_2$ avec $M = Fe, Co, Ni, Cr, V, Mg$ cristallisent à température ambiante dans une structure isomorphe: maille monoclinique, groupe spatial $P2_1/a$, deux molécules par maille.

La structure du ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ est désordonnée à température ambiante,¹⁻⁵ et une transition de phase de type ordre-désordre a été mise en évidence à basse température et étudiée par calorimétrie,⁶ spectroscopies Raman et I.R.,^{7,8} R.M.N.⁹ et dilatation thermique.¹⁰

Les structures du cobaltocène $Co(C_5H_5)_2$ et du magnésiocène $Mg(C_5H_5)_2$ ont aussi été déterminées à température ambiante,^{11,12} mais contrairement au ferrocène les auteurs n'ont pas mis en évidence de désordre dans ces structures bien qu'il existe très probablement.^{4,13}

Excepté pour le ferrocène, peu d'études physico-chimiques ont été réalisées sur les autres métallocènes à basse température. Les chaleurs spécifiques du nickelocène, du cobaltocène, du vanadocène et du chromocène ont cependant été déterminées entre 4,5 et 300 K¹⁴ et des anomalies plus ou moins importantes ont été observées pour chacun de ces composés.

Nous avons entrepris l'étude systématique de cette famille de métallocènes, à la fois par calorimétrie et diffractométrie très précise des rayons X sur poudre. Nous avons ainsi déjà montré que à la transition de phase ordre-désordre du ferrocène, qui a lieu entre 130 et 220 K, est associée une transition cristallographique du premier ordre à 164 K (monoclinique \rightleftharpoons triclinique).¹⁰ D'autre part, nous avons mis en évidence pour le nickelocène une transition de phase diffuse, entre 170 et 240 K, sans changement de réseau cristallin^{15,16}. De plus, bien que nous n'ayons pas observé d'anomalie de variation de chaleur spécifique ou de paramètres cristallins pour le cobaltocène¹⁷ dans le domaine de température étudié 100-300 K, celui-ci présente aussi une transition de phase vers 93 K.¹⁴

Dans le présent article nous présentons les résultats obtenus pour le vanadocène $V(C_5H_5)_2$.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'échantillon de vanadocène que nous avons utilisé est un produit commercial (Alfa Inorganics) sublimé deux fois sous vide. Le vanadocène étant très réactif en présence d'oxygène, toutes les opérations de chargement des cellules

(calorimétrie) et du porte-échantillon (en diffractométrie des rayons X) ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

Les mesures thermodynamiques ont été faites avec un calorimètre M C B (Arion, Grenoble-France) de type fluxmètre. Son utilisation à la mesure des chaleurs spécifiques de composés moléculaires de faible conductibilité thermique a été décrite par ailleurs.^{16,18} La précision obtenue est de l'ordre de 3 %.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du vanadocène ont été enregistrés à 13 températures comprises entre 25 et 295 K sur un ensemble diffractométrique de grande précision déjà décrit.¹⁰ Les paramètres cristallins ont été déterminés à chaque température à l'aide d'une méthode d'affinement par moindres carrés.¹⁹ Les coefficients principaux de dilatation thermique ont été calculés dans divers intervalles de température (de 20 à 60 K) se recouvrant, soit à partir des paramètres affinés, soit à partir des valeurs expérimentales des angles de Bragg.¹⁰

RESULTATS

A Etude calorimetrique

Les courbes d'analyse thermique différentielle du vanadocène ne présentent aucun accident entre 100 et 300 K. La courbe de chaleur spécifique résultant de plusieurs séries de mesures est représentée sur la Figure 1. On observe qu'entre environ 120 et 235 K, les valeurs de C_p sont supérieures à celles qui seraient obtenues par extrapolation des valeurs expérimentales mesurées au-dessus de 235 K.

Entre 235 et 300 K la variation de la chaleur spécifique du vanadocène peut être décrite par l'équation suivante :

$$C_p(\text{J.K.}^{-1} \text{ mole}^{-1}) = 0.589 \cdot 10^2 + 0.412 T - 0.296 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.182 \cdot 10^{-5} T^3$$

Le Tableau I rassemble les principales fonctions thermodynamiques déterminées entre 120 et 300 K.

Les variations d'enthalpie et d'entropie, associées à l'anomalie de chaleur spécifique entre 120 et 235 K, ont été calculées à partir des données de la Figure 1.

$$\Delta H = 821 \text{ J. mole}^{-1}$$

$$\Delta S = 4.64 \text{ J. K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = R \ln 1.75.$$

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux obtenus par Rabinovich et coll.¹⁴ par calorimétrie adiabatique. Compte tenu de la moindre précision de notre méthode, les valeurs de C_p ainsi que le domaine de température de

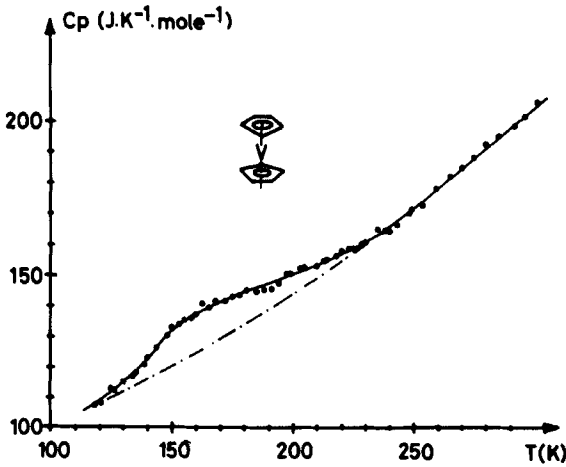


FIGURE 1 Chaleur spécifique du vanadocène.

TABLEAU I
Fonctions thermodynamiques du
vanadocène.

T (K)	C_p^a	ΔH^b	ΔS^c
118	106	27.9	137.5
128	113.5	26.8	128.5
138	121	25.7	120
148	130.5	24.4	111
158	137	23.0	102.5
168	141	21.6	94
178	143.5	20.2	85.5
188	146	18.8	77.5
198	149.5	17.3	70
208	153	15.8	62.5
218	156	14.2	55.5
228	159.5	12.7	48
238	165	11.0	41
248	171	9.4	34.5
258	177	7.6	27.5
268	183	5.8	20.5
278	190	3.9	14
288	196.6	2.03	7
298	203.5	0	0

^a $\text{J. K}^{-1} \text{mole}^{-1}$.
^b $H_{298} - H_T$ en kJ. mole^{-1} .
^c $S_{298} - S_T$ en $\text{J. K}^{-1} \text{mole}^{-1}$.

TABLEAU II

Variations d'enthalpie ΔH (J. mole⁻¹) et d'entropie ΔS (J. K⁻¹ mole⁻¹) associées aux transitions de phases ordre-désordre de métallocènes.

	Ferrocene		Nickelocene		Vanadocene	
	Nos Résultats ²²	Edwards et coll. ⁶	Nos Résultats ¹⁶	Rabinovich et coll. ¹⁴	Nos Résultats	Rabinovich et coll. ¹⁴
T (K)	120-200	130-220	170-240	100-190	120-235	120-200
ΔH	841	853	822	182	821	192
ΔS	5.24	5.31	5.3	1.32	4.64	1.1

l'anomalie observée sont en bon accord (Figure 1). Cependant des valeurs beaucoup plus faibles de ΔH et ΔS ont été trouvées par les auteurs précédents (cf. Tableau II). Cette différence peut résulter d'une différence de sensibilité entre les deux méthodes utilisées. En effet Rabinovich *et coll.*¹⁴ utilisent une quantité importante de produit peu conducteur (environ 6 g), alors que nous avons opéré avec environ 400 mg de poudre bien mélangée à des petits

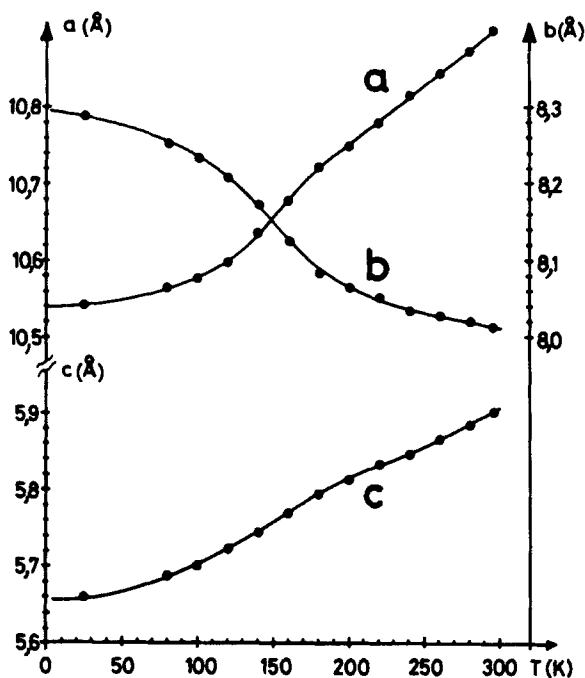


FIGURE 2 Variation des paramètres a, b, et c de la maille monoclinique du vanadocène.

feuillards d'aluminium. Dans ces conditions, les transferts thermiques à l'intérieur de notre cellule calorimétrique sont beaucoup plus rapides, ce qui implique une sensibilité plus importante en cas d'anomalie thermique de l'échantillon. Notons par ailleurs que la présence éventuelle d'impuretés dans l'échantillon étudié ne pourrait que diminuer les valeurs de ΔH et ΔS associées à l'anomalie de chaleur spécifique.

B Etude radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction des rayons X du vanadocène enregistrés entre 295 et 25 K ne font pas apparaître de changement de réseau cristallin ni de surstructure, dans les limites de notre résolution expérimentale. Nous avons représenté sur les Figures 2 et 3 la variation des paramètres, a , b , c , β et du volume V de la maille monoclinique, les valeurs de ces paramètres pour quelques températures sont données dans le Tableau III.

Les variations de ces paramètres présentent un certain nombre d'anomalies: changement de pente assez marqué entre 160 et 200 K pour a et c (Figure 2), plus étalé pour b et β entre environ 110 et 230 K (Figure 3), légère augmentation du volume, entre 140 et 240 K, par rapport à une variation régulière

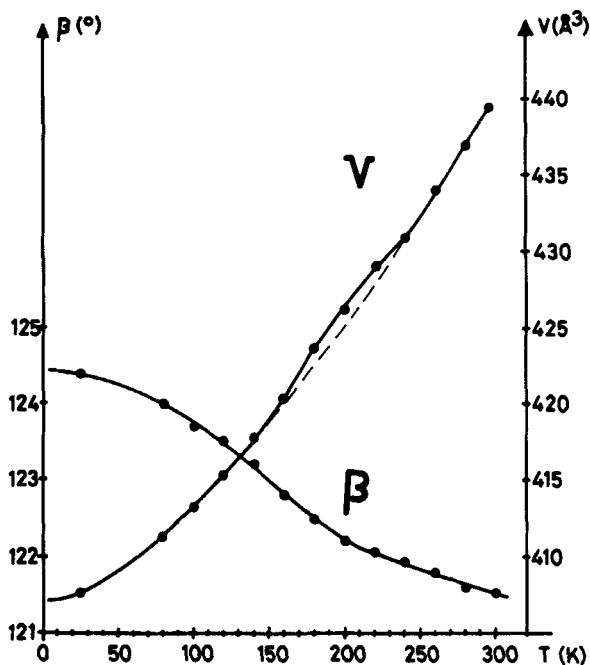


FIGURE 3 Variation de l'angle β et du volume V de la maille monoclinique du vanadocène.

TABLEAU III
Paramètres cristallins du vanadocène

T (K)	a (σa) (Å)	b (σb) (Å)	c (σc) (Å)	β ($\sigma \beta$) (°)	V(σv) (Å ³)
295	10.901(6)	8.013(2)	5.902(2)	121.53(4)	439.4(8)
180	10.722(5)	8.084(2)	5.794(2)	122.47(4)	423.7(7)
160	10.676(5)	8.125(2)	5.767(2)	122.82(4)	420.4(7)
25	10.542(5)	8.277(2)	5.661(2)	124.39(3)	407.6(6)

(Figure 3). Ces anomalies dans la variation des paramètres du vanadocène sont tout à fait identiques à celles déjà observées pour le nickelocène.¹⁵

La variation des coefficients principaux α_1 , α_2 , α_3 de dilatation thermique, ainsi que leur direction par rapport aux axes cristallographiques, est représentée sur la Figure 4. Les coefficients α_1 et α_2 varient beaucoup avec la température et leur valeur passe par un extremum vers 160 K; par contre

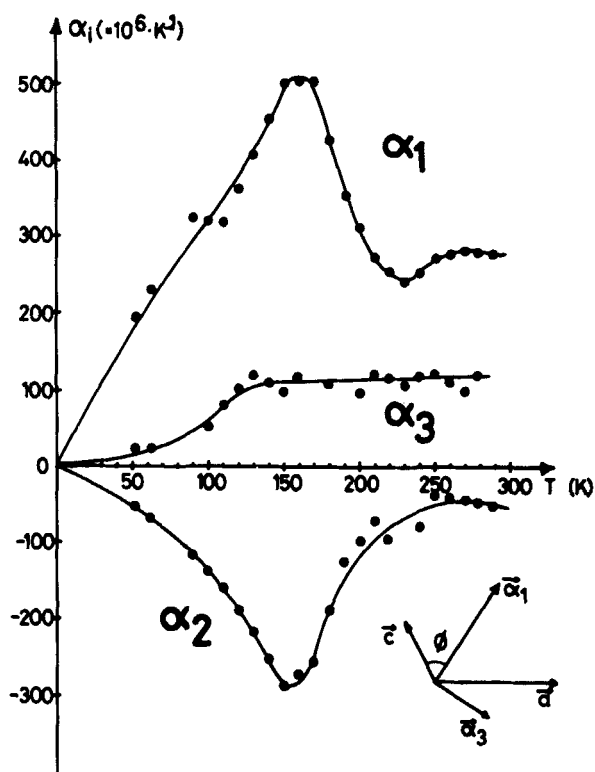


FIGURE 4 Variation des coefficients principaux de dilatation thermique du vanadocène.

l'évolution de α_3 est régulière et sa valeur est normale pour un composé moléculaire. La direction de plus grande dilatation α_1 varie peu avec la température, l'angle $\phi = (c, \alpha_1)$ vaut $55^\circ \pm 2$ (à 280 K), $64 \pm 2^\circ$ (à 220 K) et $49 \pm 2^\circ$ (à 50 K).

L'allure de ces courbes $\alpha_i = f(T)$ est tout à fait analogue à celle déjà rencontrée pour le nickelocène¹⁵ avec cependant un décalage sur la température des extrema (160 K au lieu de 140 K).

DISCUSSION

L'anomalie de chaleur spécifique observée entre 120 et 235 K ainsi que l'existence de pics de dilatation thermique, due aux changements de pente sur les courbes d'évolution des paramètres cristallins, sont tout à fait caractéristiques d'une transition de phase diffuse dans un large domaine de température. Comme pour le ferrocène et le nickelocène, cette transition de phase serait due au passage d'une phase ordonnée à une phase désordonnée entre 120 ± 10 K et 235 ± 5 K.

Les valeurs que nous avons mesurées pour les grandeurs ΔH et ΔS , associées à cette transition de phase ordre-désordre, sont du même ordre de grandeur pour les 3 composés (Tableau 2). Ce résultat est à rapprocher de l'allure tout à fait comparable de la variation du volume de la maille, caractérisée pour ces 3 composés par l'existence d'un "survolume" ($\approx 1 \text{ \AA}^3$) dans le domaine de température de la transition de phase. Ainsi les grandeurs physiques isotropes (ou scalaires) ont une variation comparable pour le ferrocène, le nickelocène et le vanadocène; par contre, les grandeurs anisotropes (ou tensorielles) telles que les coefficients principaux de dilatation thermique α_i ont une évolution très différente.

Pour le ferrocène, ces coefficients α_i tendent vers l'infini à 164 K température de la transition de phase du 1^{er} ordre;¹⁰ par contre pour le nickelocène et le vanadocène leur variation est continue et bornée. D'autre part, le coefficient principal de plus grande dilatation α_1 du ferrocène est orienté suivant l'axe *c* (pour $T > 164$ K) et α_3 qui est négatif au-dessous de 180 K est orienté suivant *a**; les modifications structurales lors de la transition de phase se produisent principalement dans le plan (*a*, *c*). Pour le nickelocène et le vanadocène, ces modifications ont lieu uniquement dans le plan (α_1 , *b*), α_1 faisant un angle de 55° environ avec *c* (Figure 4), α_2 étant colinéaire à *b* et négatif de 295 à 25 K; dans la direction perpendiculaire à ce plan, les modifications sont normales (cf. l'évolution du coefficient α_3 , Figure 4).

Comme pour le nickelocène,¹⁵ nous avons observé l'apparition à basse température d'un élargissement dissymétrique des pics de diffraction (*hkl*) du vanadocène. La valeur et la position, par rapport au maximum du pic, de

cet élargissement sont directement corréllées à la valeur et au signe du coefficient de dilatation thermique α_{hkl} . Cet élargissement, notable audessous de 200 K, s'explique par la présence de micro-zones de déformation continue à l'intérieur des cristallites; lors de la mise en ordre de la structure, les molécules peuvent prendre deux orientations différentes ce qui entraîne la création de deux types de domaines énergétiquement équivalents reliés par des joints de grain et se déduisant par l'opération de symétrie perdue lors du changement de phase. L'apparition de ce type de domaines a déjà été signalé pour le, 1, 2, 3 trichloro-4, 5, 6 triméthyl benzène²⁰ et le paratherphényl²¹ dont les structures sont désordonnées à 295 K (monoclinique, $P2_1/c$, $Z = 2$) et qui s'ordonnent à basse température avec disparition du plan de glissement perpendiculaire à **b**: dans ces deux cas les deux types de domaines se déduisent par l'opération de glissement.

Remarquons enfin que la variation d'entropie ΔS mesurée lors de la transition ordre-désordre ($\Delta S = R \ln 1.75$) est assez faible. Cette faible valeur peut s'expliquer d'une part par l'existence dans la phase ordonnée de résidue de désordre (correspondant aux microdomaines de déformation) et d'autre part par l'existence probable de fortes corrélations dans la phase désordonnée.

Bibliographie

1. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, et A. Rich, *Acta Cryst.*, **9**, 373-375 (1956).
2. B. T. M. Willis, A. E. R. E. Report (Harwell) R 3708 (1961).
3. G. Clec'h, G. Calvarin, J. F. Berar et R. Kahn, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*, **286**, 315-317 (1978).
4. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B35**, 1068-1074 (1979).
5. F. Takusagawa et T. F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B35**, 1074-1081 (1979).
6. J. W. Edwards, G. L. Kington, et R. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 660-667 (1960).
7. I. J. Hyams et A. Ron, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3027-3030 (1973).
8. F. Rocquet, L. Berreby et J. P. Marsault, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1101-1107 (1973).
9. A. J. Campbell, C. A. Fyfe, D. Harold-Smith, et K. R. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36**, 1-23 (1976).
10. G. Calvarin et J. F. Berar, *J. of Appl. Crystallogr.*, **8**, 380-385 (1975).
11. E. W. Bunder et E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **92**, 65-68 (1975).
12. E. W. Bunder et E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **92**, 1-6 (1975).
13. G. Clec'h Communication personnelle.
14. I. B. Ravinovich, V. P. Nistratov, M. S. Sheiman et G. V. Burchalova, *J. Chem. Thermodynam.*, **20**, 523-526 (1978).
15. G. Calvarin et D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 211-215 (1976).
16. C. Azokpota, G. Calvarin, et C. Pommier, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 283-287 (1976).
17. C. Azokpota, C. Pommier, J. F. Berar, et G. Calvarin, *J. Organomet. Chem.*, **135**, 125-135 (1977).
18. P. Barberi et J. J. Senevat, Journées de Calorimétrie et d'Analyse thermique, Rennes, France, 9-10 Mai 1974.
19. J. F. Berar, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1974.
20. R. Fourme et M. Renaud, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **17**, 223-236 (1972).
21. J. L. Baudour, Y. Delugeard, et H. Cailleau, *Acta Cryst.*, **B32**, 150-154 (1976).
22. C. Azokpota, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris XIII, 1976.