

Classification
 Physics Abstracts
 78.30

VARIATION DU SPECTRE INFRAROUGE LOINTAIN DU p-TERPHÉNYLE ENTRE 300 K ET 1,3 K

B. WYNCKE, F. BREHAT et A. HADNI (*)

Université de Nancy I, C.O. N° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 25 mars 1977, révisé le 13 mai 1977, accepté le 20 mai 1977)

Résumé. — A température ordinaire le p-terphényle cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe d'espace $C_{2h}^5(P_{21/a})$ avec deux molécules par maille primitive. On doit donc observer dans l'infrarouge lointain trois translations ($2 a_u + 1 b_u$) que l'on attribue aux bandes d'absorption observées à 47-97 et 70 cm^{-1} respectivement.

A basse température ces trois bandes se dédoublent progressivement entre 173 et 113 K. On sait qu'à 113 K la maille élémentaire est triclinique et possède le groupe d'espace $C_1^1(P_1)$ avec quatre molécules. Notre étude montre que la transformation se réalise progressivement entre 173 et 113 K. Un effet tunnel entre deux configurations possibles du cristal à basse température semble dédoubler certains niveaux.

Abstract. — At room temperature p-terphenyl belongs to the monoclinic system with the $C_{2h}^5(P_{21/a})$ space group and two molecules in the unit cell. Three translational modes ($2 a_u + 1 b_u$) are expected in the far infrared, they are assigned to the 47-97 and 70 cm^{-1} absorption bands.

At low temperature the bands split gradually between 173 and 113 K. For $T < 113$ K it is known that the unit cell is triclinic with the $C_1^1(P_1)$ space group and contains four molecules. We give spectroscopic evidence that the structural change is taking place progressively between 173 and 113 K. At low temperature the molecule is tunnelling between two equilibrium configurations. This leads to a splitting of several vibration levels.

Le p-terphényle cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe d'espace $P_{21/a}$ avec deux molécules par maille élémentaire [1]. La théorie des groupes permet alors de prévoir trois modes de réseau translationnels actifs en absorption infrarouge. Les travaux antérieurs effectués au laboratoire [2] [3] nous ont montré que le spectre infrarouge laissait apparaître plus de bandes que ce qui était prévu. Cette constatation a également été observée dans les spectres Raman [4]. Une étude récente de J. L. Baudour [5] aux rayons X montre qu'à 113 K la structure est triclinique, que le nombre de molécules de la cellule primitive est de quatre et que la transformation s'effectue progressivement entre 178 et 113 K. Nous avons donc repris l'étude en fonction de la température.

1. Expérimentation. — Les lames de p-terphényle que nous avons étudiées sont parallèles au plan de clivage (001) de la structure monoclinique, et le champ électrique est orienté successivement suivant les axes **a** et **b** de la maille. Les spectres ont été enregistrés sur des spectromètres à réseaux. Pour les températures

comprises entre 80 et 300 K le spectromètre est équipé d'un cryostat à température variable et la polarisation de la lumière est obtenue à l'aide d'un empilement de feuilles de polyéthylène. Pour les mesures à 1,3 K l'échantillon est immergé dans l'hélium liquide pompé. La polarisation est obtenue par une grille placée juste devant l'échantillon [6].

2. Résultats expérimentaux. — Sur les figures 1 et 2 nous avons tracé les courbes représentant la transmission du p-terphényle en fonction de la fréquence spatiale $\tilde{\nu}$ à différentes températures lorsque le champ électrique est parallèle aux axes **a** (Fig. 1) et **b** (Fig. 2) de la lame (001). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I et nous y avons ajouté ceux du spectre Raman [4].

3. Discussion. — **3.1 VIBRATIONS INTERNES.** — Lorsqu'on examine le tableau I on peut déjà séparer deux domaines de fréquences. Tout d'abord le domaine situé au-dessus de 200 cm^{-1} qui comporte des fréquences variant peu en fonction de la température et que nous attribuons à des mouvements de déformation de la molécule.

(*) Equipe de Recherche Associé au C.N.R.S. N° 14.

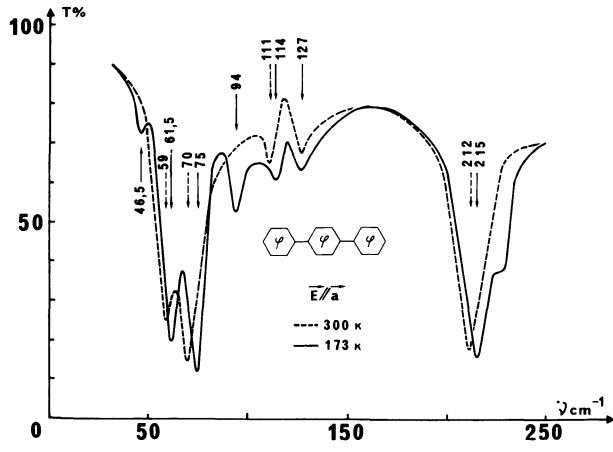


FIG. 1(a)

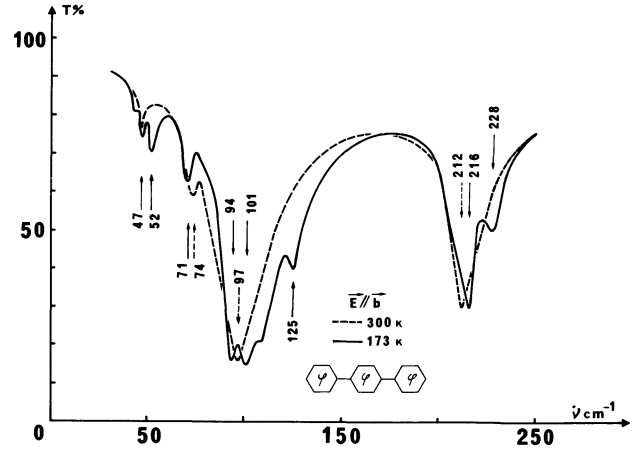


FIG. 2(a)

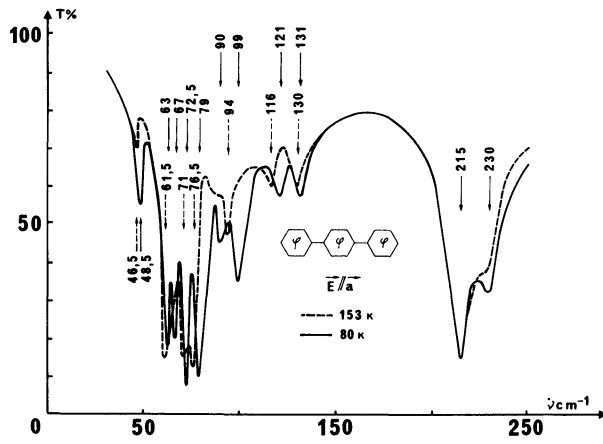


FIG. 1(b)

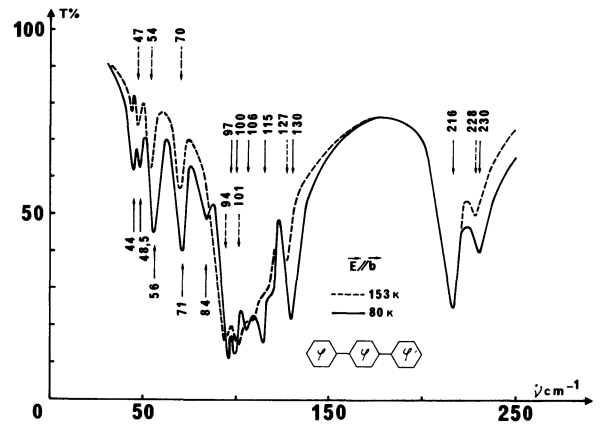


FIG. 2(b)

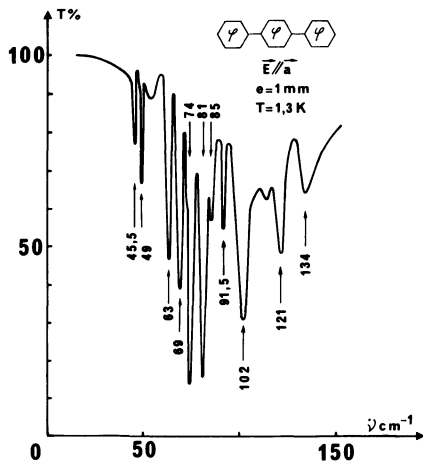


FIG. 1(c)

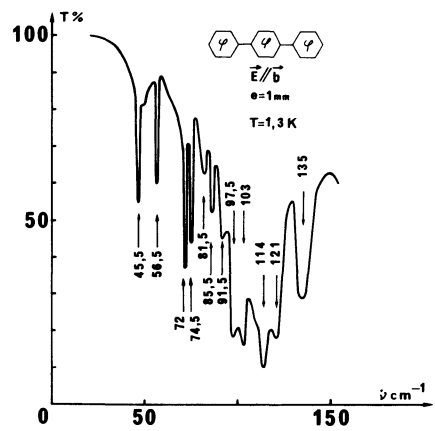


FIG. 2(c)

FIG. 1 et FIG. 2. — Transmission d'une lame (001) de p-terphényle à 300 ; 173 ; 153 et 80 K ($e = 0,44$ mm) et à 1,3 K ($e = 1$ mm).

[Transmission of a (001) p-terphenyl crystal plate at 300 ; 173 ; 153 and 80 K ($e = 0,44$ mm) and at 1.3 K ($e = 1$ mm).]

3.2 VIBRATIONS EXTERNES. — Au-dessous de 200 cm^{-1} se situent des raies dont les fréquences varient avec la température. A 300 K le spectre est déjà complexe, mais nous pouvons attribuer les fréquences $47, 70$ et 97 cm^{-1} aux trois modes de translation actifs en absorption infrarouge, les fréquences 59 et 74 cm^{-1} restent à expliquer. A température ambiante les fréquences Raman sont différentes des fréquences de translation, ce qui est en bon accord avec le groupe centrosymétrique $P_{21/a}$ du cristal.

Les spectres enregistrés à basse température montrent qu'il apparaît de nouvelles bandes principalement à partir de 150 K . La fréquence des modes de réseau observés à 300 K varie linéairement en fonction de l'abaissement de température sauf dans le domaine de température compris entre 150 - 200 K . C'est dans ce domaine que se produit le changement de structure. Baudour *et al.* [7] situent la température critique T_c vers 178 K .

3.2.1 Les vibrations externes et le changement de structure. — A 113 K la transformation est pratiquement terminée et les clichés de diffraction X effectués à cette température [5 p. 46] montrent l'existence d'une surstructure pseudomonoclinique qui peut se résoudre en deux structures α et β se déduisant l'une de l'autre par un plan de glissement perpendiculaire à l'axe binaire. Pour chacune de ces structures on définit une maille triclinique dont le groupe d'espace est $C_1^1(P_1)$ et qui possède $z = 4$ molécules. Ces deux structures sont également possibles puisque énergétiquement équivalentes. Baudour signale que les domaines α et β doivent être répartis de façon aléatoire pour que les intensités diffractées s'ajoutent. Les modes de réseau des deux structures α et β ont *a priori* les mêmes fréquences de vibration puisque les énergies de ces deux réseaux sont identiques et dans le spectre infrarouge lointain les intensités s'additionneront comme dans le cas de la diffraction X. On peut donc s'attendre à observer neuf vibrations de type A_u actives en absorption infrarouge et correspondant aux mouvements de translation des molécules dans la maille élémentaire, les pivotements de type A_g étant actifs en diffusion Raman.

Lorsqu'on examine le tableau I on remarque que chacun des trois modes de translations actifs à 300 K donne à basse température trois composantes qu'on doit retrouver dans les spectres $E // a$ et $E // b$ puisque la nouvelle maille est triclinique et que les différents modes actifs en IR sont tous de type A_u .

A $1,3 \text{ K}$ le mode $T'_{ac}(a_u)$ situé à 47 cm^{-1} à 300 K se décompose effectivement en un triplet : $45,5$; 49 et $56,5 \text{ cm}^{-1}$ comme le prévoit la théorie des groupes. Par contre les modes $T'_b(b_u)$ et $T'_{ac}(a_u)$ situés à 70 et 97 cm^{-1} à 300 K donnent six composantes chacun (72 ; $74,5$; 81 ; 85 ; $91,5$; $97,5 \text{ cm}^{-1}$) (102 ; 103 ; 110 ; 114 ; 121 ; 135 cm^{-1}) à $1,3 \text{ K}$ alors que nous n'en attendons que trois (Tableau I).

3.2.2 Dédoubllement des modes de réseau par « effet tunnel ». — Pour expliquer le surcroît de bandes d'absorption observées à $1,3 \text{ K}$ il faut faire appel à l'effet tunnel qui peut dédoubler certains niveaux.

Entre 300 et 200 K la molécule de p-terphényle est plane mais l'amplitude de libration du cycle central autour du grand axe de la molécule est exceptionnellement grande ($\pm 16^\circ$). Baudour [5 p. 46] a montré que la fonction potentielle représentée en fonction de l'amplitude de la libration présente deux minimums. Le cycle central oscille à température ordinaire (vibration du type g inactive en IR) entre les deux puits avec une barrière de potentiel relativement faible (227 cm^{-1} à 200 K) (Fig. 3). La structure à basse

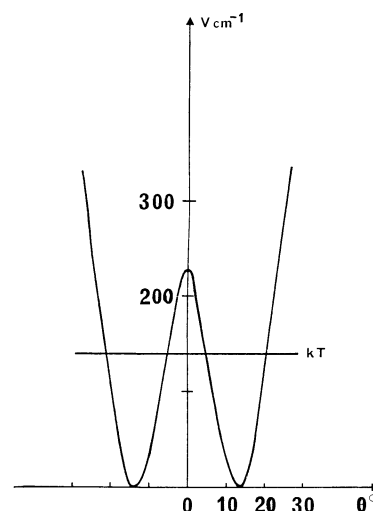


FIG. 3. — Energie potentielle du cycle central d'une molécule de p-terphényle, à 200 K , en fonction de l'angle θ mesuré à partir de la configuration plane de la molécule (d'après Baudour [5]).

[Potential energy at 200 K as a function of the angle θ of the central ring from the plane of the molecule (according to Baudour [5].)]

température n'est plus plane et correspond à la stabilisation du cycle central dans l'un des puits, en respectant l'alternance puits gauche puits droit à chaque translation $a'/2, b'/2$ (a' et b' désignant les paramètres de la surstructure). La molécule située à l'origine de la maille étant stabilisée à droite ou à gauche, on peut placer la molécule située en $x' = 0,25, y' = 0,25$ soit dans un puits droit, soit dans un puits gauche d'où l'existence des deux structures α et β . On peut toutefois penser qu'après un certain temps de relaxation le cycle central stabilisé à droite initialement se retrouvera stabilisé à gauche après avoir franchi la barrière de potentiel par effet tunnel. Les deux puits de potentiel sont identiques et les niveaux vibrationnels correspondant aux modes de réseau des molécules stabilisées dans les puits gauche et droit coïncident et entrent en résonance si leur excitation favorise le passage de la barrière de potentiel. Les modes translationnels $T'_b(b_u)$ à 70 cm^{-1} et $T'_{ac}(a_u)$ à 97 cm^{-1} pour $T = 300 \text{ K}$ qui donnent chacun trois composantes à 113 K

TABLEAU II

Dédoublément des modes de réseau sous l'influence du changement de structure à 113 K
et de « l'effet tunnel » à 1,3 K

[Lattice mode splitting at 113 K and at 1.3 K.]

| T K | $T'_{ac}(a_u)$ | | | $T'_b(b_u)$ | | | $T'_{ac}(a_u)$ | | |
|------------------------|----------------|--------|------------|-------------|----------|------------------------|----------------|---------|------------------------|
| | 300 | 113 | 1,3 | 300 | 113 | 1,3 | 300 | 113 | 1,3 |
| ν cm ⁻¹ | 47 (b) | 44 (b) | 45,5 (b-a) | 70 (a) | 71,5 (a) | 72 (b) 74,5 (a-b) | 97 (b) | 99 (b) | 102 (a) 103 (b) |
| | | 47 (b) | 49 (a) | | 77,5 (a) | 81 (a-b) 85 (a-b) | | 105 (b) | 110 (a) 114 (a-b) |
| | | 55 (b) | 56,5 (b-a) | | 89 (a) | 91,5 (a-b) 97,5 (b) | | 129 (b) | 121 (a-b) 135 (a-b) |

au-dessous de la température critique (178 K), voient la plupart de leurs composantes dédoublées à 1,3 K (Tableau II). Ce dédoublément dû à l'effet tunnel s'observe très bien à 1,3 K par suite de l'affinement des raies. Par contre le mode $T'_{ac}(a_u)$ situé à 47 cm⁻¹ à 300 K ne se dédouble pas lors du refroidissement.

Les mouvements de translation des molécules dans la maille élémentaire provoquent une variation des distances intermoléculaires entre atomes d'hydrogène des cycles centraux. Il en résulte un couple de torsion couplant la vibration de translation considérée avec une vibration de pivotement de telle sorte qu'il n'y a pas de vibration de translation pure. L'excitation des vibrations de translation favorise donc le passage de la barrière de potentiel. Toutefois en décomposant les mouvements de translation des molécules suivant les axes cristallographiques on montre par le calcul que la translation suivant l'axe c (47 cm⁻¹ à 300 K) contribue peu à la variation des distances $H-H$ des cycles centraux et de ce fait n'apparaît pas dédoublée par effet tunnel.

Remarques. — 1) Le mode interne situé à 212 cm⁻¹ à 300 K se dédouble aussi ($\Delta\nu = 15$ cm⁻¹) dès 173 K par effet tunnel. Il s'agit probablement d'une excitation qui favorise le passage d'une configuration à l'autre.

2) Mouvement de torsion de la molécule.

Les deux modes 59 (b_u) et 74 (a_u) cm⁻¹ dont l'intensité à 300 K est comparable à celle des autres modes n'ont pas été attribués plus haut à des modes de réseau.

— Le mode situé à 59 cm⁻¹ subit peu de discontinuité lors du changement de structure et nous l'attribuons à une vibration interne (torsion de la molécule de p-terphényle autour de son grand axe OU , le noyau central restant immobile, les deux autres noyaux tournent en sens inverse d'un angle égal). Il se dédouble à 113 K sous l'action de l'effet tunnel en deux composantes à 62 et 66 cm⁻¹ qui passent à 63 et 69 cm⁻¹ lorsque la température atteint 1,3 K. Ce qui est remarquable c'est que contrairement aux autres

modes de réseau celui-ci reste polarisé suivant a et ne donne aucune composante suivant b même lorsque la maille est devenue triclinique. Cela montre que le dédoublément n'est pas dû au changement de structure.

— Le mode situé à 74 cm⁻¹ à 300 K voit sa fréquence diminuer jusqu'à ce que la température atteigne 153 K et ensuite croître à nouveau lorsqu'on refroidit le cristal jusqu'à 1,3 K. Cette bande serait due à la combinaison du mode b_u actif en absorption infrarouge (59 cm⁻¹ à 300 K) et du mode actif en diffusion Raman situé à 16 cm⁻¹. L'intensité de cette combinaison déjà faible à 300 K diminue rapidement avec l'abaissement de la température et se trouve complètement masquée vers 153 K par la composante 71,5 cm⁻¹ du mode $T'_b(b_u)$ qui apparaît lors du changement de structure.

4. **Conclusion.** — L'étude de la variation des fréquences des modes de réseau du p-terphényle en fonction de la température nous permet de montrer :

1) Que chacun des trois modes translationnels situés à 47, 70 et 97 cm⁻¹ à 300 K donne trois composantes au voisinage de la température critique par suite de l'augmentation du nombre de molécules dans la maille élémentaire qui devient triclinique ;

2) La transition de phase est une transition ordre (basse température)-désordre dynamique, elle se fait progressivement sur 60 K avec apparition de nouvelles raies dans la phase basse température, certaines apparaissent dès 173 K d'autres à 113 K seulement ;

3) Plusieurs niveaux de vibration interne et externe de fréquence supérieure à 50 cm⁻¹ se dédoublent par effet tunnel dans la phase basse température. Il s'agit d'un effet tunnel entre deux configurations possibles du cristal à basse température qui semble dédoubler de nombreux niveaux avec un effet d'autant plus grand que leur fréquence est plus élevée. Cet effet se voit dès 173 K pour la raie interne à 216 cm⁻¹ et à 18 K seulement pour la raie externe à 71 cm⁻¹.

Bibliographie

- [1] PICKETT, L. W., *Nature (London)* **131** (1933) 513.
- [2] WYNCKE, B., Thèse, Nancy (1970).
- [3] WYNCKE, B., HADNI, A. et GERBAUX, X., *J. Physique* **31** (1970) 893.
- [4] MARQUETON, Y. et DECAMPS, E. A., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **271** (1970) 644-647.
- [5] BAUDOUR, J. L., Thèse Rennes (1975).
- [6] HADNI, A., STRIMER, P., THOMAS, R., DUGUE, M., GOULLIN, J. F., GREMILLET, M. and MOULIN, M., *Phys. Stat. Sol. (a)* **5** (1971) 707.
- [7] BAUDOUR, J. L., CAILLEAU, H., DULUGEARD, Y., DESUCHE, J., GIRARD, A. et MEINNEL, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **32** (1976) 5-10.
-