



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium a Basse Temperature - II -Vibrations Externes

J. de Villepin ^a & A. Novak ^a

^a Laboratoire de Chimie Physique, C. N. R. S. - 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. de Villepin & A. Novak (1974): Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium a Basse Temperature - II -Vibrations Externes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 28:1-2, 21-36

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083150>

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.

Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium a Basse Temperature - II - Vibrations Externes

J. de VILLEPIN et A. NOVAK

*Laboratoire de Chimie Physique
C. N. R. S. - 2, rue Henri Dunant
94320 - THIAIS
France*

(Received March 22, 1973, in revised form May 10, 1973)

Les spectres infrarouge et Raman des cristaux de N_2H_4Cl , N_2D_4Cl , N_2H_4Br et N_2D_4Br à 90 K ont été étudiés entre 500 et 30 cm^{-1} . Le dichroïsme infrarouge a été mesuré pour les cristaux orientés de N_2H_4Cl , N_2D_4Cl et N_2H_4Br . Les 33 vibrations externes prévues dans l'approximation $k = 0$ ont été identifiées pour chacun des cristaux. Une attribution aux types de symétrie est donnée pour 30 vibrations ($9 A_g + 9 B_g + 6 A_u + 6 B_u$) du bromure et pour 31 vibrations ($7 A_1 + 9 A_2 + 8 B_1 + 7 B_2$) du chlorure d'hydrazinium. Une description approchée des mouvements est proposée: sept (six) vibrations paraissent principalement rotationnelles pour N_2H_4Br (N_2H_4Cl) et dix-sept (seize) vibrations surtout translationnelles tandis que neuf (onze) peuvent être décrites comme vibrations de rotation perpendiculaires à l'axe N-N (R'_1) couplées avec les vibrations de translation des cations ("intrachaine").

The infrared and Raman spectra of N_2H_4Cl , N_2D_4Cl , N_2H_4Br and N_2D_4Br crystals at 90 K have been investigated in the 500 - 30 cm^{-1} range. Infrared dichroism of oriented crystals of N_2H_4Cl , N_2D_4Cl and N_2H_4Br has been determined. All the 33 lattice modes expected in the "wave-number-vector equals zero" approximation have been identified for each of the crystals. An assignment in terms of symmetry species is given for 30 vibrations ($9 A_g + 9 B_g + 6 A_u + 6 B_u$) for hydrazinium bromide and for 31 vibrations ($7 A_1 + 9 A_2 + 8 B_1 + 7 B_2$) for hydrazinium chloride. An approximate description of the external motions is proposed: seven (six) vibrations appear to be predominantly rotational and seventeen (sixteen) mainly translational ones for N_2H_4Br (N_2H_4Cl). The remaining nine (eleven) modes can be described approximately as rotational vibrations perpendicular to the N - N axis (R'_1) mixed with "intrachain" translational vibrations of cations.

INTRODUCTION

Dans ce mémoire nous présentons une étude des spectres de vibration de basse fréquence ($500-30 \text{ cm}^{-1}$) des cristaux de chlorure et bromure d'hydrazinium et de leurs dérivés deutériés $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$ à la température de l'azote liquide. Le but principal de ce travail est de proposer une attribution détaillée des bandes dues aux vibrations externes. Aucun mémoire spectroscopique concernant les basses fréquences de ces composés n'a été publié à notre connaissance.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La préparation des composés a été décrite dans l'article précédent.¹ Les échantillons ont été étudiés sous forme de poudre cristalline -en suspension dans le nujol en absorption et dans des tubes en verre scellés en diffusion. Les mesures de dichroïsme infrarouge ont été faites sur des films orientés de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$ avec la face (100) développée; l'orientation de la lame de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ était ($h01$).¹ Une cellule à froid classique refroidie à l'azote liquide, avec les faces extérieures en polyéthylène ou téflon et intérieures en silicium ou iodure de césium, a été utilisée pour les mesures infrarouge. Un cryostat "Cryocirc" Coderg a été employé pour le spectre Raman à 90 K.

Un polariseur par transmission Beckman constitué de feuilles de polyéthylène et un polariseur à grille d'or Perkin Elmer ont permis les mesures de dichroïsme dans la région $500 - 80 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Perkin Elmer 225 et 180, Beckman IR 11 et Cameca double faisceau. Les spectres Raman ont été examinés sur un appareil Coderg PHO équipé avec un laser CRL, modèle 52, à argon ionisé: la raie 4880 \AA° (900 mW) a été utilisée comme raie excitatrice.

DISCUSSION ET RESULTATS

Classement des vibrations

L'analyse vibrationnelle du groupe facteur prévoit 33 vibrations externes optiquement actives pour les cristaux de chlorure et bromure d'hydrazinium.¹ Dans le cas de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ orthorhombique (C_{2v}^{19} , $Z = 4$) les vibrations du réseau peuvent être représentées par $8 \text{ A}_1 + 9 \text{ A}_2 + 8 \text{ B}_1 + 8 \text{ B}_2$ et dans le cas de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ monoclinique (C_{2h} , $Z = 4$) par $9 \text{ A}_g + 9 \text{ B}_g + 8 \text{ A}_u + 7 \text{ B}_u$. Bien que la symétrie cristalline n'oblige pas les molécules à exécuter des mouvements purement rotationnels ou purement translationnels, nous admettrons dans une première approximation, la séparabilité des mouvements R' et T' . En outre notre classement des vibrations

TABLEAU I
Classement des vibrations externes des cristaux de $\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{H}_3\text{Br}$

Description approximative de la vibration	Rapport isotopique calculé à	Type de symétrie						Nombre total b	
		$\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl} (\text{C}_2^1\text{V}, Z = 4)$			$\text{N}_2\text{H}_3\text{Br} (\text{C}_2^6\text{h}, Z = 4)$				
		A_1	A_1	B_1	B_1	A_g	B_g	A_u	B_u
Vibrations de rotation R'	1. Autour de l'axe \tilde{A} parallèle à la liaison $N-N$	$R'1$	1,405	1	1	1	1	1	1
	2. Autour de l'axe \tilde{B} perpendiculaire à la liaison $N-N$	$R'1$	1,163	1	1	1	1	1	1
	3. Autour de l'axe \tilde{C} perpendiculaire à la liaison $N-N$	$R'1$	1,150	1	1	1	1	1	1
Vibrations de translation T'	1. "Cation" (intrachaine)	1,073	2	2	1	1	2	1	6
	2. "Cation-anion"	$\begin{cases} 1,037(\text{Cl}) \\ 1,052(\text{Br}) \end{cases}$	1	1	2	2	1	2	6
	2. "Anion"	2	3	2	2	3	3	2	1
						3	9	8	7
						3	9	9	33

a Calculé à partir des moments d'inertie principaux du cation pour les vibrations R' , des masses des cations pour les vibrations T "cation", des masses réduites de molécules diatomiques $\text{N}_2\text{H}_3\text{-X}$ pour les vibrations T "cation-anion".

b Pour chacun des cristaux.

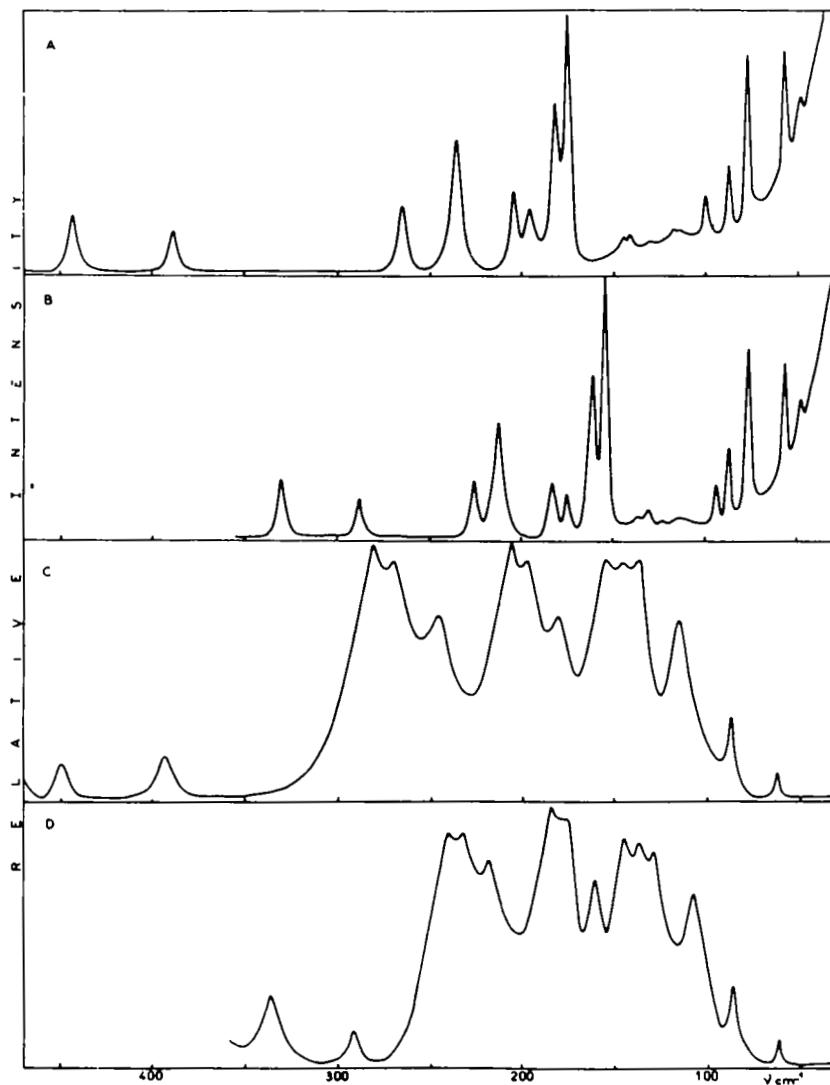


FIGURE 1 Spectres de basse fréquence du bromure d'hydrazinium: (A) Spectre Raman de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$; (B) Spectre Raman de $\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$; (C) Spectre infrarouge de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$; (D) Spectre infrarouge de $\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$. Poudres cristallines.

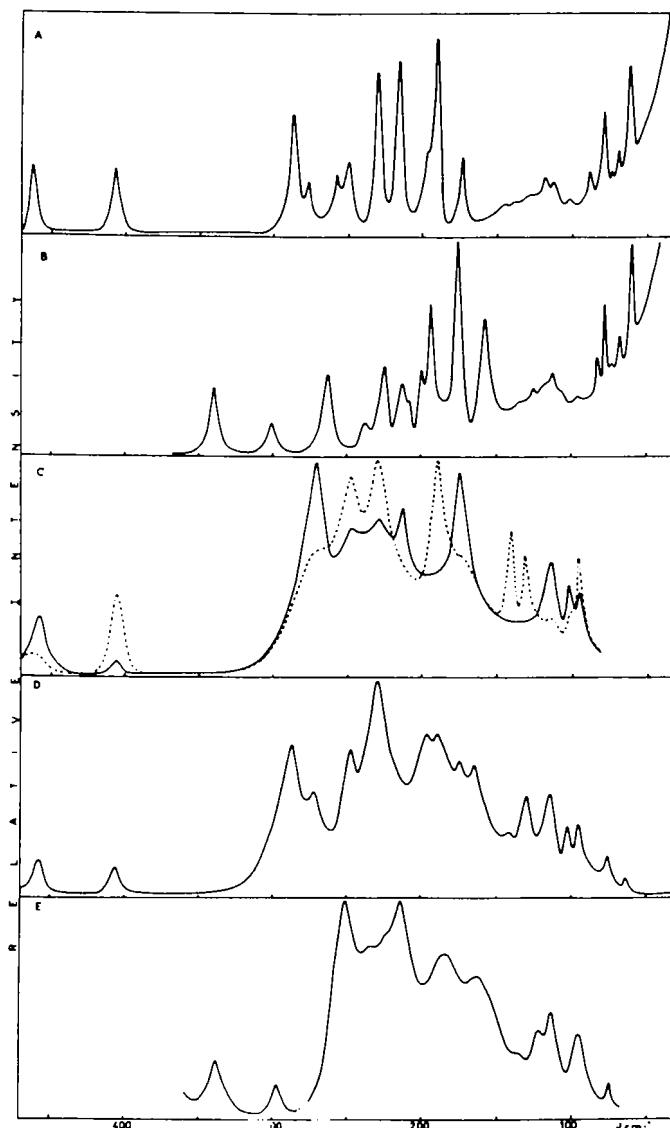


FIGURE 2 Spectres de basse fréquence du chlorure d'hydrazinium: (A) Spectre Raman de N_2H_5Cl ; (B) Spectre Raman de N_2D_5Cl ; (C) Spectre infrarouge du cristal orienté (100) de N_2H_5Cl ; le trait continu représente l'absorption avec E/c et le trait pointillé E_{1c} ; (D) Spectre infrarouge de la poudre cristalline de N_2H_5Cl ; (E) Spectre infrarouge de la poudre cristalline de N_2D_5Cl .

idéalisé (Tableau 1) divise les vibrations de rotation des ions $N_2H_5^+$ en trois types suivant les axes qui correspondent aux moments d'inertie principaux I_A , I_B et I_C . En ce qui concerne les vibrations T' , nous distinguerons, dans une approximation assez grossière, trois types de mouvements: (1) les vibrations "cations" où les mouvements T' ne sont pas accompagnés de ceux des anions d'une façon importante; ces vibrations peuvent être désignées aussi comme vibrations T' "intrachaine" parce que les forces entre les ions de la même chaîne paraissent assez importantes¹; (2) les vibrations "cation-anion" auxquelles tous les ions participent et (3) les vibrations "anion" où le mouvement translatoire des anions n'est pas suivi des cations. Cette idéalisation des mouvements, bien qu'elle ne soit pas toujours respectée comme l'on verra plus loin, nous paraît utile pour discuter l'attribution des bandes. Les rapports des fréquences isotopiques calculés dans le tableau 1 sont assez différents pour certains types de mouvement. Si les vibrations sont "pures", les rapports v/v' nous permettent de distinguer les vibrations R' , autour de l'axe $N-N$ (parallèle I) des vibrations R'_1 perpendiculaires à cet axe, mais ne permettent pas de différencier les vibrations R'_1 autour des axes I_B et I_C , par exemple. Pour les vibrations T' , d'autre part, on attend des rapports v/v' plus élevés lorsque les cations $N_2H_5^+$ participent d'une façon importante au mouvement étudié.

Résultats expérimentaux

Les spectres infrarouge et Raman de basse fréquence des cristaux de N_2H_5Cl , N_2D_5Cl , N_2H_5Br et N_2D_5Br sont représentés dans les Figures 1 et 2. Les symboles utilisés pour les mesures du dichroïsme sont les mêmes que dans l'article précédent.¹ Les fréquences, les intensités relatives infrarouge et Raman, la polarisation infrarouge, les rapports de fréquences isotopiques v/v' et l'attribution proposée sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3.

Analyse des spectres

1. Bromure d'hydrazinium

L'interprétation des spectres de basse fréquence du bromure d'hydrazinium est basée sur (a) les valeurs de v/v' (b) le dichroïsme infrarouge, (c) les considérations d'intensité relative Raman et (d) l'approximation de la chaîne des cations isolée.

a) **Rapport des fréquences isotopiques.** Les bandes infrarouge et Raman peuvent être classées en cinq groupes suivant les valeurs de v/v' observées: groupe I: 1,34 et 1,35; groupe II: 1,17; groupe III: 1,11-1,13; groupe IV: 1,056-1,075 et groupe V: 1 (Tableau 2). Nous les discuterons successivement.

TABLEAU II
Spectres raman et infrarouge du cristal de bromure d'hydrazinium à 90 K

N_2H_4Br	Attribution	ν	N_2D_2Br (poudre)	
			Infrarouge	Raman
Infrarouge ^a (cristal orienté) et polarisation ^b	Raman (poudre)			
449 (mf) π	A_u		1,340 335 m	
	443 m	A_g	1,342	330 m
393 (mf) σ	B_u	Vibrations de rotation $R' \perp$	1,350 291 mf	
	389 m	B_g	1,351	288 m
281 (TF) π	A_u	Vibrations de rotation $R' \perp$	1,170 240 TF	
270 (TF)	B_u		1,168 232 TF	
	266 m	B_g	1,172	227 m
244 (F) π	A_u	Vibrations de rotation $R' \perp$	1,114 219 F	
	A_g		1,108	213 mf
205 (TF) σ	B_u	Vibrations de rotation $R' \perp$ couplées avec vibrations de translation T' 'cation'	1,114 184 TF	
	B_g		1,114	184 m
197 (TF) σ	B_u		1,119 176 TF	
	B_g	couplées avec vibrations de translation T' 'cation' (intrachaine)	1,119	176 m
180 (F) π	A_g		1,123	163 F
	A_u	T' 'cation-anion'	1,125 160 F	
	176 TF	A_g	1,128	156 TF
154 (TF)	B_u	1,062 145 TF		
	146 f	B_g	1,058	138 f
145 (TF)	A_u	T' 'cation'	1,074 135 TF	
	142 f	A_g	1,076	132 f
138 (TF)	B_u	T' 'cation-anion'	1,062 130 TF	
	132 tf	B_g	1,056	125 tf
	118 f	A_g	~1	
	115 f	B_g	~1	116 f
114 (F) π	A_u	T' 'cation-anion'	1,065 107 F	
	101 m	A_g	1,063	95 m
	89 m	B_g	1,011	88 m
87 (m)			1	87 m
	79 F	A_g	1,013	78 F
62 (mf)	59 mf	A_g	1	62 mf
	50 f	B_g	1,017	58 mf
47 c			1	50 f
			47 c	

^a Les intensités relatives sont celles des bandes dans le spectre du cristal non orienté.

^b Pour une bande π , le moment de transition est parallèle à l'axe b du cristal. Pour une bande σ , le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

^c Bande faible observée seulement dans le spectre du cristal orienté.

TABLEAU III
Spectres raman et infrarouge du cristal de chlorure d'hydrazinium à 90 K

N ₂ H ₄ Cl		Attribution		N ₂ D ₄ Cl	
Infrarouge		Raman		Infrarouge	
Orienté (100)	Non orienté	Non orienté		Orienté (100)	Non orienté
Polarisation <i>a</i>			Polarisation <i>a</i>	Polarisation <i>a</i>	Non orienté
458 π	458 <i>mf</i> 407 <i>mf</i>	462 <i>m</i>	A_1 A_1 B_1 B_3	Vibrations de rotation $R' \mathcal{I}$	1,359 1,355 1,360 1,362
406 σ		408 <i>m</i>			338 π 298 σ
				Vibration R'_1 couplée avec vibration T' 'cation (intra-chaîne)	338 <i>m</i> 298 <i>mf</i>
		287 <i>mf</i>	A_1		340 <i>m</i>
				Vibration R'_1 rotation R'_1	300 <i>mf</i>
				1,091	263 <i>m</i>
		287 F	B_1	1,148	
					250 <i>TF</i>
		277 <i>mf</i>	A_1	T' 'cation-anion'	263 <i>m</i>
				1,053	
273 π	273 <i>mf</i>		A_1	Vibration de rotation R'_1	233 π 233 <i>F</i>
				1,172	

— Pour une bande π , le moment de transition est parallèle à l'axe c du cristal. Pour une bande σ , le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

b) Dichroïsme infrarouge. Rappelons que (1) pour l'orientation donnée des cristaux, les bandes parallèles (π) correspondent aux vibrations de type A_u et les bandes perpendiculaires (σ) aux vibrations de type B_u . Le cristal étudié était partiellement orienté et les différences d'intensité entre deux orientations, bien qu'elles n'étaient pas très grandes, ont permis de définir la polarisation de neuf bandes infrarouge (Tableau 2).

c) Intensité relative Raman. On s'attend à ce que les bandes dues aux vibrations totalement symétriques A_g soient plus intenses que les bandes de type B_g pour le même type de mouvement, ce qui paraît être vérifié dans ce cristal. En outre, les intensités sont parfaitement reproductibles quand on passe de N_2H_5Br à N_2D_5Br .

d) Chaîne isolée. Le massif cristallographique d'une chaîne supposée isolée contient deux ions $N_2H_5^+$ et la symétrie du groupe facteur de ce cristal unidimensionnel est isomorphe de C_2 . Dans ces conditions, on attend pour chaque mouvement deux vibrations: une symétrique (*A*) et une antisymétrique (*B*) par rapport à l'axe de la chaîne. Cela veut dire que les vibrations A_g et A_u du cristal sont confondues en type *A* de la chaîne et les vibrations B_g en type *B*. En négligeant ainsi les forces entre les cations et anions nous supprimons les couplages intermoléculaires sauf ceux entre les cations de la même chaîne. Cette approximation peut servir de critère d'attribution: si l'écart entre les fréquences dues au même type de mouvement (une libration R' , par exemple) est grand, les vibrations correspondantes sont attribuées aux types *A* et *B*; par contre si cet écart est petit, les vibrations appartiennent au type *A* (A_g et A_u du cristal) ou *B* (B_g et B_u du cristal).

Groupe I. Les bandes infrarouge à 449 et 393 cm^{-1} ainsi que les raies Raman à 443 et 389 cm^{-1} se déplacent d'un facteur $1,34$ ou $1,35$ après la deutérialisation et peuvent donc être attribuées aux vibrations de rotation autour d'un axe qui coïncide plus ou moins avec la liaison $N-N$ (R'_1). Les bandes infrarouge à 449 et 393 cm^{-1} ont le dichroïsme π et σ et correspondent respectivement aux types A_u et B_u . L'écart entre ces deux fréquences (56 cm^{-1}) est grand comme attendu. D'autre part, l'écart entre la bande infrarouge à 449 cm^{-1} et la bande Raman à 443 cm^{-1} , est faible et les deux vibrations doivent appartenir au type *A*. Il en est de même pour les bandes à 393 et 389 cm^{-1} toutes deux du type *B*. L'attribution des raies Raman qui en découle est bien compatible avec les intensités relatives, la bande A_g à 443 cm^{-1} étant plus intense que la bande B_g à 389 cm^{-1} .

Groupe II. Deux bandes IR très intenses à 281 et 270 cm^{-1} et une bande Raman à 266 cm^{-1} donnent des rapports isotopiques voisins de $1,17$ et sont dues aux vibrations de rotation autour d'un axe perpendiculaire à la liaison $N-N$ (R'_1). La paire IR présente un dichroïsme opposé $\pi-\sigma$, ce qui fait correspondre

la première bande au type A_u et la seconde au type B_u . La raie Raman, relativement faible, est plus proche de la bande B_u que de la bande A_u et appartient sans doute au type B_g (Tableau 2). La raie Raman de type A_g correspondante est observée parmi les bandes du groupe III mais elle ne correspond plus à une libration pure.

Groupe III. Quatre fortes bandes d'absorption (244, 205, 197, 180 cm^{-1}) et cinq raies Raman (236, 205, 197, 183 et 176 cm^{-1}) se déplacent vers les basses fréquences avec un rapport qui varie de 1,11 à 1,13 lorsqu'on deutérie le cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$. Contrairement aux groupes I et II, le mouvement dominant paraît difficile à préciser: les rapports ν/ν' sont supérieurs à celui attendu pour un mouvement purement translationnel et inférieur à celui d'une libration pure. Il s'agit sans doute d'un couplage entre les vibrations R'_\perp et T' des cations (intrachaine).

La polarisation des bandes infrarouge 244 (π)-205 (σ) et 197 (σ)-180 (π) permet de les attribuer respectivement aux paires A_u - B_u et B_u - A_u . Les raies Raman 236-205 cm^{-1} et 197-176 cm^{-1} sont donc assignées aux paires des vibrations A_g - B_g et B_g - A_g en accord avec leurs intensités relatives et parce que l'écart des fréquences A_g - A_u ou B_g - B_u pour chaque paire est plus faible que l'écart A_u - B_g ou A_g - B_u .

Enfin, il reste dans le spectre Raman une bande intense à 183 cm^{-1} qui semble désignée pour correspondre à la vibration R'_\perp de type A_g du groupe II. En principe, si le mouvement était purement rotationnel, elle devrait se situer près de 280 cm^{-1} où absorbe une vibration R'_\perp de type A_u . Apparemment, ce n'est pas le cas ($\nu/\nu' = 1,12$) et elle est vraisemblablement couplée avec une vibration T' intrachaine, ce qui expliquerait un écart de 100 cm^{-1} de son équivalent infrarouge.

Groupe IV. Quatre bandes infrarouge de forte intensité (154, 145, 138 et 114 cm^{-1}) et quatre bandes Raman assez faibles (146, 142, 132 et 101 cm^{-1}) donnent des rapports isotopiques compris entre 1,056 et 1,076.

Les valeurs les plus élevées et les plus proches de la valeur calculée (1,073) pour une vibration de translation T' "intrachaine" sont observées pour la bande infrarouge à 145 cm^{-1} et la bande Raman à 142 cm^{-1} . Nous les faisons correspondre à ce mouvement et leurs types de symétrie sont respectivement A_u et A_g : ce sont les dernières vibrations "intrachaine" qu'il restait à attribuer comme le montre le Tableau 1.

Trois paires de bandes infrarouge-Raman; 154-146, 138-132 et 114-101 cm^{-1} , présentent des rapports voisins de 1,06 indiquant une participation des anions aux mouvements de translation. Nous les désignerons comme vibrations T' "cation-anion". Il est caractéristique que l'intensité des bandes infrarouge de la région 160-100 cm^{-1} est très forte et celle des raies Raman très faible; la faible intensité Raman pourrait s'expliquer par l'absence de la contribu-

tion des vibrations de rotation à ces mouvements.

En ce qui concerne l'attribution de ces six bandes aux types de symétrie, la (seule) polarisation π de la bande IR à 114 cm^{-1} l'attribue au type A_u ; la raie Raman voisine à 101 cm^{-1} est la plus intense de la région et probablement A_g . Les deux autres bandes infrarouge doivent être dues au type B_u et les deux autres bandes Raman au type B_g comme il découle du classement des vibrations "cation-anion" du Tableau 1.

Groupe V. Trois bandes infrarouge ($87, 62$ et 47 cm^{-1}) et six bandes Raman ($118, 115, 89, 79, 59$ et 50 cm^{-1}) ne se déplacent pratiquement pas après la substitution isotopique. Elles correspondent donc aux vibrations T' auxquelles les cations ne participent pas ou participent très peu. Les trois bandes d'absorption appartiennent à deux vibrations de type A_u et une vibrations de type B_u suivant le classement des vibrations de translation "anion" du Tableau 1. Aucune attribution spécifique n'est proposée.

Les six raies Raman, d'autre part, doivent être dues à trois vibrations de type A_g et à trois vibrations de type B_g . Il est probable que les doublets $118-115, 89-79$ et $59-50$ correspondent aux paires A_g-B_g et que la bande plus intense soit A_g . C'est ainsi que nous attribuons les deux dernières paires, la différence d'intensité des composantes du premier doublet n'étant pas suffisamment grande pour permettre une attribution spécifique.

En conclusion, les 33 vibrations externes prévues pour le cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$, appartenent au groupe spatial C_{2h}^6 et contenant 4 molécules par maille de Bravais, ont été observées. Une attribution aux types de symétrie est proposée pour 30 vibrations ($9 A_g + 9 B_g + 6 A_u + 6 B_u$). Sept vibrations paraissent presque purement rotationnelles et nous pouvons distinguer quatre R' , et trois R'_1 . Dix-sept mouvements sont pratiquement translationnels et une différenciation entre les vibrations T' "cation" (deux), "cation-anion" (six) et "anion" (neuf) nous paraît possible. Les neuf autres vibrations correspondent sans doute aux mouvements de rotation R'_1 et de translation T' des cations (intrachaine) couplés entre eux.

2 Chlorure d'hydrazinium

L'analyse des spectres du chlorure d'hydrazinium est fondée essentiellement sur les mêmes critères que dans le cas du bromure. La symétrie du cristal est cependant différente et le comportement de certaines bandes après la deutérialisation également. Cette dernière circonstance nous oblige à discuter les régions spectrales au lieu des groupes de bandes.

a) Rapports v/v' . Exception faite des huit librations, les rapports v/v' varient dans un intervalle plus large -entre 1,12 et 1,01- que dans le cas précédent. Les groupes de bandes suivant les valeurs v/v' sont donc moins nombreux et moins bien définis.

b) Dichroïsme infrarouge a été mesuré pour les cristaux bien orientés de N_2H_5Cl et N_2D_5Cl . Seul le premier est représenté sur la Figure 2. La polarisation a été déterminée pour 14 bandes d'absorption sur les 16 actives pour l'orientation (100) (Tableau II). Rappelons que les bandes parallèles (π) correspondent aux vibrations de type A_1 et les bandes perpendiculaires (σ) au type B_2 .¹

La comparaison des spectres infrarouge des cristaux orientés et non-orientés permet d'identifier les vibrations de type B_1 , interdites pour l'orientation (100). Parfois celles-ci apparaissent comme de nouvelles bandes bien définies sur les spectres des poudres; d'autres fois elles ne sont pas résolues et se manifestent près de la composante B_2 en modifiant légèrement la fréquence de la bande résultante par rapport à celle de la bande purement B_2 du cristal orienté.

c) La comparaison des spectres infrarouge et Raman rend l'attribution des vibrations de type A_2 , interdites en absorption, possible. Dans quelques cas, les spectres Raman facilitent l'identification des vibrations de type B_1 , les raies étant mieux résolues.

d) Chaîne isolée. Comme pour le bromure d'hydrazinium, le motif de la chaîne contient deux cations $N_2H_5^+$. La corrélation entre les symétries C_2 de la chaîne et C_{2v}^{19} du cristal nous permet d'affirmer que les vibrations A_1 et A_2 du cristal correspondent aux vibrations A de la chaîne et de même les modes B_1 et B_2 au type B . On s'attend donc au moins pour certaines vibrations "intrachaîne" à ce que l'écart entre les fréquences A_1 et A_2 (ou B_1 et B_2) soit inférieur à l'écart entre les vibrations A et B pourvu qu'il s'agisse du même type de mouvement.

Région 500 - 300 cm⁻¹. Les bandes infrarouge à 458 et 406 cm⁻¹ du cristal orienté, ayant respectivement les polarisations π et σ et un rapport $\nu/\nu' \sim 1,36$, peuvent être attribuées aux vibrations de rotation R' , de types A_1 et B_2 . Le spectre de la poudre ne résout pas les composantes B_1 et B_2 dont les fréquences sont attendues proches et il en est de même du spectre Raman. La raie Raman à 462 cm⁻¹ dont la fréquence est voisine de la bande A_1 à 458 cm⁻¹ est sans doute due à la vibration R' de type A_2 . Comme pour le cristal de N_2H_5Br , l'écart entre les fréquences A et B est voisin de 53 cm⁻¹.

Région 300-250 cm⁻¹. Le spectre du cristal orienté présente une bande π à 273 cm⁻¹ et il lui correspond la bande π à 233 cm⁻¹ du composé N_2D_5Cl . Son attribution à un vibration R' de type A_1 paraît assurée. Le spectre d'absorption de la poudre fait apparaître une nouvelle bande intense à 287 cm⁻¹ dont le rapport $\nu/\nu' = 1,15$: elle est donc due à une vibration R' de type B_1 . Le spectre Raman possède trois raies dans cette région: 287, 277 et 258 cm⁻¹. La bande Raman à 287 cm⁻¹ bien qu'ayant la même fréquence que la bande infrarouge de la poudre doit correspondre à un autre type de mouvement parce que son rapport

isotopique $\nu/\nu' = 1,09$ est beaucoup plus faible: il doit y avoir un couplage entre les vibrations R'_1 et T' "intrachaine". Elle appartient au type de symétrie A_2 parce que la bande analogue du produit deutérié à 263 cm^{-1} n'a pas d'équivalent en absorption.

La fréquence à 277 cm^{-1} dont l'équivalent deutérié est aussi à 263 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 1,053$) est donc du type A_2 et peut être considérée comme une vibration de caractère plutôt translationnel à cause de son rapport isotopique beaucoup plus faible. La bande Raman à 258 cm^{-1} , absente du spectre infrarouge et dont l'équivalent deutérié est à 238 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 1,084$), correspond sans doute à une vibration A_2 provenant d'un couplage entre vibrations R'_1 et T' "intrachaine".

Une autre possibilité consiste à faire correspondre respectivement les fréquences 238 et 225 cm^{-1} du cristal deutérié aux bandes Raman 277 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 1,16$) et 258 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 1,15$). Elle est moins probable car le produit des rapports isotopiques observés pour l'ensemble des vibrations de symétrie A_2 est alors beaucoup plus grand que la valeur calculée pour ce type de symétrie et que les valeurs observées pour les autres types de symétrie.

Région 250-170 cm⁻¹. L'ensemble des données infrarouge et Raman des cristaux $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$ (Tableau III) permet d'identifier dans cette région huit fréquences différentes dont les rapport isotopiques varient entre $1,11$ et $1,08$. Comme dans le cas du cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$, elles doivent correspondre principalement aux vibrations R'_1 accompagnées des mouvements de translation des cations ("intrachaine").

L'attribution au type de symétrie B_2 est évidente pour les bandes d'absorption σ à 248 , 228 et 174 cm^{-1} et au type A_1 pour les bandes π à 216 et 174 cm^{-1} . Le spectre de la poudre fait apparaître une nouvelle bande à 197 cm^{-1} , donc B_1 ; deux autres bandes de type B_1 doivent probablement être celles à 230 et 250 cm^{-1} qui de manifestent en absorption et en diffusion sans être séparées des composantes B_2 à 228 et 248 cm^{-1} . Par contre, dans le spectre Raman du produit deutérié, les composantes B_2 et B_1 sont résolues à 212 et 208 cm^{-1} .

Enfin à la fréquence Raman à 216 cm^{-1} , correspondent deux fréquences Raman du cristal deutérié: 199 et 194 cm^{-1} . La première a un équivalent infrarouge tandis que la deuxième n'en a pas. Celle-là doit être du type A_2 , ce qui implique que la raie Raman de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ à 216 cm^{-1} correspond aux types A_1 et A_2 superposés.

Région 170-30 cm⁻¹. Les données spectroscopiques du Tableau III nous amènent à identifier 15 fréquences différentes entre 170 et 30 cm^{-1} . Les rapports isotopiques de ces fréquences sont compris entre $1,01$ et $1,08$, ce qui indique que la participation des vibrations de rotation ne peut pas être importante. La faible intensité des raies Raman dans la région $170-90 \text{ cm}^{-1}$, comme sans le

spectre du bromure, est compatible avec cette hypothèse. Par contre, un discernement entre les vibrations "cation", "cation-anion" et "anion" nous paraît beaucoup plus difficile que pour le bromure d'hydrazinium. Nous considérerons les 15 fréquences comme dues à des vibrations "cation-anion"; il est probable que les fréquences à 165, 118, 112, 79, 75, 70 et 62 cm^{-1} correspondent aux vibrations auxquelles les cations participent moins et celles à 137, 128 et 89 cm^{-1} aux vibrations auxquelles les cations participent plus. La différence de comportement des vibrations de translation T' entre le bromure et le chlorure d'hydrazinium ne paraît pas suprenante: la masse de l'ion Br^- est considérablement plus grande que celle du cation tandis que les masses des ions N_2H_5^+ et Cl^- sont assez semblables.

Attribution aux types de symétrie - Le dichroïsme IR nous permet d'attribuer les bandes σ à 141, 131 et 95 cm^{-1} au type B_2 et les bandes π à 113 et 102 cm^{-1} au type A_1 . La bande à 113 cm^{-1} est double: elle n'est pas résolue dans le spectre de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ mais dans le spectre de $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$, elle présente deux composantes π à 115 et 110 cm^{-1} . Enfin, la polarisation des bandes à 75 et 62 cm^{-1} n'a pas été déterminée: le fait qu'elles apparaissent sur le spectre du cristal orienté les fait assigner aux types A_1 ou B_2 . Une nouvelle bande, à 165 cm^{-1} , est observée sur le spectre du cristal non-orienté: elle appartient donc au type B_1 . Deux autres vibrations de type B_1 possèdent probablement les fréquences 128 et 79 cm^{-1} ; elles apparaissent en Raman et se manifestent sur le spectre infrarouge de la poudre: n'étant pas séparées des composantes B_2 , elles ont les fréquences intermédiaires entre celles du cristal orienté et les fréquences Raman.

Onze raies sont observées en Raman. Celles à 137, 89 et 70 cm^{-1} n'ont pas d'équivalent infrarouge et correspondent donc au type A_2 . Dans le spectre Raman de $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$, outre les raies analogues à 126, 84 et 69 cm^{-1} , la bande à 106 cm^{-1} doit aussi appartenir au type A_2 n'ayant pas de correspondance en absorption. Elle est sans doute superposée à la raie A_1 à 112 cm^{-1} dans le spectre du cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

En conclusion, les 33 vibrations externes prévues pour le cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, appartenant au groupe spatial C_{2v}^{19} et contenant 4 molécules par maille de Bravais, ont été identifiées. Une attribution aux types de symétrie est proposée pour 31 vibrations (7 A_1 + 9 A_2 + 8 B_1 + 7 B_2). Six vibrations correspondent principalement aux librations dont 4 R' , et 2 R'_1 . Seize vibrations paraissant plutôt translationnelles mettent en jeu les cations et les anions. Onze mouvements restants peuvent être décrits comme des vibrations R'_1 accompagnées des vibrations T' des cations (intrachaine).

Remerciements

Nous remercions M. F. Romain pour l'enregistrement des spectres Raman.

Bibliographie

1. Villepin, J. de et Novak, A., 'Spectres infrarouge et Raman des cristaux de chlorure et bromure d'hydrazinium à basse température – I. Vibrations internes', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 27 3/4 (1974), pp. 391-415.