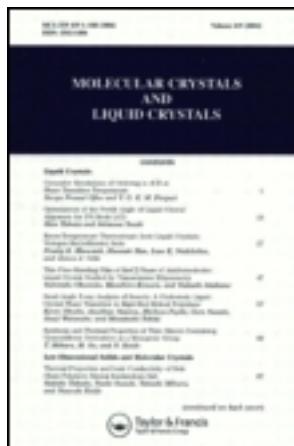


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 21 February 2013, At: 12:41
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number:
1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street,
London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Transitions Vibrationnelles De l'Hexamethylenetetramine en Phase Solide

M.-P. Chédin ^a, Jean-Pierre Le Rolland ^a,
Georgette Capderroque ^a & GÉRard G. Dumas ^a

^a Laboratoire de Physique Moléculaire I,
Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 1er
étage, 4 Place Jussieu, 75230, Paris, Cedex 05,
France

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: M.-P. Chédin , Jean-Pierre Le Rolland , Georgette Capderroque & GÉRard G. Dumas (1981): Transitions Vibrationnelles De l'Hexamethylenetetramine en Phase Solide, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 78:1, 67-84

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108082148>

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 Vibrationnelles De l'Hexamethylenetetramine en Phase Solide

MARIE-PAULE CHÉDIN, JEAN-PIERRE LE ROLLAND,
GEORGETTE CAPDERROQUE et GÉRARD G. DUMAS

*Laboratoire de Physique Moléculaire I, Université Pierre et Marie Curie, Tour 22,
1er étage, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

(Received August 6, 1981)

The infrared and Raman spectra of polycrystalline hexamethylenetetramine (H.M.T.) at 300 and 80 K have been recorded. For optically active fundamental vibrations the previous data have been fully confirmed; for the observed two-phonons processes it has been found that in some of them all the lattice normal modes (at wave vector different from zero) are involved while for the quasi totality of the other bands (or lines) only the internal vibrations are concerned. From the full assignment of these overtones and combinations the frequencies of all the optically inactive normal modes have been deduced; some of these last results have been found in fairly good agreement with data given by other experiments. The "abnormal" features observed in the infrared spectra of H.M.T. in KBr pellets have been readily related to the formation of a charge transfer complex between H.M.T. with bromide anions.

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de l'hexaméthylénététramine polycristalline ont été enregistrés à 300 et 80 K. Pour les vibrations fondamentales optiquement actives, les données les plus récentes se trouvent confirmées. Parmi les processus additifs à deux phonons observés, nous avons pu séparer ceux qui impliquent les modes de réseau et ceux qui ne concernent seulement que les vibrations internes; l'étude de ces dernières combinaisons, fort nombreuses, nous a permis la détermination des fréquences de tous les modes optiquement inactifs de la molécule H.M.T., certains de ces derniers résultats sont en excellent accord avec les données fournies par d'autres techniques spectroscopiques. Un examen approfondi du spectre de H.M.T. en pastille de KBr montre que celui-ci serait en fait la superposition de deux spectres: l'un relatif à H.M.T. pur, l'autre dû à l'interaction entre le H.M.T. et les ions Br⁻ du bromure de potassium.

I. INTRODUCTION

Chronologiquement, compte tenu de la haute symétrie de l'hexaméthylénététramine (H.M.T.) cristallisé, c'est sur ce composé que furent tentés premiers calculs de dynamique de réseau moléculaire (Cochran et Pawley—1964¹); dans ce premier travail, on rendait compte de l'influence du potentiel inter-

moléculaire par le choix restreint de constantes de forces judicieusement choisies. Ce type d'études, poursuivi et étendu à de nombreux systèmes, fût étayé par de nouvelles données expérimentales (Infrarouge lointain, diffusion Raman basse fréquence, diffusion inélastique de neutrons lents). Dans cette optique, nous étudiâmes le naphtalène, l'anthracène,²⁻⁷ les halogènes,^{3,4,8-10} et d'autres composés⁴; dans les deux dernières références, nous avions abordé la question des processus anharmoniques impliquant un mode normal de vibration interne de la molécule avec les photons externes. Nous avons voulu compléter les calculs et données expérimentales obtenus notamment pour Br₂ et I₂ (résultats publiés seulement en partie,^{4,10} par l'étude la plus complète possible du H.M.T. cristallisé; dans une étape préalable, objet du présent article, nous voudrions préciser les fréquences des modes normaux de vibrations internes du H.M.T. dans sa phase cristalline.

II. GENERALITES. TRAVAUX ANTERIEURS

La molécule de H.M.T. préserve sa symétrie (Td) dans le cristal (groupe d'espace T_d^{3,11}) une molécule par maille élémentaire dans un site de symétrie Td): il en résulte que les règles de sélection pour le gaz et le solide sont identiques. Les 60 modes normaux de vibrations internes se répartissent suivant les représentations du groupe Td: 4 A₁ + A₂ + 5E + 6F₁ + 9 F₂; les règles de sélection indiquent que les modes A₁, E et F₂ sont actifs en diffusion Raman, seuls les modes F₂ sont actifs en absorption infrarouge; on en déduit l'inactivité du mode A₂ et des 6 modes F₁. On ne peut donc affirmer avoir une connaissance exhaustive des propriétés vibrationnelles du H.M.T. sans avoir déterminé au préalable les fréquences de ces modes inactifs.

Etant donnée la haute symétrie du site cristallin, on ne peut espérer lever la dégénérescence des modes dégénérés: le spectre de diffusion Raman doit présenter 18 raies fondamentales (4 A₁ + 5E + 9 F₂) tandis que le spectre infrarouge ne permet d'observer que 9 bandes fondamentales (9 F₂). La plupart des travaux antérieurs ont essentiellement porté sur la détermination des fréquences des modes optiquement actifs.

Dans ce qui suit nous limiterons à l'étude des vibrations moléculaires fondamentales de fréquences inférieures à 1500 cm⁻¹ environ; nous excluons donc celles qui intéressent les modes de valence ν_{CH} , des groupements méthylène dont les spectres sont très complexes du fait certainement de résonances de Fermi impliquant notamment deux modes de déformation δ_{CH} .

Dans la présente hypothèse, le spectre Raman doit présenter 14 raies fondamentales (3 A₁ + 4 E + 7 F₂), les modes F₂ devant donner 7 bandes en absorption infrarouge.

Le spectre de diffusion Raman a été étudié pour la première fois il y a juste un demi-siècle par Krishnamurthi,¹² repris par Kahovec¹³ (en solution ou à

l'état solide) puis par Sunanda Bai¹⁴ qui détermina l'état de dépolarisatoin des raies du composé en solution.

Ces travaux furent repris, en étudiant cette fois des monocristaux orientés, par Mathieu *et al.*¹⁵: ces auteurs purent ainsi classer les raies observées par type de symétrie, ce qui n'avait pu être fait complètement avant eux: dans la région spectrale intéressée, ces auteurs attribuent et précisent les fréquences de 12 des 14 raies attendues (seuls manquent les 2 modes δ_{CH_3} , de symétrie E et A₁, sur lesquels nous reviendrons); par ailleurs ils observent une vingtaine de combinaisons entre 400 et 2850 cm⁻¹.

En outre, la même équipe¹⁶ confirma l'attribution des modes F₂ en étudiant, pour la première fois, le spectre d'absorption infrarouge d'échantillons monocristallins: ils notèrent dans le spectre la présence de nombreuses bandes plus faibles qu'ils interpréterent comme dues à des combinaisons: vibration interne—vibration interne ou vibration interne—vibration externe.

Des études parallèles,^{17,18} menées à la même époque, donnèrent des résultats expérimentaux similaires mais certaines attributions présentèrent un désaccord avec celles données précédemment.¹⁶ Signalons encore les travaux de Shiro¹⁹ confirmant la plus grande partie des résultats de Mathieu *et al.*^{15,16} Plus récemment, Bertie et Solinas²⁰ ont étudié les spectres infrarouge et Raman à basse température de H.M.T. et H.M.T. perdeutériée: la comparaison de leurs spectres ainsi que l'application de la règle des produits permet d'attribuer sans ambiguïté les vibrations fondamentales observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Ces auteurs,¹⁶ prolongeant ainsi les études préliminaires de Mathieu¹⁶ et de Mecke,¹⁸ ont essayé d'attribuer les nombreuses transitions optiques de faible intensité dans le dessein de proposer des fréquences pour les modes normaux optiquement inactifs. En outre, ils ont proposé un spectre calculé²⁰ en bien meilleur accord avec les données expérimentales que celui donné antérieurement.¹⁹

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le H.M.T. (Touzart et Matignon) a été purifié par double sublimation; en diffusion Raman le produit a été étudié dans un capillaire en verre; en absorption infrarouge le produit ainsi traité, mélangé à du KBr, a été étudié sous forme de pastilles (nous verrons plus loin l'importance de l'échantillonnage). Les spectres Raman ont été enregistrés par un spectromètre Jobin-Yvon Ramanor type HG2S: la radiation excitatrice ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) est fournie par un laser à argon ionisé Spectra-Physics modèle 164. La précision en fréquence sur les raies les mieux définies est de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ mais comme la fidélité instrumentale n'est que de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ les fréquences des raies ne seront données qu'à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ près.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, soit avec un appa-

reil Perkin-Elmer 225, soit avec un spectromètre Beckmann IR 4240: ce dernier possédant un expulseur d'échelle est particulièrement adapté à l'étude des bandes de faible intensité (précision $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur les bandes les mieux définies). Les études en fonction de la température (de 400 à 80 K) ont pu être développées:

- en diffusion Raman avec un cryostat Cryocirc Coderg,
- en absorption infrarouge avec une cuve Eurolabo (les spectromètres IR ont été purgés par un courant permanent d'azote gazeux préalablement desséché).

IV. RESULTATS ET COMMENTAIRES

La Figure 1 présente le spectre d'absorption infrarouge de H.M.T. à 80K sous deux épaisseurs différentes: on note entre 1500 et 400 cm^{-1} la présence des 7 bandes F_2 attendues; pour l'échantillon le plus épais on observe (dispersion mise à part) de nombreuses bandes d'intensité faible.

La Figure 3 donne le spectre de diffusion Raman entre 400 et 1500 cm^{-1} (à 80 K).

L'ensemble de nos résultats est consigné dans le Tableau I dans lequel nous rappelons les études antérieures de Mathieu *et al.*^{15,16} et de Bertie²⁰; la nomenclature utilisée pour la dénomination des modes normaux est celle de Herzberg.²¹

Dans l'exploitation des données du Tableau I nous distinguerons d'une part le cas des modes fondamentaux puis celui des autres transitions optiques observées.

IV.1. Modes fondamentaux

A part de légers écarts de fréquence nos résultats recoupent ceux de Mathieu^{15,16} et de Bertie²⁰ sauf pour la région des vibrations de déformation δ_{CH} , pour laquelle nous avions déjà noté des imprécisions: en théorie, nous avons 3 modes de déformation des groupements méthylènes ($1 A_1 + 1 E + 1 F_2$): tous ces modes sont actifs en diffusion Raman. Dans la région "habituelle" où l'on trouve ce type de mode ($1450\text{--}1460 \text{ cm}^{-1}$), en accord avec Mathieu,¹⁵ nous n'observons qu'une seule raie intense située à 1454 cm^{-1} de symétrie E; en particulier, nous ne confirmons pas la présence de raie à 1457 cm^{-1} donnée par Bertie.²⁰ En absorption infrarouge nous n'observons qu'une bande (à 1456 cm^{-1}) qui ne peut être attribuable qu'au seul mode F_2 . Signalons que le H.M.T. adsorbé sur silice²² présente en absorption infrarouge, outre la bande évoquée ci-dessus (déplacée en fréquence (1463 cm^{-1})), un épaulement très net situé à 1468 cm^{-1} , il pourrait s'agir de la bande relative au mode ν_2 (A_1) que l'on

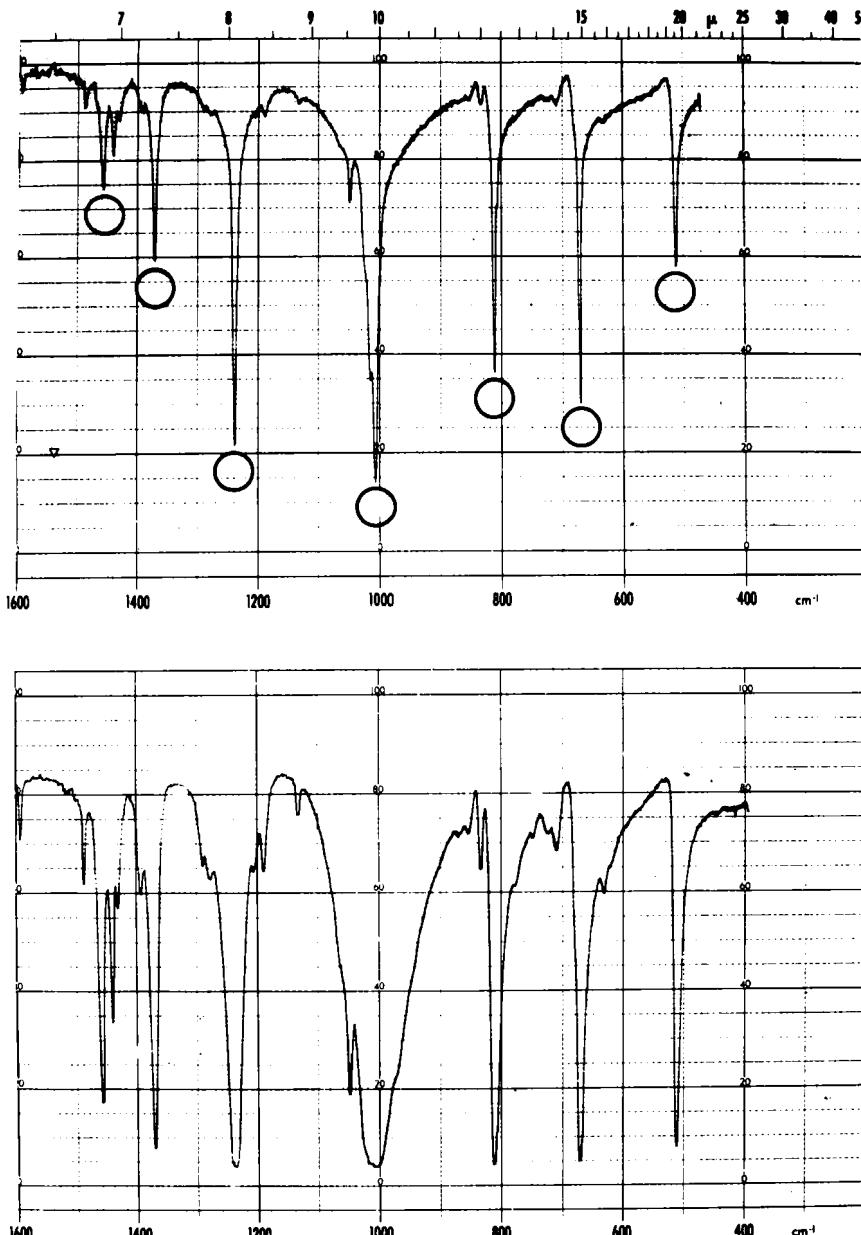


FIGURE 1 Spectre d'absorption infrarouge de H.M.T. polycristallin en pastilles de KBr (300 K); —en haut: échantillon mince; —en bas: échantillon épais; o indique les sept modes de symétrie F₂.

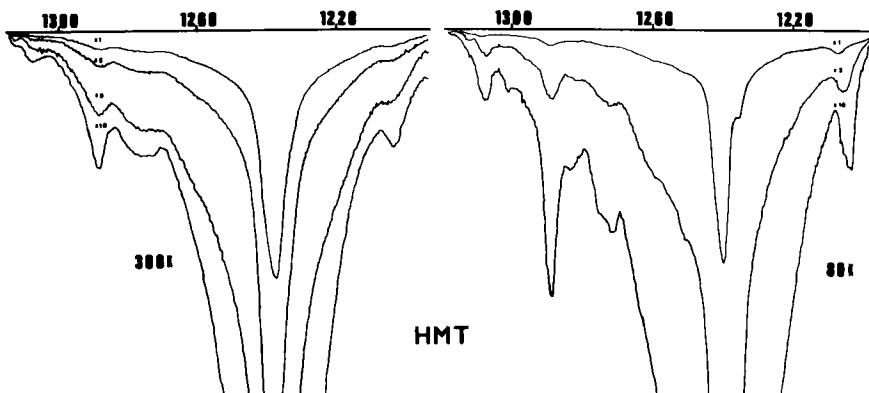


FIGURE 2 Effets de la température et de l'expansion d'échelle sur la bande à 1239 cm^{-1} ; —à droite H.M.T. à 300 K (x1; x2; x5; x10); —à gauche H.M.T. à 80 K (x1; x2; x10); la bande située au dessous de 1220 cm^{-1} est due à une combinaison interne.

n'observe pas en diffusion Raman et qui posséderait (en effectuant une correction en fréquence due au site-) une fréquence d'environ 1463 cm^{-1} . Signalons que l'ordre des fréquences expérimentales ainsi trouvé: $\nu_7(\text{E}) 1454$; $\nu_{19}(\text{F}_2)$ 1456, $\nu_2(\text{A}_1)$ 1463 cm^{-1} est le même que l'ordre proposé théoriquement:²⁰ 1458.8; 1459.4; 1459.9 cm^{-1} . Si cette hypothèse est valable, nous possédons ainsi *les fréquences de tous les modes de vibration de H.M.T. optiquement actifs* (ν_{CH} exceptés). L'étape suivante va être consacrée à un essai de la détermination des fréquences des 6 modes optiquement inactifs ($1\text{ A}_2 + 5\text{ F}_1$).

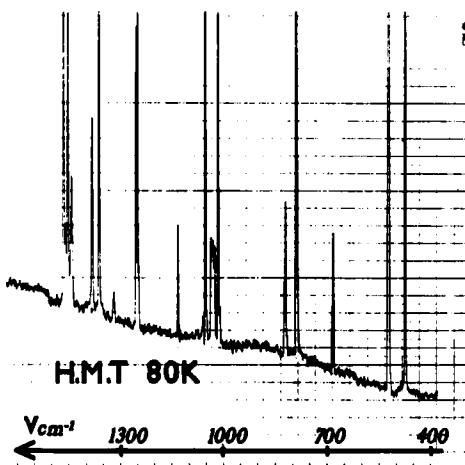


FIGURE 3 Spectre de diffusion Raman de H.M.T. polycristallin à 80 K.

TABLEAU I

Transitions Vibrationnelles de H.M.T cristallisé

Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Fréquences (en cm^{-1})		Absorption infrarouge		Attributions Proposées
		Diffusion raman	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf. (20) 300K	
465	463	463.5				$\nu_{10} (\text{E})$
		(500?) ep.				—
513	512	514.3		513	513.7	$\nu_{25} (\text{F}_2)$
		517				
		560				
					573	$\nu_{25} + \nu_L$
586						
622		622		630	630	$\nu_{24} - \nu_L$
		640				
		(662?)				
693	671	674		674	674	$\nu_{24} (\text{F}_2)$
	674.5	678				—
696						
710		711		712	712	(voir texte)
		716				
				726	727	$\nu_{24} + \nu_L$
				735		
756		755			749	$2\nu_{16}$
					765	$\nu_{23} - \nu_L$
782	779	778	777		779	$\nu_4 (\text{A}_1)$
						(voir texte)
						—
812	810	813		812	813	$\nu_{23} (\text{F}_2)$
	814	816				
		838		835	835	$\nu_{10} + \nu_{16}$
				856	854	$\nu_{23} + \nu_L$
				872	870	
					952	$\nu_{22} - \nu_L$
			976		975	$\nu_{10} + \nu_{25}$
					992	
					1000	
1005	1004	1007	1007	1006	1001	$\nu_{22} (\text{F}_2)$
	1015			1013	1008	(voir texte)
1020	1017	1020				$\nu_9 (\text{E})$
	1024	1025		1020		$2\nu_{25}$ (voir texte)
1041	1042	1004				$\nu_3 (\text{A}_1)$
			1050	1048	1047	$\nu_{24} + \nu_{16}$
						(voir texte)
		1064			1063	$\nu_{22} + \nu_L$
		1087				$\nu_3 + \nu_L$
1100		1125				—
			1135	1133.5	1122	(voir texte)
				1133		$\nu_{10} + \nu_{24}$
		1190	1193	1191	1190	$\nu_{24} + \nu_{25}$
		1209		1208	1205	$\nu_{23} + \nu_{16}$

TABLEAU I (suite)

Diffusion raman		Fréquences (en cm^{-1})				Attributions Proposées
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Absorption infrarouge	Réf. (20) 300K	
1238	1236 1241	1239 1244	1240	1234 1238	1239	$\nu_{21} (\text{F}_2)$
			1280	1280	1279	$\nu_{21} + \nu_L$
		1299	1293	1291	1289	et
1307	1306	1309			1306	$\nu_{16} + \nu_{15}$
	1324				1327	$\nu_{23} + \nu_{25}$
1354	1349	1348				$\nu_8 (\text{E})$
1375	1370	1370	1370 1393	1372 1393	1369.5 1393	$\nu_{20} (\text{F}_2)$ $\nu_{22} + \nu_{16}$
1428	1426	1430		1432	1430	$\nu_{15} + \nu_{25}$
1441	1439.5	1441	1438	1440	1440	$\nu_{20} + \nu_L$
1454	1454	1454				$\nu_7 (\text{E})$
	1457		1458	1458	1456	$\nu_{19} (\text{F}_2)$
		1470				$\nu_{22} + \nu_{10}$
		1481				$\nu_9 + \nu_{10}$
			1493	1489	1487	$\nu_{23} + \nu_{24}$
			1515			
					1527	$\nu_9 + \nu_{25}$
						$\nu_{16} + \nu_{14}$
		1560				$2\nu_4$
				1593	1592	$\nu_{23} + \nu_4$
				1606	1605	$\nu_{15} + \nu_{24}$
				1630	1628	$\nu_{16} + \nu_{21}$
					1646	$2\nu_{23}$
						$\nu_{10} + \nu_{14}$
				1692	1689	$\nu_{10} + \nu_{24}$
						$\nu_{22} + \nu_{24}$
						$\nu_9 + \nu_{24}$
		(1697)?				$\nu_{14} + \nu_{25}$
						$\nu_{10} + \nu_{21}$
				1730	1729	$\nu_{15} + \nu_{23}$
						$\nu_5 + \nu_{10}$
						$\nu_3 + \nu_{24}$
				1746	1747	$\nu_{20} + \nu_{16}$
						$\nu_{21} + \nu_{25}$
		1753		1786	1783	$\nu_4 + \nu_{22}$
				1800	1802	$\nu_8 + \nu_{10}$
				1829	1825	$\nu_{22} + \nu_{23}$
						$\nu_9 + \nu_{23}$
			1833		1835	$\nu_7 + \nu_{16}$
						$\nu_{20} + \nu_{10}$
						$2\nu_{15}$
		1866	1870		1869	$\nu_8 + \nu_{25}$
						$\nu_{10} + \nu_7$
		1918				$\nu_{12} + \nu_{25}$
				1943	1938	$\nu_9 + \nu_{15}$
				1953		—
					1949	$\nu_4 + \nu_{14}$
					(1973)?	$\nu_7 + \nu_{25}$

TABLEAU I (suite)

Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Fréquences (en cm^{-1})		Absorption infrarouge		Attributions Proposées
		Diffusion raman Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	
1986		1982 1990		1988	$\nu_{13} + \nu_{24}$ $\nu_{14} + \nu_{23}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2\nu_{22} \\ \nu_4 + \nu_{21} \\ \nu_8 + \nu_{24} \end{array} \right.$	
			2025		2021	
2034		2052		2050	$\nu_{22} + \nu_3$ $\nu_{23} + \nu_{21}$	
2065			2064	2058	$\nu_9 + \nu_3$ $\left\{ \begin{array}{l} \nu_{24} + \nu_{12} \\ \nu_5 + \nu_{23} \end{array} \right.$	
			2087	2074	$\nu_{13} + \nu_4$ $2\nu_3$	
			2109	2084	$\nu_{13} + \nu_{23}$	
			2120	2114	$\nu_{19} + \nu_{24}$	
		2137	2142	2134		
				2150	$\nu_4 + \nu_{20}$ $\nu_{21} + \nu_{15}$	
			2156	2164	$\nu_8 + \nu_{23}$ $\nu_5 + \nu_{15}$	
		2172		2180	$\nu_{14} + \nu_{22}$ $\nu_{20} + \nu_{23}$	
2250		2180	2250	2250	$\nu_{22} + \nu_{21}$ $\left\{ \begin{array}{l} \nu_8 + \nu_{15} \\ \nu_9 + \nu_{21} \\ \nu_7 + \nu_{23} \end{array} \right.$	
			2262	2267	$\nu_3 + \nu_{21}$ $\nu_5 + \nu_3$ $\nu_{22} + \nu_{13}$	
			2272	2284	$\nu_{12} + \nu_{15}$ $\nu_9 + \nu_{13}$ $\nu_3 + \nu_{13}$ $\nu_8 + \nu_{22}$ $(2359) 2\nu_{14}$	
		2307		2296	$\nu_7 + \nu_{15}$ $\nu_9 + \nu_8$	
		2335		2367	$\nu_7 + \nu_{15}$ $\nu_9 + \nu_8$	
		2345		2390	2386	$\nu_9 + \nu_{20}$
						—
		2368			2405	$\nu_{20} + \nu_3$
			2395		2417	$\nu_{12} + \nu_{22}$ $\nu_{14} + \nu_{21}$
			2408	2403	2430	$\nu_{12} + \nu_9$
		2434			2461	$\nu_{22} + \nu_7$
				2470	2469	$\nu_7 + \nu_9$

TABLEAU I (suite)

Diffusion raman		Fréquences (en cm^{-1})				Attributions Proposées
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	
2631	2651	2634 2651 2654 2664 2682 2703 2708 2720 2741 2762 2768 2798 2844	2486	2484 2514	2481	$2\nu_{21}$ $\nu_{14} + \nu_{13}$ $2\nu_5$
			2523		2517	—
			2585		2535 2579	$\nu_8 + \nu_{14}$ $\nu_{14} + \nu_{12}$
					2606	$\nu_5 + \nu_8$
					2649	$\nu_5 + \nu_{20}$
					2657	$\nu_{12} + \nu_{21}$
						$\nu_5 + \nu_{12}$
						$\nu_{13} + \nu_8$
						$\nu_{13} + \nu_{20}$
					2692	$2\nu_8$
2698	2738	2700 2708 2720 2741 2762 2768 2798	2700		$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 + \nu_{21} \\ \nu_7 + \nu_{21} \\ \nu_{19} + \nu_{21} \end{array} \right\}$	—
			2718			
			2743			$2\nu_{20}$
						—
						$\nu_{12} + \nu_{20}$
					$\left\{ \begin{array}{l} \nu_7 + \nu_8 \\ 2\nu_{12} \end{array} \right\}$	—
			2815 2840	2836		$\nu_2 + \nu_{20}$

IV.2. Spectres à deux phonons

Les spectres vibrationnels, tant infrarouge que Raman (Tableau I) révèlent, outre les transitions fondamentales traitées ci-avant, un très grand nombre de bandes (ou raies) d'intensité moindre dont la quasi totalité est dûe à des processus à deux phonons (voir Tableau I).

Comparons nos résultats obtenus, dans ce domaine, à ceux déterminés antérieurement (Tableau II).

Le Tableau II montre clairement que nous obtenons, tant en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge, un nombre de transitions à deux phonons plus élevé. Parmi celles-ci, il convient de distinguer deux catégories:

—l'une dans laquelle sont impliqués une vibration interne et tous les modes du réseau cristallin, soit \mathbf{k}_α le vecteur d'onde du mode interne (de fréquence ν_i) et \mathbf{k}_β celui d'un mode externe (de fréquence ν_j): toutes les combinaisons $\nu_i + \nu_j$ ou $\nu_i - \nu_j$ sont permises dans la mesure où $\mathbf{k}_\alpha \pm \mathbf{k}_\beta = 0$; en fait le mode interne

TABLEAU II

Nombre de transitions à deux phonons observées (H.M.T.)

Gamme spectrale	DIFFUSION RAMAN		ABSORPTION INFRAROUGE			
	Réf. 15	Réf. 20	Présent travail	Réf. 16	Réf. 20	Présent travail
entre 400 et 1500 cm^{-1}	8	11	26	12	24	29
entre 1500 et 2860	9	X	35	29	X ^a	57

^aBERTIE²⁰ donne quelques valeurs à partir de 2800 cm^{-1} ; son propos étant l'étude des vibrations de valence des groupements méthylènes.

étant généralement peu dispersé ($\nu_i(\mathbf{k}_0) \approx \nu_i(0)$) et le mode externe étant relativement à n'importe quelle valeur du vecteur d'onde, la bande résultante est reliée à la densité d'états à un phonon du cristal. En ce qui concerne les combinaisons additives, la Figure 4 montre bien la similitude non fortuite des spectres du côté haute fréquence des bandes fondamentales observées à 674, 1239 et 2953 cm^{-1} . Dans une publication ultérieure nous reviendrons plus en détail sur cette importante question en l'étendant à d'autres cristaux moléculaires.²³

—la seconde met en jeu deux modes internes: c'est à ce dernier type de transitions auquel nous allons nous intéresser plus spécialement: le Tableau III résume nos résultats:

La première colonne donne les fréquences expérimentales des 20 modes normaux attendus entre 300 et 1500 cm^{-1} ; nous les avons classés dans le sens des fréquences croissantes et numérotés de 1 à 20†; par ailleurs, nous formons une ligne avec les mêmes fréquences classées dans le même ordre: nous avons ainsi un tableau matriciel de 400 cases: chacune d'elle-notée (ij) -donne la fréquence de combinaison additive du mode fondamental de numéro i de la i ème colonne et du mode fondamental de numéro j de la j ème ligne ($i = j$ pour les premiers harmoniques).

Toutes les fréquences situées en-dessous de la diagonale du tableau sont les données expérimentales Infrarouge et Raman que nous avons obtenues; celles qui sont au-dessus sont les fréquences calculées: il convient donc de comparer

†les modes inactifs sont classés d'après leurs fréquences théoriques.²⁰

TABLEAU III
H.M.T. solide: processus à deux phonons (vibrations internes)

Indice de lignes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
mode de vibration (fréquence) (cm ⁻¹)																			
Indice de ligne	$\nu_{16} (F_1)$	$\nu_{16} (E)$	$\nu_{23} (F_2)$	$\nu_{24} (F_2)$	$\nu_4 (A_1)$	$\nu_{23} (F_2)$	$\nu_{15} (F_1)$	$\nu_{23} (F_2)$	$\nu_9 (E)$	$\nu_3 (A_1)$	$\nu_{14} (F_1)$	$\nu_{21} (F_2)$	$\nu_5 (A_2)$	$\nu_{13} (F_1)$	$\nu_8 (E)$	$\nu_{20} (F_2)$	$\nu_7 (F_1)$	$\nu_1 (E)$	
1	754 377	840.5 755	889	1051	1155	1190	1294	1385	1397	1418	1557	1616	1638	1683	1725	1747	1781	1831	
2	$\nu_{10} (E)$ 463.5	835	927	975.5	1137.5	1241.5	1276.5	1370.5	1471.5	1483.5	1504.5	1643.5	1702.5	1724	1769.5	1811.5	1833.5	1867.5	1917.5
3	$\nu_{25} (F_2)$ 512.0	—	975	1024	1186.0	1290.0	1325.0	1429	1520.0	1532.0	1553.0	1692	1751	1773	1818	1860	1882	1916	1966
4	$\nu_4 (F_2)$ 674.0	1046	1133	1190	1348.0	1452	1487	1591	1682	1694	1715	1834	1913	1935	1980	2022	2044	2078	2128
5	$\nu_4 (A_1)$ 778				1452	1556 1560	1591	1695	1786	1798	1819	1958	2017	2039	2084	2126	2148	2182	2232
6	$\nu_{23} (F_2)$ 813	1205		1327	1487	1592	1626 1628	1730	1821	1833	1854	1993	2052	2074	2119	2161	2183	2217	2260
7	$\nu_{15} (F_1)$ 917	1299		1430	1590		1729	1834 1834	1925	1937	1958	2097	2156	2178	2223	2265	2287	2321	2371

VIBRATIONAL TRANSITIONS

		$\nu_{22} (F_2)$	1390	1470	1687	1783	1825		2016 2019	2023	2049	2188	2247	2269	2314	2356	2378	2412	2462		
8	$\nu_{10} (E)$	1008																			
9	$\nu_{10} (E)$	1430	1481	1327	1687		1825	1938		2017	2061	2197	2259	2281	2326	2368	2390	2424	2474		
10	$\nu_1 (A_1)$	1041				1729				2050	2058	2087	2221	2280	2302	2347	2389	2411	2445	2495	
11	$\nu_{14} (F_1)$	1560	1646	1689	1860	1949	1986	2180				2359	2360	2419	2441	2486	2528	2550	2584	2634	
12	$\nu_{15} (F_2)$	1239	1606	1697	1753		2019	2050	2150	2250	2267	2284	2417	2478	2500	2545	2587	2609	2643	2693	
13	$\nu_5 (A_2)$	1261		1729					2074	2172			2296			2522	2567	2609	2631	2665	2715
14	$\nu_{13} (F_1)$	1306							1982	2084	2114	2307	2334	2345	2486						2760
15	$\nu_4 (E)$	1348	1729	1802	1869	2019				2164	2267	2347	2367		2535		2606	2664	2696	2695	2802
16	$\nu_{20} (F_2)$	1370	1747	1835			2150	2180	2284 2296		2387	2405	2559		2634		2682	2718	2740 2742	2774	2824
17	$\nu_{12} (F_1)$	1404			1918	2074				2315	2417	2430		2580	2649	2657			2768	2798	2808
18	$\nu_7 (E)$ $\nu_{19} (F_2)$ $\nu_1 (A_1)$	1454 1456 1459	1833	1918	1973	2134			2267	2367 2387	2460	2470		2700	2718		2798	2836		2910 2915	

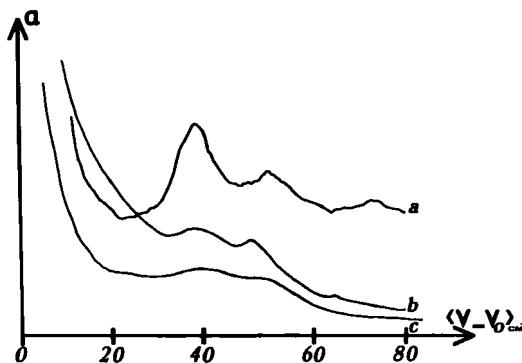


FIGURE 4 Ailes haute fréquence de trois bandes d'absorption infrarouge de H.M.T. 300 K (modes F_2). (a): mode ν_{24} ($\nu_0^{24} = 674 \text{ cm}^{-1}$); (b): mode ν_{21} ($\nu_0^{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$); (c): mode ν_{17} ($\nu_0^{17} = 2953 \text{ cm}^{-1}$).

le terme $(i j)$ expérimental au terme $(j i)$ calculé à partir des fréquences déterminées expérimentalement.

A partir des 20 modes fondamentaux considérés:

$$(3 A_1 + 1 A_2 + 4 E + 5 F_1 + 7 F_2)$$

nous avons 190 combinaisons binaires possibles (incluant les premiers harmoniques), en principe toutes actives en diffusion Raman et en absorption infrarouge, car elles peuvent s'effectuer quelles que soient les valeurs des vecteurs d'onde impliqués; en fait étant donnée la quasidégénérescence des 3 modes δ_{CH_3} , on doit s'attendre à environ 150 transitions vibrationnelles. Expérimentalement nous trouvons 87 fréquences différentes qui ont pu toutes être attribuées, certaines peuvent d'ailleurs avoir deux (ou plus) attributions possibles (soit 113 vibrations attribuées) (voir Tableau III).

L'examen du Tableau III permet de donner approximativement (à l'anharmonicité mécanique près, supposée faible à basse température) les fréquences des modes optiquement inactifs.

Donnons un exemple: considérons la ligne n°7 relative à la vibration ν_{15} (F_1) inactive, nous avons les fréquences (1299), 1430, 1590, 1729 et 1834 cm^{-1} (combinaisons de ν_{15} avec respectivement ν_{16} (F_1), ν_{25} (F_2), ν_{24} (F_2), ν_{23} (F_2) et ν_{15} (F_1); nous mettons la première valeur entre parenthèses car elle implique ν_{16} inactive); les 4 autres fréquences permettent de proposer pour ν_{15} (F_1) les fréquences: 918, 916, 916, 918 soit 917 cm^{-1} : à partir de cette valeur on peut calculer les éléments de la colonne n°7 et comparer les valeurs des cases de cette colonne à celles des cases de la ligne portant le même numéro: on observe un accord satisfaisant (1429–1430); (1591–1590); (1730–1729); (1834–1834); (1937–1938); (2150–2156); (2178–2172); (2265–2267); (2287–2284); (2321–2315).

De la même façon, nous avons pu déterminer les fréquences des 5 autres modes inactifs (Tableau IV).

TABLEAU IV

H.M.T.: Fréquences des modes optiquement inactifs

mode	Fréquence (cm ⁻¹)	Réf. (18)	Réf. (20)	Présent travail	Spectre calculé Réf. (20)
ν_5 (A ₂)	—	—	—	1260.5	1279.2
ν_{16} (F ₁)	378	378	377	377	341.3
ν_{15} (F ₁)	(925)	925	917	917	911.4
ν_{14} (F ₁)	1078	—	1180	1180	1179.5
ν_{13} (F ₁) ^a	(1315)	1315	1306	1306	1346.2
ν_{12} (F ₁)	—	—	1404	1404	1401.3

^a Mathieu *et al.* (15) propose 1340 cm⁻¹ pour ce mode.

Les fréquences déterminées ainsi sont affectées d'une erreur absolue que l'on peut évaluer à 6 cm⁻¹ environ; compte tenu de cette précision l'examen du tableau IV montre un assez bon accord entre celles-ci et les valeurs du spectre calculé²⁰ (ν_{16} et ν_{13} mises à part). En particulier nous proposons pour la première fois une fréquence (1260.5 cm⁻¹) pour le mode de symétrie A₂.

Les modes ci-dessus sont optiquement inactifs à cause de la haute symétrie de la molécule: on peut espérer les observer soit en plaçant la molécule dans un champ local sans symétrie (par exemple: H.M.T. dans une matrice de gaz rare) soit en modifiant sa symétrie par substitution d'un hydrogène ou en faisant entrer la molécule dans un complexe par transfert de charge (C.T.C.). Les C.T.C. cristallisés obtenus à partir de H.M.T. ont fait l'objet de nombreuses études (H.M.T. hexahydrates;²⁴ H.M.T. halogènes^{19,25-30} . . .); les études par absorption infrarouge ont eu pour but essentiel la détermination de la symétrie du complexe; mais, ainsi que nous l'avons signalé il y a fort longtemps,^{31,32} c'est un problème difficile car on ne peut séparer les effets de la symétrie propre du C.T.C., de ceux induits par la symétrie locale du site dans lequel se trouve ce C.T.C. (cette question peut être réglée lorsque l'on connaît la symétrie du C.T.C. quasi isolé (en solution diluée par exemple)).^{31,32}

Selon que les atomes d'azote de H.M.T. fixent un ou deux anions monoatomiques la symétrie moléculaire devient C_{3v} ou C_{2v}; dans le premier cas les modes F₁ donnent une bande infrarouge (E) tandis que dans le second, ils se manifestent par l'apparition de deux bandes (B₁ + B₂); dans les deux cas le mode A₂ reste inactif; un excellent exemple est donné par l'étude des complexes H.M.T., I₂ et H.M.T., 2 I₂ effectuée par Bowmaker *et al.*,³⁰ nous reportons ci-dessous leurs résultats relatifs aux modes F₁ (Tableau V).

Le Tableau V présente un excellent accord pour ν_{16} , ν_{15} et ν_{13} entre les résultats de Bowmaker³⁰ et les nôtres; en outre la comparaison des Tableaux V et IV montre que nos valeurs pour ν_{16} et ν_{13} paraissent plus proches de la réalité

TABLEAU V

Fréquences des modes F_1 dans les C.T.C.: H.M.T.; xI_2

C.T.C. mode	H.M.T., $2 I_2$ (C_{2v}) ^a	H.M.T., I_2 C_{3v} ^a	Présent travail ^b
ν_{16}	{ 374 384	374	378
ν_{15}	{ 923 928	914	917
ν_{14}	—	—	1180
ν_{13}	{ 1310 1317	1309	1306
ν_{12}	—	—	1404

^a Réf. (30).^b Voir Tableau IV.

que les données théoriques (341.3 et 1346.2 cm^{-1} ,²⁰ ceci indique qu'il faut donc considérer avec prudence les fréquences calculées.

Pour conclure il faut signaler:

—que Cahay³³ observe en absorption infrarouge une bande à 1190 cm^{-1} (pour le système H.M.T., KBr en présence d'eau): cette bande, qu'il n'attribue pas, pourrait être dûe au mode ν_{14} (F_1) que nous estimons être à 1180 cm^{-1}
 —en diffusion in élastique de neutrons Becka³⁴ observe deux pics situés à 48 meV (385 cm^{-1}) et 64.5 meV (520 cm^{-1}): le second correspond au mode ν_{25} (F_2) de fréquence 512 cm^{-1} (le D.I.N.E.L. introduirait une erreur de $+ 8\text{ cm}^{-1}$); en effectuant une correction analogue pour l'autre pic, on trouve une fréquence de 377 cm^{-1} en excellent accord avec le résultat (378 cm^{-1}) que nous avons obtenu pour la fréquence du mode ν_{16} (F_1)

Le Tableau I montre, qu'outre les fréquences attribuables à ces processus à deux phonons des deux catégories évoquées ci-dessus, il subsiste quelques bandes d'absorption infrarouge $682, 779, 1001, 1015, (1023), (1047), 1122$, de très faible intensité, dont nous n'avons pu préciser l'origine: nous allons aborder cette question par le biais de l'étude de la bande à 1008 cm^{-1} .

Remarque I: Complexité de la bande à 1008 cm^{-1}

La bande observée à 1008 cm^{-1} , caractérisant un mode de vibration F_2 , ne doit pas présenter de structure complexe particulière: c'est en effet ce qu'ont obtenu Mathieu *et al.*¹⁶ en étudiant le composé sous forme monocrystalline. Pour notre part, nous observons sur cette bande des maxima secondaires situés à 1001 et 1015 cm^{-1} (signalons que Bertie²⁰ trouve des résultats analogues sans pouvoir en donner une explication). Nous pensons que celle-ci peut peut-être trouver son origine dans l'échantillonage du produit; en effet

tout comme Bertie,²⁰ nous avons étudié le H.M.T. dispersé dans du KBr (pastilles). Or le H.M.T. possède 4 fonctions basiques: les 4 atomes d'azote situés aux coins du tétraèdre formé par la molécule. Les atomes, accepteurs d'électrons peuvent réagir avec les ions Br⁻ du "solvant" pour donner des complexes par transfert de charge (C.T.C.). La symétrie moléculaire se trouve modifiée et l'on aura des C.T.C. de symétrie C_{3v}, C_{2v} ou C_{3v} suivant la fixation de 1, 2 ou 3 anions: la probabilité d'avoir un C.T.C.: ₁H.M.T. - ₁Br⁻ et beaucoup plus grande que celle d'avoir un C.T.C. ₁H.M.T. - ₂Br⁻. Nous avons donc retenu l'hypothèse selon laquelle on aurait des cristallites de H.M.T. pur à la périphérie desquels se sont formés des C.T.C. (₁H.M.T., ₁Br⁻); comme dans un cristallite il y a beaucoup de molécules de H.M.T. pur comparé au nombre de molécules de C.T.C. formés: les bandes de celles-ci seront beaucoup moins intenses que la bande de celles-là. Dans une molécule de C.T.C. de symétrie C_{3v} la bande F₂ donne 2 composantes (A₁ + E) ce qui explique que le spectre expérimental résulte de la superposition de deux spectres: l'un relatif à H.M.T. pur donne une seule bande intense à 1008 cm⁻¹ (mode F₂) l'autre relatif à H.M.T. complexé présente 2 bandes d'intensité faible 1001 et 1015 cm⁻¹). † Mais il convient de poursuivre le raisonnement: si celui-ci est fondé on doit pouvoir observer les modes A₁ et E qui deviennent actifs dans la symétrie C_{3v} (on doit observer, pour chacun de ce type de mode, une bande d'absorption infrarouge). A priori le phénomène sera plus marqué pour les modes de vibrations dans lesquels sont plus spécialement impliqués les atomes d'azote: soient les modes ν₃ et ν₄ de symétrie A₁ (observés en diffusion Raman à 1044 et 778 cm⁻¹) et les modes ν₉ et ν₁₉ de symétrie E (observés en Raman à 1020 et 463,5 cm⁻¹). Le spectre infrarouge présente des bandes d'intensité faible, à 1047 et 779 d'une part, 1023 cm⁻¹ d'autre part: bien que les bandes situées à 1047 cm⁻¹ et 1023 cm⁻¹ puissent avoir une autre origine (voir Tableau I), la dernière ne peut s'expliquer par un processus à deux phonons. Compte tenu de tout ce qui précède seules restent non attribuées les bandes de fréquence 682 et 1122 cm⁻¹ (signalons que Mathieu¹⁵ observe également une raie vers 690; d'autre part notre spectre Raman présente une raie d'intensité importante à 1125 cm⁻¹ (voir figure III) dont la largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 1,5 \text{ cm}^{-1}$) est approximativement égale à la résolution instrumentale (par comparaison la raie enregistrée à 1008 cm⁻¹ (ν₂₂ (F₂)) a un $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 4,0 \text{ cm}^{-1}$): ceci semble indiquer qu'il s'agit d'une raie parasite.

V. CONCLUSION

Avant d'aborder la question des processus à deux phonons impliquant un mode interne et tous les modes de réseau de H.M.T. (sujet brièvement évoqué

† Dans l'étude du complexe H.M.T. - ₁Br₂, Bowmaker *et al.*²⁰ donne 994 et 1017 cm⁻¹.

ici et que nous developpons par ailleurs,²³ le présent travail nous a permis principalement de proposer un jeu de fréquences pour les modes optiquement inactifs de la molécule dans le cristal. Par ailleurs, nous pensons avoir mis en évidence l'existence d'un complexe par transfert de charge dans le H.M.T. dispersé dans des pastilles de KBr.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. Cochran and G. S. Pawley, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A280**, 1, (1964).
2. F. Vovelle and G. G. Dumas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **279**, 125, (1974).
3. F. Vovelle, Thèse d'Etat, Paris (1976) non publiée.
4. G. G. Dumas, Thèse d'Etat, Paris (1978) non publiée.
5. F. Vovelle, M.-P. Chédin and G. G. Dumas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **48**, 261, (1978).
6. G. G. Dumas, F. Vovelle et M.-P. Chédin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **290**, 373, (1980).
7. G. G. Dumas, M.-P. Chédin and F. Vovelle, *J. Phys.*, **41**, 905, (1980).
8. G. G. Dumas, F. Vovelle and J.-P. Viennot, *Mol. Phys.*, **28**, 1345, (1974).
9. F. Vovelle and G. G. Dumas, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 324, (1975).
10. F. Vovelle and G. G. Dumas, *Mol. Phys.*, **34**, 1661, (1977).
11. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis and G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, **A26**, 263, (1970) et références citées dans cet article.
12. P. Krishnamurthi, *Ind. J. Phys.*, **6**, 309, (1931).
13. L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz and J. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **39B**, 431, (1938).
14. K. Sunanda Bai, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **A20**, 71, (1944).
15. L. Couture-Mathieu, J.-P. Mathieu, J. Cremer et H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1, (1951).
16. A. Cheutin et J.-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, **53**, 106, (1956).
17. R. Mecke et H. Spiesecke, *Ber.*, **88**, 1997, (1955).
18. R. Mecke et H. Spiesecke, *Spectrochim. Acta*, **7**, 387, (1957).
19. Y. Shiro, S. Nakamura, H. Murata and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univers. A II*, **31**, 131, (1967).
20. J. E. Bertie and M. Solinas, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1666, (1974).
21. G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra* (Van Nostrand, Princeton, NJ) (1945).
22. G. Karagounis, G. Papavassiliou and G. Makriyannis, *Chimika Cronika, New Séries* **1**, 80, (1972).
23. G. G. Dumas et M.-P. Chédin, (travail en cours).
24. T. C. W. Mak, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2799, (1965).
25. M. Marzocchi and E. Ferroni, *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 1200, (1961).
26. H. Negita, Y. Nishi and K. Koga, *Spectrochim. Acta*, **21**, 2144, (1965).
27. S. Ichiba, H. Sakai, H. Negita and Y. Maeda, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1627, (1971).
28. G. A. Bowmaker and S. F. Hannan, *Austr. J. Chem.*, **24**, 2237, (1971).
29. G. A. Bowmaker and S. F. Hannan, *Austr. J. Chem.*, **25**, 1151, (1972).
30. G. A. Bowmaker and R. J. Knappstein, *J. C. S. Dalton*, 1928, (1977).
31. J.-P. Viennot et G. G. Dumas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 328, (1970).
32. J.-P. Viennot, Thèse 3ème Cycle, Paris (1971) (non publiée).
33. R. Cahay, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, B.655, (1971).
34. L. N. Becka, *J. Chem. Phys.*, **17**, 431, (1962).