

Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Transitions Vibrationnelles de l'Hexaméthylénétetramine Perdeuteriée en Phase Solide

G. G. Dumas ^a, M.-P. Chedin ^a, G. Lacrampe ^a & M. Jaffrain ^a

^a Laboratoire de Physique Moléculaire et Biologique, U.E.R.
d'Etudes Médicales et Biologiques, Université René Descartes,
45, Rue des Saints-Peres, 75270, Paris Cedex 06, (France)

Version of record first published: 04 Oct 2006.

To cite this article: G. G. Dumas , M.-P. Chedin , G. Lacrampe & M. Jaffrain (1989): Transitions Vibrationnelles de l'Hexaméthylénétetramine Perdeuteriée en Phase Solide, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 170:1, 231-244

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948908047762>

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'Hexaméthylénétetramine Perdeuteriée en Phase Solide

G. G. DUMAS,† M.-P. CHEDIN, G. LACRAMPE et M. JAFFRAIN

Laboratoire de Physique Moléculaire et Biologique, U.E.R. d'Etudes Médicales et Biologiques, Université René Descartes, 45, Rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06 (France)

(Received May 16, 1988; in final form September 16, 1988)

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman d'échantillons polycristallins de l'hexaméthylénétetramine perdeuteriée (H.M.T.D) ont été enregistrés à 300 et 80 K. Pour les vibrations fondamentales optiquement actives les données les plus récentes se trouvent confirmées. Pour les processus additifs observés, nous avons pu séparer ceux qui impliquent les modes de réseau et ceux relatifs aux vibrations internes. L'étude de ces derniers nous a permis de déterminer les fréquences de tous les modes optiquement inactifs: ces résultats sont en excellent accord avec les données les plus récentes tant expérimentales que calculées.

The Raman scattering and infrared absorption spectra of polycrystalline perdeuterated hexamethylenetetramine (H.M.T.D) at 300 and 80 K have been recorded. For optically active fundamental vibrations the previous data have been confirmed; for the observed multiphonons processes it has been found that in some of them all the $q \neq 0$ lattice modes are involved while for the quasi totality of the other bands (or lines) only the internal vibrations are concerned. From these overtones and combinations a set of frequencies for all the inactive normal modes has been suggested: this result has been found in fairly good agreement with the more recent data given by other technics.

I. GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS

La molécule de H.M.T.D, comme celle de H.M.T, préserve sa symétrie T_d dans le cristal (groupe d'espace T_d^3 , une molécule par maille élémentaire dans un site de symétrie T_d).¹ Les règles de sélection pour le gaz et le solide sont donc identiques. Les 60 modes normaux de vibrations internes se répartissent suivant les représentations du groupe ponctuel $T_d = 4 A_1 + A_2 + 5 E + 6 F_1 + 9 F_2$ les modes A_1 , E et F_2 sont actifs au diffusion Raman, seul les modes F_2 sont actifs en absorption infrarouge: on en déduit l'inactivité du mode A_2 et des modes F_1 . Dans ce qui suit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions fondamentales de fréquences inférieures à $1,200 \text{ cm}^{-1}$; nous excluons donc celles relatives aux modes

†Auteur pour la correspondance.

de valence des groupements CD_2 dont les spectres sont complexes du fait de résonances de Fermi impliquant notamment les modes de déformations $\delta(CD_2)$. En se plaçant dans cette hypothèse, les spectres de diffusion Raman doivent présenter 14 raies ($3 A_1 + 4 E + 7 F_2$) et les modes F_2 donner 7 bandes d'absorption infrarouge.

De par sa haute symétrie, tant moléculaire que cristalline, le H.M.T a fait l'objet de nombreuses études: les premiers travaux en diffusion Raman de Krishnamurti datent de 1931²; ils furent prolongés par Kahovec³ et Sunanda Bai.⁴ On doit des résultats beaucoup plus complets à Mathieu et al tant en diffusion Raman⁵ qu'en absorption infrarouge.⁶ Nous ne citerons pas toutes les études ultérieures car elles n'apportèrent que peu de progrès par rapport aux derniers auteurs. Plus récemment, Bertie et Solinas,⁷ pour la première fois ont étudié les spectres infrarouge et Raman du H.M.T.D alors que Bobrov et Krauzman⁸ publiaient un travail sur les polaritons d'un échantillon monocristallin. Les premiers, prolongeant les études préliminaires de Mathieu⁶ et Mecke,⁹ ont essayé de proposer des fréquences pour les modes normaux optiquement inactifs du H.M.T dans le dessein de calculer un champ de forces pour cette molécule. Leur spectre calculé est en bien meilleur accord avec les données expérimentales que celui proposé antérieurement.¹⁰ Cependant, le but essentiel de leur publication consiste, par l'application de la règle des produits, à attribuer les transitions fondamentales optiquement actives: ils ne se sont donc pas spécialement intéressés aux modes A_2 et F_1 du H.M.T.D: sujet que nous allons traiter dans ce qui suit. Dans une publication antérieure,¹¹ nous avons déjà proposé un ensemble de fréquences pour ces modes, se situant dans la gamme spectrale définie ci-dessus; plus avant nous reviendrons sur cette question.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le H.M.T.D, synthétisé par le Commissariat à l'Energie Atomique, nous a été donné par le Docteur H. Jobic (Institut de Recherches sur la Catalyse-Villeurbanne); la pureté est certifiée supérieure à 98%. En diffusion Raman, nous avons étudié des échantillons pulvérulents contenus dans des tubes capillaires scellés pour éviter une dégradation éventuelle du produit. Ces tubes ont été ensuite placés dans un Cryocirc Coderg. Les températures des échantillons, déterminées par un thermocouple cuivre-constantan, sont fiables à 1 K près.

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés avec une résolution de 1.5 cm^{-1} par un spectromètre Ramanor Jobin-Yvon modèle HG 2S équipé d'un photomultiplicateur E.M.I. S20 refroidi par effet Peltier. La radiation excitatrice 5,145 Å a été fournie par un laser à argon ionisé Spectra-Physics modèle 164. La puissance dissipée dans les échantillons a été estimée à environ 100 mW. L'étalonnage en fréquence a été réalisé en utilisant soit des lampes spectrales, soit un étalon de Fabry-Pérot¹²: la précision est de $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$.

Les échantillons étudiés par absorption infrarouge sont des pastilles de KBr contenant une faible concentration de H.M.T.D. Elles ont été obtenues en com-

primant le mélange à une pression de 1,500 bars pendant 5 minutes environ. Ces pastilles ont été ensuite placées dans un cryostat Eurolabo.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, à une résolution meilleure que 2.0 cm^{-1} , avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 225. La précision en fréquence, pour des bandes fines, est de $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$.

III. RESULTATS ET ATTRIBUTIONS

La Figure 1 présente le spectre d'absorption infrarouge du H.M.T.D à 80 K: on note, entre $1,200$ et 400 cm^{-1} , la présence des 7 bandes attendues relatives aux modes F_2 ; remarquons vers $2,850$ et $2,920 \text{ cm}^{-1}$ deux transitions d'intensité faible attribuables aux vibrations de valence $\omega(\text{CH})$ de composés partiellement hydrogénés.

La Figure 2 donne le spectre de diffusion Raman en dessous de $1,200 \text{ cm}^{-1}$; nous avons fait figurer également la région des vibrations de valence des groupements CD_2 afin de montrer sa complexité dans une gamme spectrale où seulement 4 modes sont actifs ($1 \text{ A}_1 + 1 \text{ E} + 2 \text{ F}_2$).

Le but de ce travail étant la détermination des fréquences des modes inactifs, il importe, dans une première étape, de considérer les autres modes fondamentaux.

III. 1. Modes fondamentaux

Dans ce qui suit, les ω'_i correspondent au H.M.T.D et les ω_i au H.M.T. Le Tableau I rassemble les fréquences des modes fondamentaux du H.M.T.D: à part de légers écarts en fréquence, nos résultats sont en accord avec ceux de Bertie.⁷ L'attribution des 14 modes n'offre pas de grandes difficultés: tout d'abord le seul examen du spectre d'absorption infrarouge fournit les fréquences des 7 modes de symétrie F_2 . Les mesures des taux de dépolarisation d'une solution aqueuse de H.M.T.D⁷ précisant sans ambiguïté les fréquences des 3 modes A_1 , il en résulte que les autres transitions observées caractérisent les modes de type E. D'ailleurs la comparaison des fréquences du H.M.T et du H.M.T.D vérifie une telle attribution: $1,133.9 \text{ (}\omega'_2(\text{A}_1)\text{)}$ et $1,126.4 \text{ cm}^{-1} (\omega'_7(\text{E}))$ correspondent aux valeurs $1,463$ et $1,454 \text{ cm}^{-1}$ du H.M.T que nous avons proposées antérieurement.¹¹ La raie à 751 cm^{-1} , de par sa très forte intensité correspond sans nul doute à $\omega'_4(\text{A}_1)$; par ailleurs les raies situées à 436.3 et $1,070.1 \text{ cm}^{-1}$ étant les homologues des fréquences 463.5 et $1,348.0 \text{ cm}^{-1}$ observées pour le H.M.T, sont attribuables respectivement aux modes ω'_{10} et $\omega'_8(\text{E})$. Le doute subsiste quant à la détermination de $\omega'_3(\text{A}_1)$ et $\omega'_7(\text{E})$ entre les fréquences 978.6 et 871.7 cm^{-1} car ces modes ont pratiquement la même fréquence ($1,004$ et $1,020 \text{ cm}^{-1}$) pour le H.M.T. Nous allons lever cette indétermination par l'application de la règle des produits.

Pour les modes de type A_1 , on doit avoir:

$$\prod_{i=1}^{i=4} \frac{\omega'_i(\text{A}_1)}{\omega_i(\text{A}_1)} = 0.500$$

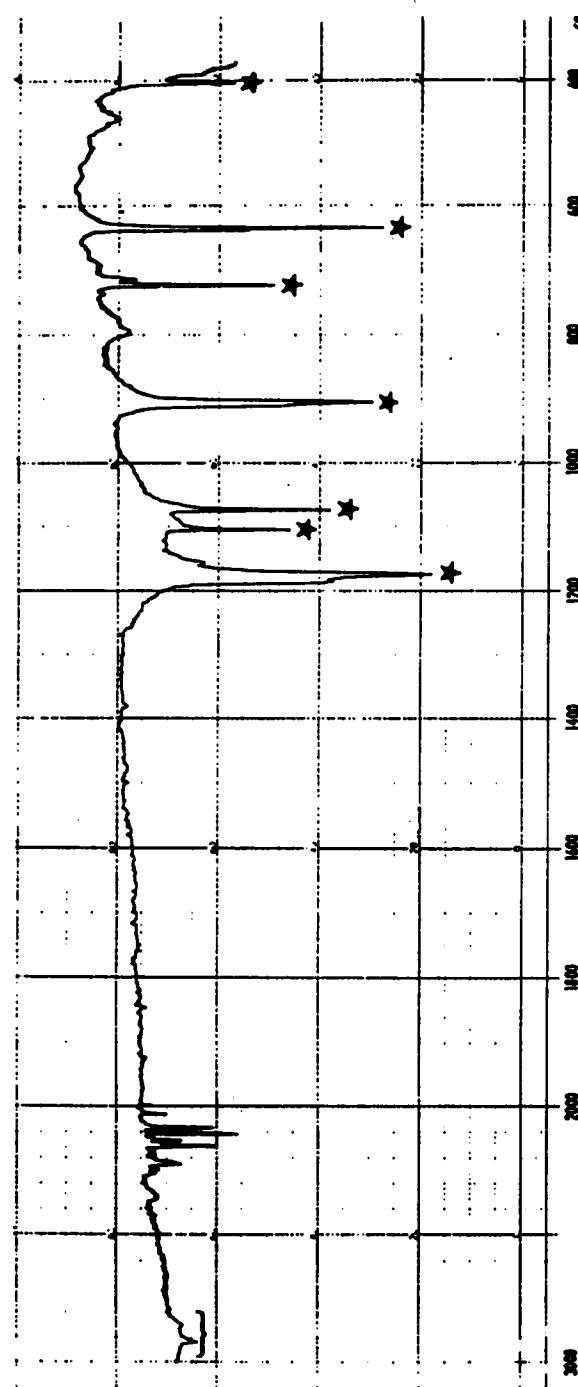


FIGURE 1 Spectre d'absorption infrarouge du H.M.T.D à 80 K.

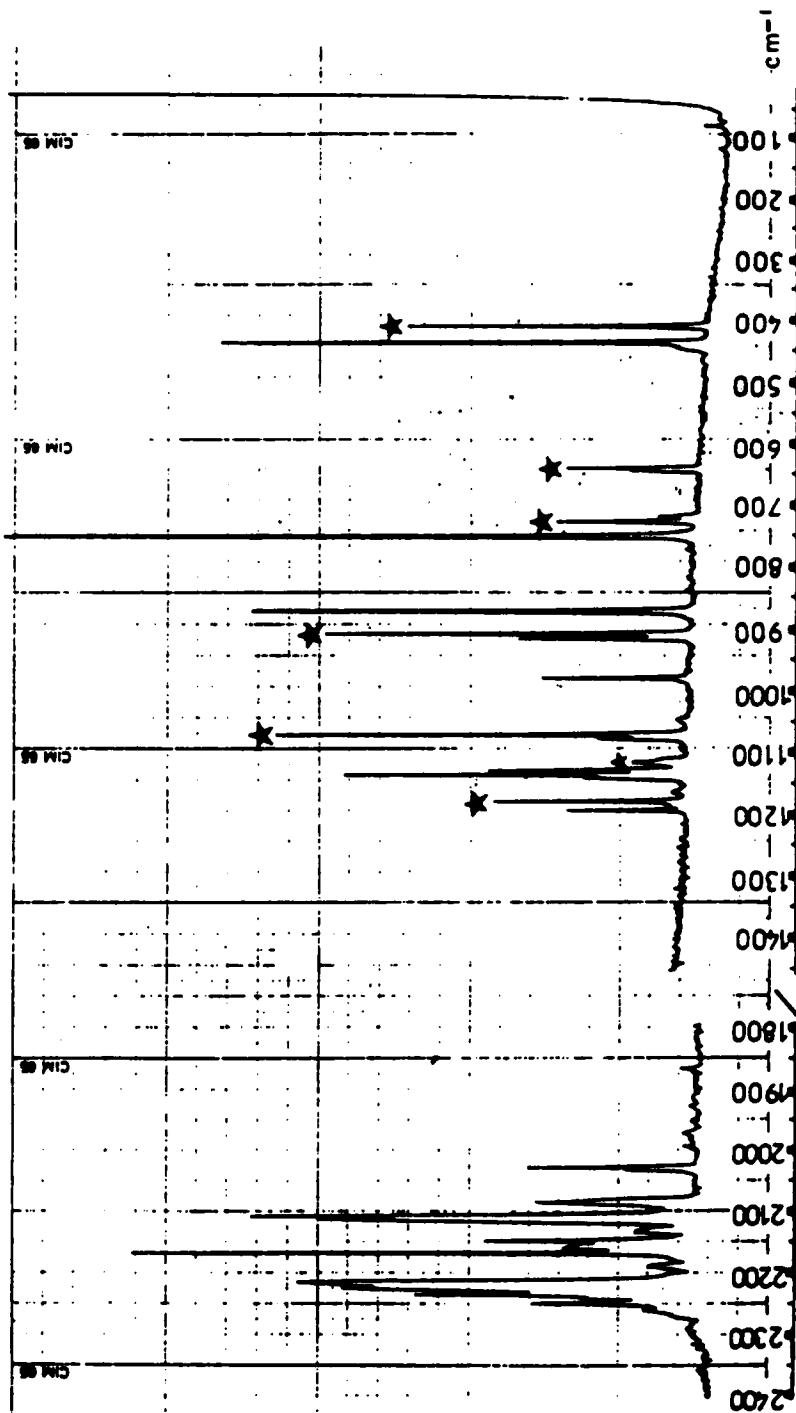


FIGURE 2 Spectre de diffusion Raman du H.M.T.D à 80 K.

TABLEAU I
Modes fondamentaux actifs

Mode	Berthie ^a	H.M.T.D			H.M.T		
		Présent travail ^b	Spectre calculé ^c	Travail antérieur ^d	Spectre calculé ^c	Travail antérieur ^d	
ω_{12} (A ₁)	1,131.4	1,133.9	1,131	1,463	1,460	1,004	1,058
ω_3 (A ₁)	975.1	978.6	960	778	743		
ω_4 (A ₁)	748.0	751.0	720				
ω_7 (E)	1,121.4	1,126.4	1,113	1,454	1,457		
ω_8 (E)	1,069.0	1,070.1	1,059	1,348	1,353		
ω_9 (E)	866.5	871.7	850	1,020	988		
ω_{10} (E)	432.0	436.3	463	463.5	491		
ω_{19} (F ₂)	1,171.2	1,177.0	1,156	1,456	1,459		
ω_{20} (F ₂) ^e	1,105.0	1,108.7	1,097	1,370	1,379		
ω_{21} (F ₂)	1,075.3	1,076.8	1,077	1,239	1,227		
ω_{22} (F ₂)	905.7	907.8	917	1,007	1,016		
ω_{23} (F ₂)	725.5	727.0	748	813	836		
ω_{24} (F ₂)	636.2	639.5	636	674	662		
ω_{25} (F ₂)	408.3	409.8	387	514.3	496		

^aSpectre Raman 300 K Référence (7).^bSpectre Raman 80 K.^cRéférence (14).^dRéférence (11).^eFréquence du mode transverse.

$\omega_1(A_1)$ caractérisant la vibration de valence totalement symétrique des C – H, on peut admettre que $\omega'_1/\omega_1 = 2^{-1/2}$; il vient alors:

$$\prod_{l=2}^{l=4} \frac{\omega'_l(A_1)}{\omega_l(A_1)} = 0.707$$

Dans l'hypothèse où $\omega'_3(A_1) = 871.7 \text{ cm}^{-1}$, ce produit vaut 0.649; si l'on adopte $\omega'_3(A_1) = 978.6 \text{ cm}^{-1}$ ce produit prend la valeur 0.729; on en déduit donc que $\omega'_3(A_1) = 978.6$ et $\omega'_1(E) = 871.7 \text{ cm}^{-1}$; comme le montre le Tableau I cette attribution est confirmée par les calculs de Jobic¹⁴ (960 et 850 cm^{-1}).

Pour les modes de types E et F₂, nous avons respectivement:

$$\prod_{l=7}^{l=10} \frac{\omega'_l(E)}{\omega_l(E)} = 0.500$$

Compte tenu du Tableau I, on obtient 0.484 (les valeurs calculées¹⁴ donnent 0.486).

$$\prod_{l=19}^{l=25} \frac{\omega'_l(F_2)}{\omega_l(F_2)} = 0.368$$

Les mêmes calculs que ci-dessus aboutissent aux valeurs 0.347 et 0.335.

D'après ce qui précède, on peut admettre que l'attribution du spectre de vibrations internes du H.M.T.D, dans la gamme spectrale considérée semble désormais bien établie; l'étape suivante va être consacrée à la détermination des fréquences des 6 modes optiquement inactifs (1 A₂ + 5 F₁), inférieurs à 1200 cm^{-1} .

III. 2. Processus multiphonons

Les spectres de vibrations tant infrarouge que Raman révèlent, outre les transitions fondamentales évoquées ci-dessus, un très grand nombre de bandes (ou raies) d'intensité faible dont la majeure partie est dûe à des spectres à deux phonons parmi lesquels il convient de distinguer deux catégories:

l'une dans laquelle sont impliqués une vibration interne et tous les modes du réseau cristallin: soit K_l le vecteur d'onde du mode interne (de fréquence ω_l) et K_L celui d'un mode externe (de fréquence ω_L); toutes les combinaisons de type $\omega_l \pm \omega_L$ sont permises dans la mesure où $K_l \pm K_L = 0$. En fait cette condition est nécessaire mais pas suffisante car il convient de tenir compte des règles de sélection. Considérons la dispersion des modes (tant internes qu'externes) suivant une direction quelconque de la zone de Brillouin; pour une valeur donnée du vecteur d'onde, les règles de sélection des spectres du second ordre peuvent être déduites par la symétrie du vecteur d'onde en ce point. On trouvera dans l'ouvrage de Poulet et Mathieu¹⁵ une étude détaillée de cette question; si cette symétrie est très élevée, seul un petit nombre de combinaisons sera autorisé: par contre, pour une direction ne passant pas par des points de haute symétrie de cette zone (ce

qui est évidemment le cas le plus fréquent), cette symétrie devient faible et toutes les combinaisons deviennent "a priori" permises;

le mode interne étant généralement peu dispersé et le mode externe pouvant être relatif à n'importe quelle valeur du vecteur d'onde, la bande (ou raie) résultante est étroitement liée à la densité d'états à un phonon. Ce phénomène, que nous observons surtout en absorption infrarouge, se traduit au voisinage d'une bande par l'existence de massifs diffus, même pour un échantillon porté à basse température (80 K). La Figure 1 présente nettement de telles zones d'absorption diffuses du côté haute fréquence des modes internes (voir la bande à 408 cm^{-1}) les spectres d'échantillons plus épais (non présentés ici car cela ne constitue pas l'objet de cette publication) nous ont permis d'étudier plus en détail ces transitions. Il apparaît que les écarts en fréquence des maxima de ces massifs avec la fréquence interne la plus proche valent 36 ± 3 et $54 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$; ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de diffusion inélastique des neutrons (38 et 55 cm^{-1}) de Dolling et Powell¹⁶; l'éventualité d'un troisième maximum de très faible intensité situé vers $65 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ne doit pas être écartée.

La seconde met en jeu deux modes internes (ou peut être plus). La dispersion des modes internes de cristaux moléculaires a fait l'objet de relativement peu d'études; elle est considérée généralement comme faible: Dows¹⁷ estime que dans la plupart des cas, elle n'excède pas 5 cm^{-1} . Cette assertion est confirmée par le fait que les bandes d'absorption relatives aux spectres de second ordre présentent des largeurs à mi-hauteur sensiblement égales à celles relatives aux bandes fondamentales: la Figure 3 en donne une bonne illustration. Si cette dispersion n'était pas négligeable, les bandes de combinaisons seraient très diffuses et difficilement observables. En général, on admet que la dispersion des modes internes est d'autant plus faible que leurs fréquences sont élevées; au contraire pour les modes de basses fréquences très proches de celles relatives aux vibrations externes cette dispersion ne peut plus être négligée. Dans le cas du H.M.T.D., nous verrons plus avant que la plus basse fréquence interne est peu différente de 300 cm^{-1} : comme les fréquences de réseau n'excèdent pas 100 cm^{-1} (fréquence de coupure¹⁵) on peut donc supposer que nous nous trouvons dans le premier cas de figure.

La double hypothèse de modes internes peu dispersés et pas (ou peu) de règles de sélection semble confirmée par deux observations: l'une déjà signalée réside dans la largeur des bandes du spectre du second ordre; la seconde est étayée par le nombre de transitions que nous observons (plus de 100). A vecteur d'ondes nul, seules seraient actives en absorption infrarouge les combinaisons de type: $A_1 + F_2$, $A_2 + F_1$, $E + F_1$, $E + F_2$, $2F_1$ et $2F_2$. Ce qui nous laisserait peu d'espoir de déterminer la fréquence du mode A_2 puisqu'il n'apparaît qu'en combinaison avec les modes F_1 eux-mêmes optiquement inactifs. Compte tenu du nombre relativement restreint de fréquences fondamentales les seules transitions évoquées ci-dessus ne peuvent expliquer la grande richesse des spectres; encore convient-il de souligner que, compte tenu des résultats obtenus ci-dessous qui nous paraissent satisfaisants, nous n'avons pas étudié d'échantillons beaucoup plus épais pour lesquels nous aurions sans doute observé un spectre du second ordre encore plus complexe.

Il en découle que, dans ce qui suit, nous faisons l'approximation qu'il n'y a pratiquement plus de règles de sélection et que la dispersion des modes internes

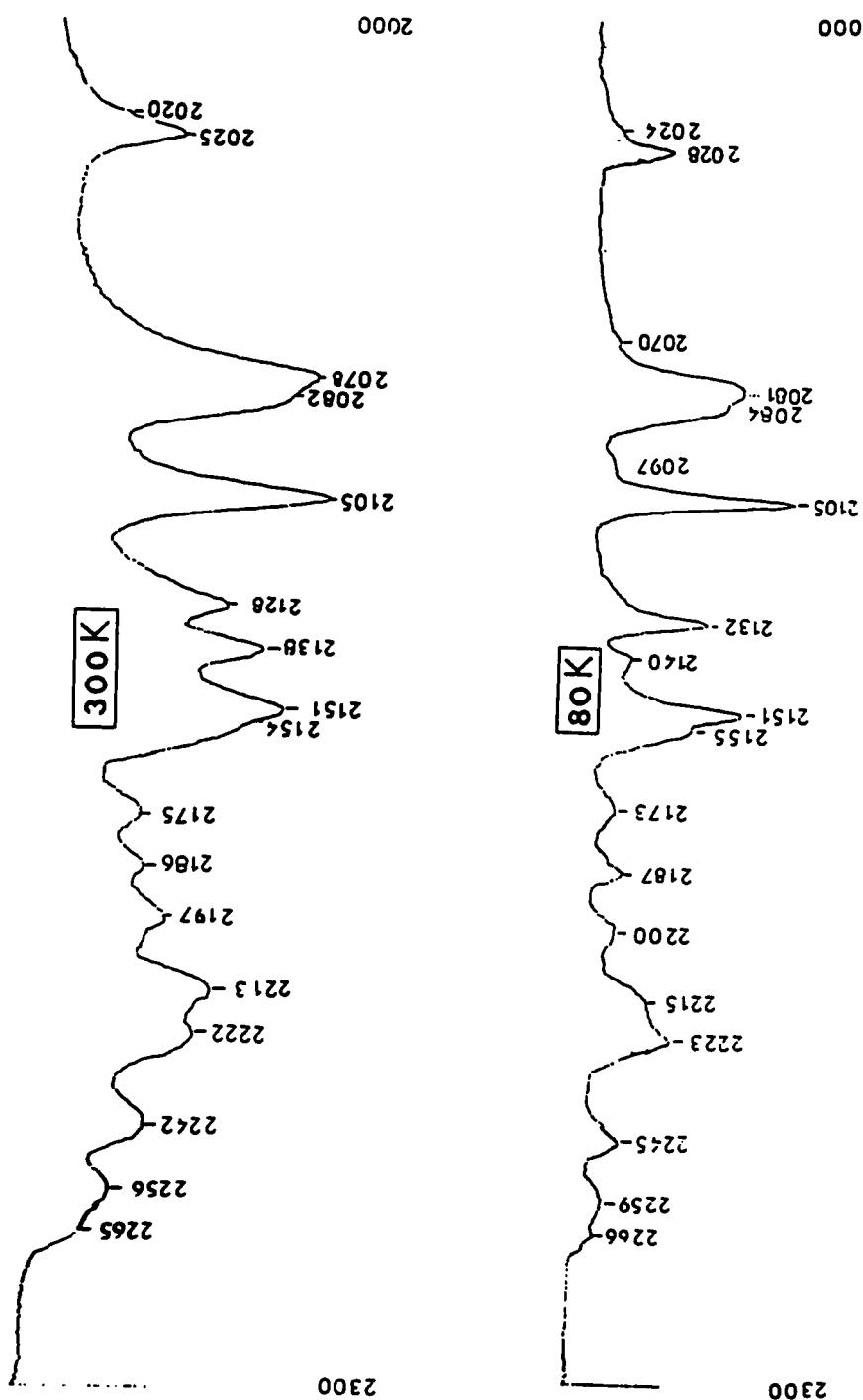


FIGURE 3 Spectres d'absorption infrarouge du H.M.T.D à 300 et 80 K dans la région des vibrations de valence des groupements C_D .

peut être tenue pour négligeable: en corollaire, les fréquences des modes inactifs que nous proposerons pourront être assimilées aux données à vecteur d'onde nul et donc comparables aux données calculées ou bien observées par diffusion de neutrons.

Nous allons traiter tout d'abord le cas de $\omega'_{16}(F_1)$: pour le H.M.T nous avions proposé¹¹ 378 cm^{-1} ; on peut envisager, pour le H.M.T.D une fréquence se situant vers 300 cm^{-1} . Par absorption infrarouge, nous observons notamment, à 80 K, des bandes fines à 626 et 717 cm^{-1} : la première peut être le premier harmonique de $\omega'_{16}(F_1)$ et la seconde attribuable à $\omega'_{25}(F_2) + \omega'_{16}(F_1)$ en négligeant les anharmonicités (d'ailleurs supposées faibles), on aurait pour $\omega'_{16}(F_1)$ soit 313 soit 307 cm^{-1} ; on peut donc adopter pour ce mode la valeur 310 cm^{-1} (valeur en bon accord avec celle indiquée par Bertie.⁷)

Entre $1,200$ et $2,350 \text{ cm}^{-1}$, nous avons relevé plus de 100 bandes d'absorption infrarouge (ou raies de diffusion Raman) de faible intensité; à titre d'exemple, nous donnons le spectre infrarouge entre $2,000$ et $2,300 \text{ cm}^{-1}$ où doivent se situer seulement deux bandes fondamentales ($\omega'_{17}(F_2)$ et $\omega'_{18}(F_2)$) (Figure 3). Afin de déterminer les fréquences des quatre autres modes F_1 et du mode A_2 , nous avons procédé de la façon suivante: pour chaque transition observée, nous avons soustrait les 14 fréquences fondamentales déjà connues et indiquées dans le Tableau I. Ceci nous donne environ 1,400 valeurs comprises entre $1,940$ et quelques cm^{-1} . Dans cette liste apparaissent fréquemment les 14 valeurs que nous venons de considérer. Dans l'approximation de spectre du second ordre une fois ces valeurs éliminées il ne doit donc rester que des fréquences qui, où bien ne correspondent à aucune transition réelle ou bien caractérisent les modes inactifs. On peut supposer que les premières vont être très dispersées et donner en quelque sorte un fond continu; au contraire, une forte probabilité de l'existence des secondes se traduira par des zones d'accumulation de fréquences.

La fréquence du mode $\omega'_{15}(F_1)$ se situe vers 925 cm^{-1} : compte tenu de l'abaissement de fréquence, on peut supposer pour son homologue dans le H.M.T.D une valeur de l'ordre de 800 cm^{-1} . Cette fréquence est la plus basse de celles relatives aux modes inactifs ($\omega'_{16}(F_1)$ mise à part); nous avons donc établi un histogramme entre 750 et $1,120 \text{ cm}^{-1}$. Par exemple, pour 695 cm^{-1} , nous comptons toutes les fréquences de la liste évoquée ci-dessus situées entre 690 et 699 cm^{-1} ; puis, pour 705 cm^{-1} , celles comprises entre 700 et 709 cm^{-1} et ainsi de suite. L'histogramme brut ainsi obtenu a été lissé ultérieurement en portant pour 700 cm^{-1} la demi-somme des deux résultats précédents: il en résulte la Figure 4. On peut vérifier que les fréquences des modes optiquement actifs, indiquées par des flèches, correspondent bien à des minima de l'histogramme. Remarquons toutefois l'exception constituée par $\omega'_5(E)$ (871.7 cm^{-1}): cependant la forme de la Figure 4 dans cette région spectrale indique indéniablement une forte présomption de transition à une fréquence sensiblement plus basse (860 cm^{-1}).

Dans la gamme spectrale considérée doivent se situer les fréquences du mode $\omega'_5(A_2)$ et des quatre modes F_1 (de ω'_{12} à ω'_{15}). L'examen de la Figure 4 indique de fortes probabilités de transitions pour les fréquences suivantes: 790 , 860 , 890 , 950 , 1010 et $1,090 \text{ cm}^{-1}$. Pour le mode de symétrie A_2 , nous avions proposé antérieurement¹¹ $1,260.5 \text{ cm}^{-1}$; son homologue pour le H.M.T.D possèderait donc

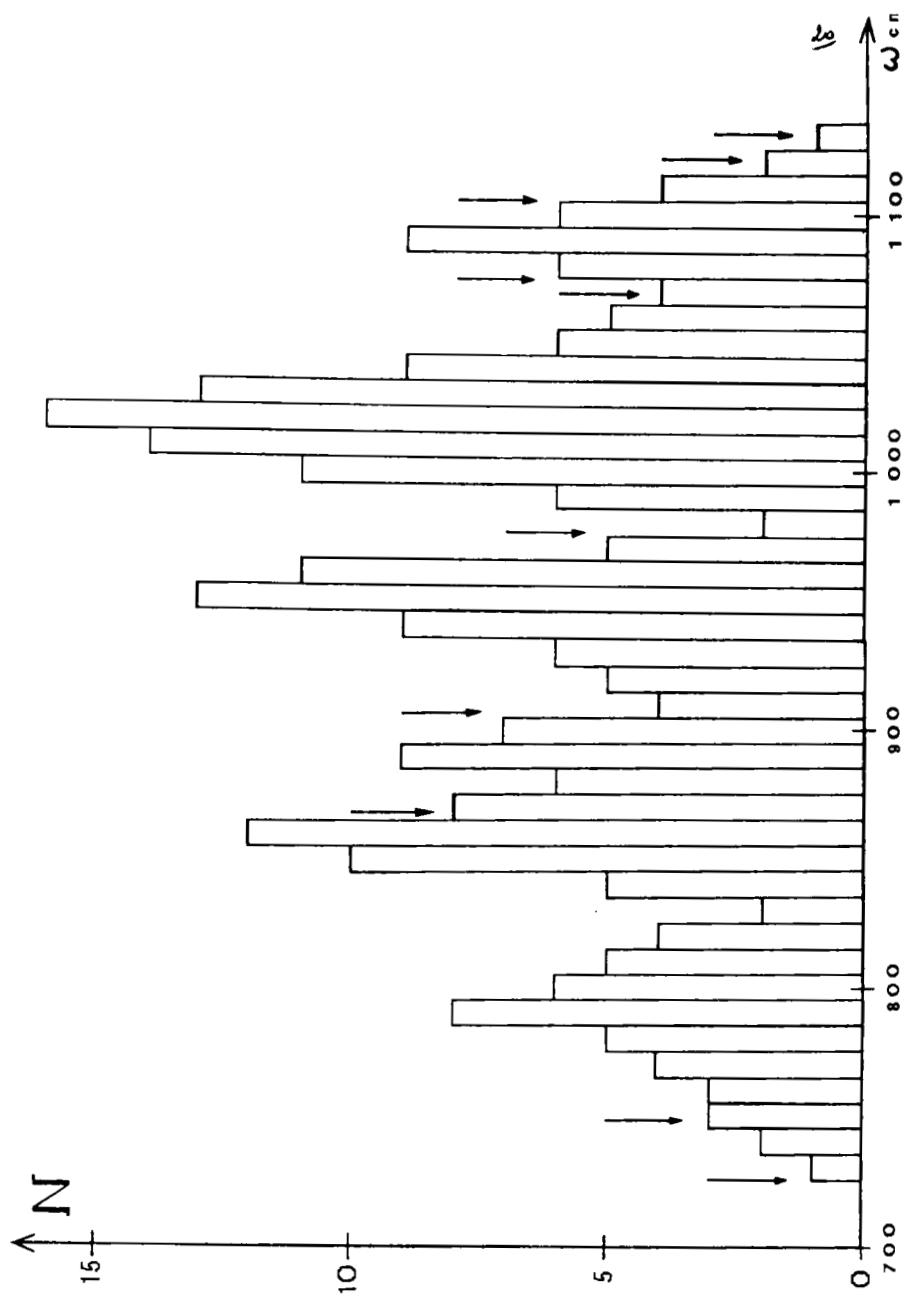


FIGURE 4 Histogramme résultant de combinaisons internes dans l'approximation de processus à deux phonons (voir le texte) les flèches indiquent les modes optiquement actifs.

la fréquence ω_5 (A_2). $2^{-1/2}$ soit 891 cm^{-1} : cette grandeur se trouve en excellent accord avec la valeur 890 cm^{-1} . Par ailleurs, les fréquences ω'_{14} (F_1) et ω'_{15} (F_1), devant être inférieures à ω'_5 (A_2), ne peuvent logiquement correspondre qu'aux fréquences situées respectivement à 860 et 790 cm^{-1} . La transition déterminée à $1,090 \text{ cm}^{-1}$ caractérise le mode F_1 de plus haute fréquence (soit ω'_{12} (F_1)). De toutes les valeurs probables attribuables aux transitions inactives ne subsistent plus que 950 et $1,020 \text{ cm}^{-1}$ dont l'une doit correspondre à ω'_{13} (F_1). L'application de la règle des produits devrait permettre de lever cette indétermination mais celà implique de revenir tout d'abord sur les modes inactifs du H.M.T.

Nous avons dans travail antérieur¹¹ proposé les fréquences rappelées dans le Tableau II. On peut voir qu'il pourrait subsister quelques doutes portant essentiellement sur les modes ω'_{13} (F_1) et ω'_{14} (F_1) pour lesquels nous avions suggéré les valeurs $1,180$ et $1,306 \text{ cm}^{-1}$. Or il se trouve qu'en diffusion inélastique des neutrons lents les modes de type F_1 donnent des pics très intenses: Jobic¹⁴ détermine par cette technique la valeur $1,060 \text{ cm}^{-1}$ pour ω'_{13} (F_1). Ce résultat paraît indiscutables; il faut d'ailleurs signaler que Mecke⁹ avait suggéré la valeur $1,080 \text{ cm}^{-1}$ (avec cependant une certaine réserve). Pour le mode ω'_{14} (F_1), notre valeur ($1,306 \text{ cm}^{-1}$) nous semble assez proche de la réalité (surtout que, comme les autres fréquences, elle est affectée d'une erreur que l'on peut estimer à $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Rappelons que Mecke⁹ avait proposé $1,315 \text{ cm}^{-1}$ et soulignons que la valeur théorique serait de $1,317 \text{ cm}^{-1}$.¹⁴ La fréquence plus élevée observée en N.I.S ($1,354 \text{ cm}^{-1}$) pourrait peut-être provenir, outre l'imprécision des mesures, d'une dérive sensible de l'appareil utilisé. L'examen du Tableau II révèle que les valeurs obtenues par N.I.S sont pratiquement toutes supérieures à celles que nous avions proposées.

Appliquons maintenant la règle des produits pour les modes F_1 :

$$\prod_{l=11}^{l=16} \frac{\omega'_l(F_1)}{\omega_l(F_1)} = 0.256$$

d'où:

$$\prod_{l=12}^{l=16} \frac{\omega'_l(F_1)}{\omega_l(F_1)} = 0.362$$

Si l'on prend ω'_{13} (F_1) = 950 cm^{-1} , on obtient un produit égal à 0.331 ; on aboutit à la valeur 0.354 avec ω'_{13} (F_1) = $1,020 \text{ cm}^{-1}$. Il en résulte l'attribution figurant dans le Tableau III.

Lors de cette étude, nous avons eu connaissance des derniers travaux de Jobic¹⁴ dont nous résumons les conclusions, pour ce qui nous intéresse, dans le Tableau III; on observe un accord remarquable entre l'attribution que nous proposons tant avec les données N.I.S qu'avec le spectre calculé. Ce qui justifie, en outre, a posteriori la méthode utilisée quant à la détermination de ces fréquences. Il convient de souligner que seul le mode ω'_{16} (F_1) s'était vu proposé une fréquence à partir de données expérimentales de spectroscopies optiques.

Il reste cependant à essayer de déterminer pourquoi la Figure 4 présente un

TABLEAU II

Modes inactifs du H.M.T

Modes	Mecke ^a	Bertie ^b	Travail antérieur ^c	N.I.S ^d	Spectre calculé ^d
$\omega_5 A_2$	—	—	1,260,5	1,270	1,288
$\omega_{16} F_1$	378	378	377	377	361
$\omega_{15} F_1$	925	925	917	930	925
$\omega_{14} F_1$	1,078	—	1,180	1,060	1,085
$\omega_{13} F_1$	1,315	1,315	1,306	1,354	1,317
$\omega_{12} F_1$	—	—	1,404	1,405	1,400

^aRéférence (9).^bRéférence (7).^cRéférence (11).^dRéférence (14).

maximum vers 950 cm^{-1} . Cette fréquence, obtenue par la méthode indiquée ci-avant, provient exclusivement des bandes (ou raies) observées dans la région des vibrations de valence $\omega(\text{CD}_2)$. En consultant le Tableau I, on note que beaucoup de combinaisons binaires additives présentent des fréquences dans cette gamme spectrale il doit en résulter nombre de résonances de Fermi ce qui explique l'intensité des nombreuses bandes (ou raies) observées alors que l'on a seulement 2 modes fondamentaux en infrarouge ($\omega'_{17}(\text{F}_2)$ et $\omega'_{15}(\text{F}_2)$) et 4 en Raman $\omega'_1(\text{A}_1)$, $\omega'_6(\text{E})$, $\omega'_{17}(\text{F}_2)$ et $\omega'_{18}(\text{F}_2)$. L'examen de la Figure 3 justifie cette hypothèse; il est bien connu que ces résonances sont en général très sensibles à la température. La comparaison des spectres d'absorption infrarouge, entre 2,000 et $2,300 \text{ cm}^{-1}$, à 300 et 80 K révèle des modifications notables à la fois en intensité et en fréquence vers 2,130, 2,200, 2,215 et $2,269 \text{ cm}^{-1}$.

Considérons deux fréquences fondamentales ω'_i et ω'_k du Tableau I; en supposant des anharmonicités faibles, on doit observer une transition de fréquence $\omega'_i + \omega'_k$, mais dans le cas d'une résonance, cette transition est observée à une fréquence ω'_R inférieure ou supérieure à cette valeur: il en résulte que si l'on retranche, comme nous l'avons fait, ω'_i à ω'_R on obtient, suivant les cas, une valeur inférieure ou

TABLEAU III

Modes inactifs du H.M.T.D

Modes	Présent travail	N.I.S ^a	Spectre calculé ^a
$\omega'_5 A_2$	890	900	911
$\omega'_{16} F_1$	310	310	296
$\omega'_{15} F_1$	790	807	798
$\omega'_{14} F_1$	860	855	883
$\omega'_{13} F_1$	1,020	1,020	1,039
$\omega'_{12} F_1$	1,090	1,120	1,118

^aRéférence (14).

supérieure à ω_k qui reste dans la liste évoquée plus haut. Remarquons que 950 cm^{-1} est encadrée par la fréquence $\omega_3'(A_1) = 978.6 \text{ cm}^{-1}$ (la symétrie de ce mode est particulièrement favorable pour obtenir des résonances tant en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman) et par $\omega_{22}'(F_2) = 907.8 \text{ cm}^{-1}$; notons également la présence proche de $\omega_{13}'(F_1) = 1,020 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_5'(A_2) = 890 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que toutes les transitions optiques observées caractérisaient des processus à deux phonons: cela est certainement abusif. Cependant étant donné les résultats obtenus, il ne nous a pas paru nécessaire d'affiner la méthode en considérant les combinaisons ternaires surtout celles du type $\omega_i' + \omega_k' \pm \omega_\mu'$. Celles-ci doivent être responsables, en partie, du "fond continu" observé sur la Figure 4.

Acknowledgments

Nous remercions le Docteur H. Jobic de nous avoir confié ses derniers résultats inédits ainsi que des fructueux échanges de vue que nous avons pu avoir.

Bibliographie

1. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis and G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, **A26**, 263 (1970) et références citées dans cet article.
2. P. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, **6**, 309 (1931).
3. L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz and J. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **39B**, 431 (1938).
4. K. Sunanda Bai, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **A20**, 71 (1944).
5. L. Couture-Mathieu, J-P. Mathieu, J. Cremer and H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1 (1951).
6. A. Cheutin and J-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, **53**, 106 (1956).
7. J. M. Bertie and M. Solinas, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1666, (1974).
8. A. V. Bobrov and M. J. Krauzman, *J. Raman Spect.*, **1**, 365 (1973).
9. R. Mecke and H. Spiesecke, *Spectrochim. Acta*, **7**, 387 (1957).
10. Y. Shiro, S. Nakamura, H. Murata and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A II**, **31**, 131 (1967).
11. M-P. Chedin, J-P. Le Rolland, G. Lacrampe et G. G. Dumas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **78**, 67 (1981).
12. G. G. Dumas, Thèse 3eme Cycle, Paris, (1969).
13. G. G. Dumas, G. Lacrampe, M-P. Chedin and M. Jaffrain, à paraître.
14. H. Jobic and H. J. Lauter, Submitted to *J. Chem. Phys.*
15. H. Poulet and J-P. Mathieu, "Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux," Gordon et Breach, Science Publishers, Inc., New York (1970).
16. G. Dolling and B. M. Powell, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A319**, 209 (1970).
17. D. A. Dows, "Infrared Spectra of Molecular Crystal, Physics and Chemistry of the Organic State 1," Interscience, New York (1963).