

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 07:04
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>

Contribution a l'Etude des Mouvements Moleculaires du Furanne en Phases Condensees, par la Determination, en Infrarouge, de Largeurs de Bandes Entre 300 et 25 k

J. P. Pinan-lucarre ^a , J. Loisel ^a & J. Vincent-Geisse ^a

^a Groupe Infrarouge du Laboratoire de Recherches Physiques, associé au C.N.R.S., Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230, PARIS, cedex 05

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. P. Pinan-lucarre , J. Loisel & J. Vincent-Geisse (1974): Contribution a l'Etude des Mouvements Moleculaires du Furanne en Phases Condensees, par la Determination, en Infrarouge, de Largeurs de Bandes Entre 300 et 25 k, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 28:3-4, 237-247

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408082822>

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.

Contribution a l'Etude des Mouvements Moleculaires du Furanne en Phases Condensees, par la Determination, en Infrarouge, de Largeurs de Bandes Entre 300 et 25 k.

J.P. PINAN-LUCARRE, J. LOISEL et J. VINCENT-GEISSE

*Groupe Infrarouge du Laboratoire de Recherches Physiques,
associé au C.N.R.S. — Université Paris VI
4, place Jussieu, 75230 PARIS cedex 05*

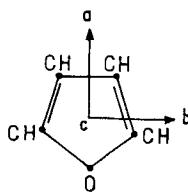
(Received March 27, 1973)

Nous avons étudié la variation en fonction de la température de la largeur de deux bandes de vibration fondamentales de type A_1 du furane. La discussion des résultats à l'aide de théories stochastiques récentes et de données obtenues en infrarouge lointain et en micro-ondes nous a permis d'étudier les contributions d'origine rotationnelle et vibrationnelle à la largeur des bandes infrarouges. Nous donnons, pour chacune des bandes étudiées la variation des largeurs correspondant à ces deux effets. La diffusion rotationnelle se montre prépondérante à la température ordinaire et faible, au contraire, devant les fluctuations vibrationnelles, à basse température.

We have investigated the variations with temperature of the widths of two fundamental type A_1 vibration bands of furan. The discussion of the results in the light of recent stochastic theories and microwaves and far IR data allowed us to determine respectively the rotational and vibrational contributions to the IR band widths. For each band, we give the variations of the width according to both effects. Rotational diffusion proves preponderant at room temperature and weak, on the contrary, compared to vibrational fluctuations, at low temperature.

INTRODUCTION

Le furane est un composé hétérocyclique plan de formule C_4H_4O (Figure 1), de moment dipolaire 0,72 Debye, dont le point de fusion se situe à 187 K. Il

FIGURE 1 Molécule de furanne C_4H_4O

$$\text{Moments d'inertie principaux: } \begin{cases} I_a = 89 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ I_b = 91 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ I_c = 180 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \end{cases}$$

présente un point de transition solide-solide à 150 K. Une étude thermodynamique indique que la phase solide existant entre 187 et 150 K (dite phase haute température ou solide I) se caractérise par un désordre d'orientation.¹ Dans cette phase les centres des molécules se répartissent de façon ordonnée comme dans un solide cristallin, mais les orientations des molécules sont désordonnées. En dessous de 150 K, la phase solide (dite phase basse température ou solide II) est complètement ordonnée.

Des mesures de résonance magnétique nucléaire et de relaxation diélectrique confirment l'existence en phase solide I, de réorientations qui ont lieu autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule.² Une étude radiocristallographique récente établit que chaque molécule de furanne possède dans son plan quatre sites réorientationnels aléatoirement occupés.³

Des théories récentes sur la dynamique moléculaire⁴ montrent que la largeur des bandes de vibration à l'état liquide est due principalement d'une part aux mouvements de réorientation de la molécule, et d'autre part aux fluctuations de la fréquence de vibration. Nous supposerons qu'il en est de même en phase solide I. Nous admettrons que la largeur à mi-hauteur des bandes peut se mettre, en première approximation, sous la forme:

$$\Delta \nu_{1/2} = A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) + \delta \quad (1)$$

Le premier terme représente la largeur due à la réorientation de la molécule. U est la barrière de potentiel s'opposant à cette réorientation. Le second terme, appelé par Rakov largeur résiduelle, représente les effets d'origine vibrationnelle. Cet auteur suppose δ indépendant de la température et faible devant la largeur rotationnelle.⁵

Afin de séparer ces deux contributions à la largeur de bande, nous avons effectué une étude en fonction de la température. Celle-ci est généralement limitée par la disparition des phénomènes de réorientation avec la formation d'un solide ordonné. Dans le cas du furanne, l'existence de phénomènes de réorientation à la fois en phase liquide et solide I permet d'étendre les mesures sur

un assez grand domaine de températures (jusqu'à 150 K).

Nous nous sommes intéressés à deux bandes de vibration fondamentales de type A_1 , bien isolées dans le spectre: la bande ν_4 située à 1380 cm^{-1} (ν noyau) et celle ν_7 à 1061 cm^{-1} (CH).^{6, 7} Leurs intensités permettent d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le furane employé (Eastman-Kodak) a été distillé sous atmosphère d'azote pour éviter tout risque d'oxydation.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 225. Dans tous les cas, la largeur spectrale de fente restait inférieure à 1/5 de la largeur de la bande. Aussi aucune correction n'a été apportée aux largeurs mesurées.

Entre 300 et 150 K nous avons utilisé un cryostat à azote liquide conçu par la "Research et Industrial Instruments Co". Le composé liquide est placé dans une cuve, d'environ 25μ d'épaisseur, constituée par deux lamelles de KBr séparées par un intercalaire de téflon. Un thermocouple chromel-alumel permet de suivre les températures dont la vitesse de descente est de l'ordre de 10 à 20 K par heure. Avant chaque mesure la température est stabilisée. Nous avons vérifié que les résultats étaient identiques pour des enregistrements de spectres effectués soit par descente, soit par remontée en température.

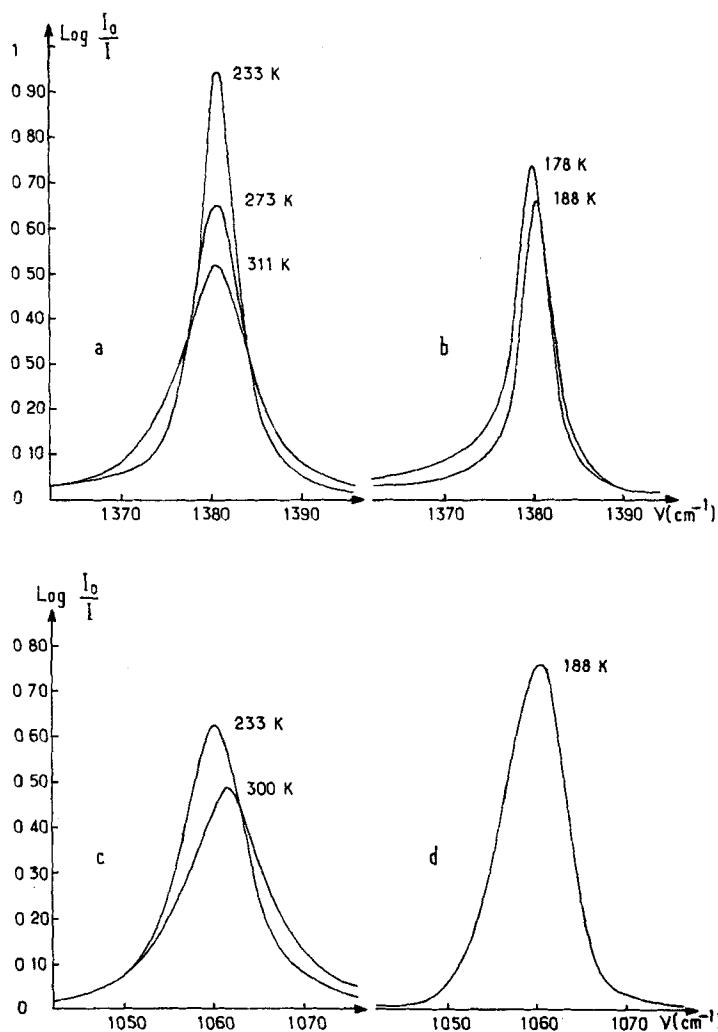
Pour étudier les largeurs entre 150 et 25 K, nous avons utilisé un cryostat à hélium liquide (Société Coderg). L'échantillon est alors obtenu par condensation du gaz sur une fenêtre refroidie de KBr. La température est mesurée à l'aide d'une diode à arseniure de gallium.

RESULTATS

L'évolution en fonction de la température du profil des deux bandes étudiées est présentée sur la Figure 2. Les deux bandes sont symétriques en phase liquide, seule celle à 1380 cm^{-1} reste symétrique en phase solide I. On peut, peut-être, attribuer la dissymétrie de la bande à 1061 cm^{-1} , soit à un profil vibrationnel dissymétrique, soit à l'existence d'une combinaison avec une vibration externe du réseau⁸ qui se produirait vers 1050 cm^{-1} et qui apparaît très nettement dans le spectre du solide II.⁹

On observe, pour les deux bandes, une modification nette du profil à la transition liquide-solide I. Ce profil, étudié à partir de la courbe $\frac{1}{I_0 - I} = f(\nu - \nu_0)^2$

est, en phase liquide, lorentzien sur un intervalle de fréquences égal à environ cinq

FIGURE 2. Bandes ν_4 et ν_7 du furane à différentes températures.(a) phase liquide
(b) phase réorientationnelle $\} \nu_4$ (c) phase liquide
(d) phase réorientationnelle $\} \nu_7$

fois la largeur des bandes. En phase solide I, les bandes sont lorentziennes sur un intervalle égal à la largeur des bandes.

La Figure 3 présente, pour les deux bandes considérées, la variation de la largeur en fonction de la température. Nous avons toujours pris comme ligne de base, la tangente à la courbe d'absorption en dehors de la bande étudiée. Les deux courbes ont la même allure; elles décroissent avec la température, en phase

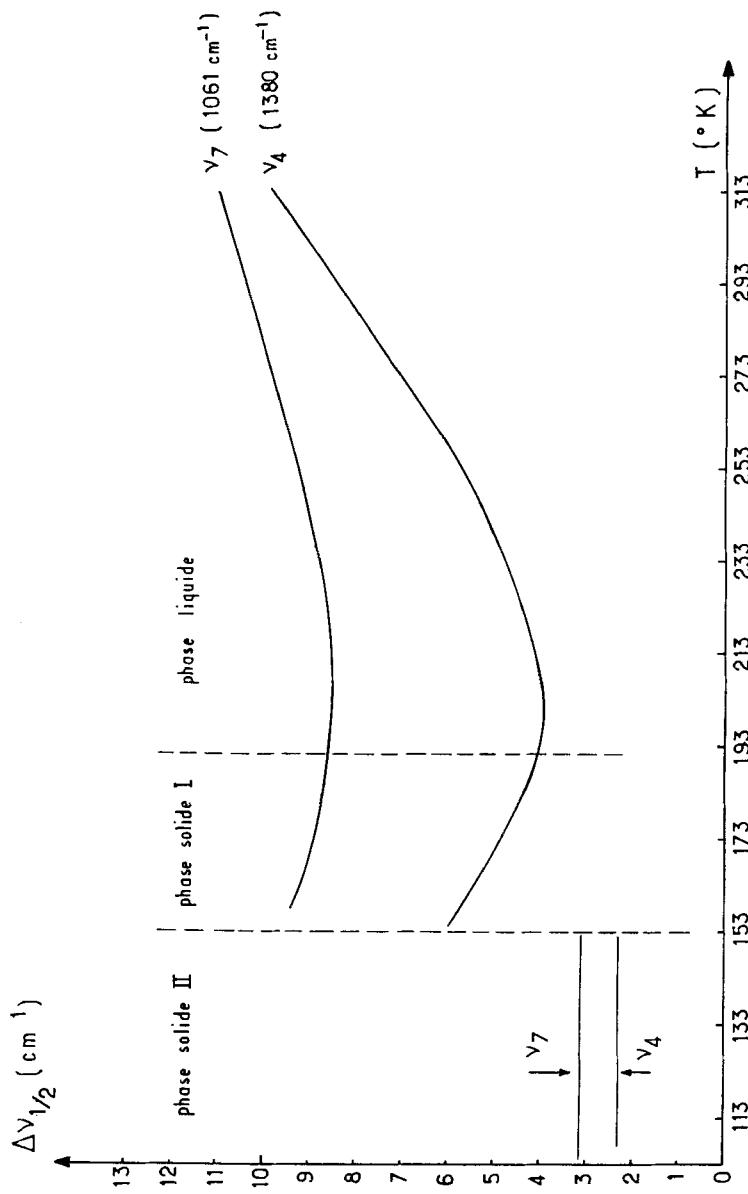


FIGURE 3 Variation de la largeur des bandes ν_4 et ν_7 du furane en fonction de la température.

liquide, passent par un minimum étalé, puis augmentent quand la température diminue en phase solide I. Au changement de phase, liquide-solide I, on n'observe pas expérimentalement de discontinuité. Pour les vibrations de type A₁, non dédoublées par couplage intermoléculaire dans le solide II,⁹ on peut continuer à étudier les largeurs pour des températures inférieures à 150 K. On observe alors une importante discontinuité à la transition solide I – solide II.

La comparaison entre les deux courbes de la Figure 3 permet de constater immédiatement que la formule de Rakov (1) n'est pas simultanément applicable en phase liquide pour nos deux bandes. En effet, ces dernières ont même type de symétrie, donc même largeur rotationnelle. Dans ces conditions les deux courbes devraient être identiques à une translation près si la largeur vibrationnelle δ était indépendante de la température. L'examen qualitatif de ces courbes indique qu'il doit exister, en phase liquide, un écart important entre les valeurs de δ et que d'autre part, les variations de cette largeur en fonction de la température sont différentes pour les deux bandes. Nos courbes expérimentales montrent que la formule (1) n'est plus du tout applicable en phase solide I, puisque la largeur totale de nos bandes décroît quand la température augmente.

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous ne pourrons appliquer la relation de Rakov et ainsi obtenir des valeurs approchées de la barrière de potentiel U , que si δ est faible devant la largeur totale. Aussi nous avons tracé les faisceaux de courbes Log ($\Delta \nu_{1/2} - \delta$) en fonction de $\frac{1}{T}$ pour des valeurs de T comprises entre 200 et 310 K, en prenant la largeur δ comme paramètre. On obtient une droite pour une valeur δ de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 1380 cm^{-1} et de $6,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 1061 cm^{-1} . Dans ce dernier cas, la largeur δ a une valeur supérieure à la demi-largeur expérimentale. La relation (1) pour cette bande à 1061 cm^{-1} n'est donc pas applicable. Aussi nous déterminons seulement pour la bande à 1380 cm^{-1} , la barrière U à partir de la pente de la droite. On trouve $U = 2,0 \text{ k cal/mole}$.

Pour obtenir des renseignements plus précis sur la contribution des effets d'origine vibrationnelle et rotationnelle à la largeur de nos bandes, nous aurons recours à des résultats donnés par d'autres techniques expérimentales.¹¹ Nous utilisons les courbes des fonctions de corrélation du moment dipolaire permanent en fonction du temps, $\Phi(t)$, obtenues à partir de mesures faites en infrarouge lointain et dans le domaine des microondes à deux températures (208 et 171 K) correspondant, l'une à la phase liquide, l'autre à la phase solide I.⁸ Pour les vibrations A₁ dont le moment dipolaire de transition est parallèle au moment permanent, nous admettons, en première approximation, que cette fonction

permanent, nous admettons, en première approximation, que cette fonction $\Phi(t)$ est égale à la partie rotationnelle de la fonction de corrélation du moment de transition correspondant à nos spectres de rotation vibration.¹² La pente $\frac{1}{\tau_{\theta 1}}$ (où $\tau_{\theta 1}$ est le temps de corrélation angulaire) de la partie rectiligne aux temps longs des courbes $\text{Log } \Phi(t)$ nous permet d'évaluer la largeur rotationnelle $(\Delta\nu_{1/2})_R$ aux deux températures par la relation: $(\Delta\nu_{1/2})_R = \frac{1}{C \pi \tau_{\theta 1}}$. On trouve en phase liquide à 208 K, $\tau_{\theta 1} = 4,3$ ps et $(\Delta\nu_{1/2})_R = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ et en phase réorientationnelle à 171 K $\tau_{\theta 1} = 21$ ps et $(\Delta\nu_{1/2})_R = 0,5 \text{ cm}^{-1}$. A l'aide de ces valeurs de $(\Delta\nu_{1/2})_R$ et des énergies d'activation obtenues par relaxation diélectrique ($U = 1,6$ k cal/mole en phase liquide et $U = 2,0$ k cal/mole en phase solide I)², nous calculons à toute température la largeur rotationnelle par la relation $(\Delta\nu_{1/2})_R = A \exp(-\frac{U}{RT})$ dans chacune des phases liquide et solide I. Les courbes correspondantes sont rassemblées sur les Figures 4 et 5. La largeur vibrationnelle est obtenue par différence entre la largeur expérimentale et $(\Delta\nu_{1/2})_R$ calculé.

Pour les deux bandes, la contribution rotationnelle est très différente suivant que l'on se trouve en phase liquide ou en phase solide I. La largeur rotationnelle prépondérante en phase liquide, impose son sens de variation à la largeur totale. Par contre, en phase solide I, elle est faible devant δ qui impose alors son sens de variation à la largeur totale. De façon générale δ diminue quand la température augmente. Cet effet est important en phase solide I et liquide pour la bande à 1061 cm^{-1} et en phase solide I seulement pour la bande à 1380 cm^{-1} . L'existence d'une possible décroissance de δ quand la température augmente a été signalée par Levant¹³ qui a étudié les profils vibrationnels à partir de la détermination de la fonction de corrélation vibrationnelle par intégration numérique en s'appuyant sur un modèle et l'état liquide.

Pour la bande à 1380 cm^{-1} , δ est pratiquement constant et faible devant la largeur totale, en phase liquide. Dans ce cas, on se trouve dans les conditions d'application de la relation de Rakov, qui nous avait conduits à une valeur de U de 2,0 k cal/mole, proche de celle obtenue par relaxation diélectrique (1,6 k cal/mole.). L'écart entre ces deux valeurs de U peut s'expliquer par le fait qu'en phase liquide, au voisinage du point de fusion, δ n'est plus négligeable devant la largeur rotationnelle.

Sur les Figures 4 et 5, on observe une discontinuité de $(\Delta\nu_{1/2})_R$ à la transition liquide-solide I. Comme la courbe expérimentale ne semble pas présenter de discontinuité à cette transition, nous avons cherché à savoir si la discontinuité ne pouvait pas disparaître en modifiant, soit la barrière de potentiel U , soit les valeurs de la fonction de corrélation obtenue en infrarouge lointain, de quantités compatibles avec les incertitudes expérimentales. La discontinuité reste pratiquement inchangée par modification de la barrière U . Par contre, si on diminue de

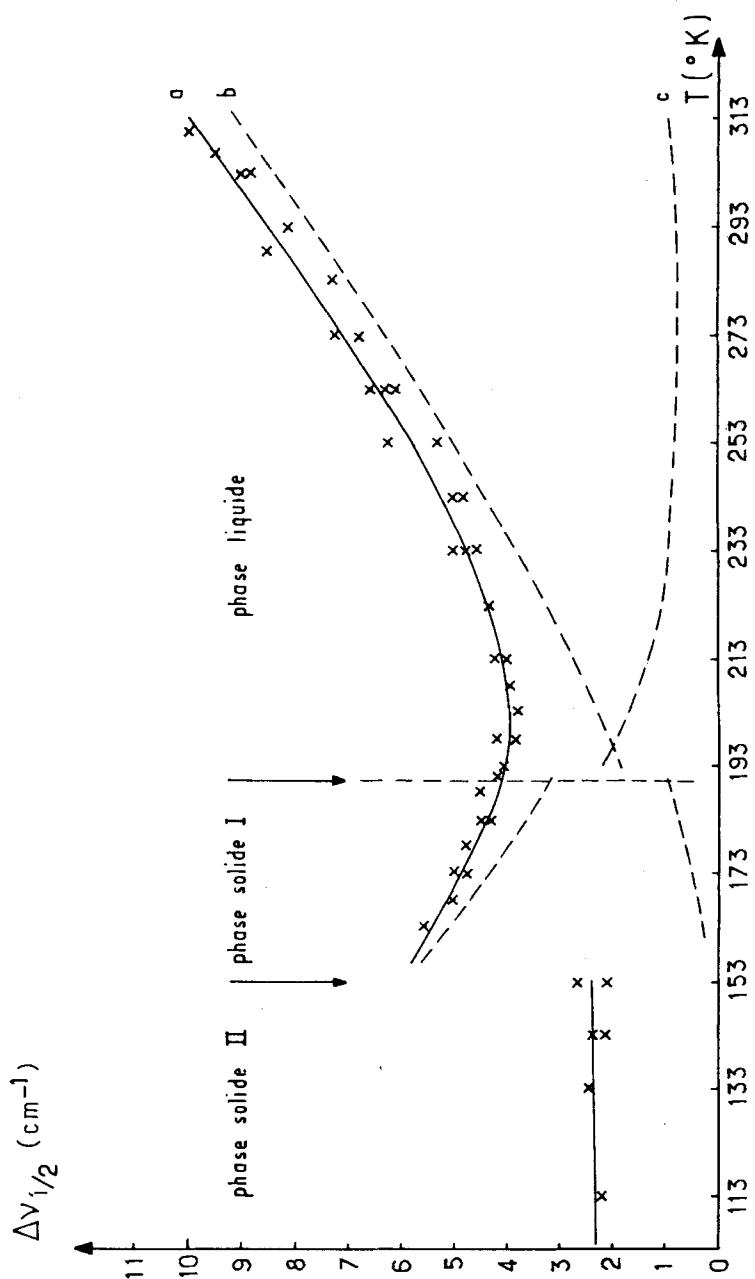


FIGURE 4 Largeurs de la bande ν_4 du furane en fonction de la température.
 (a) largeur expérimentale; (b) largeur rotationnelle calculée; (c) largeur vibrationnelle.

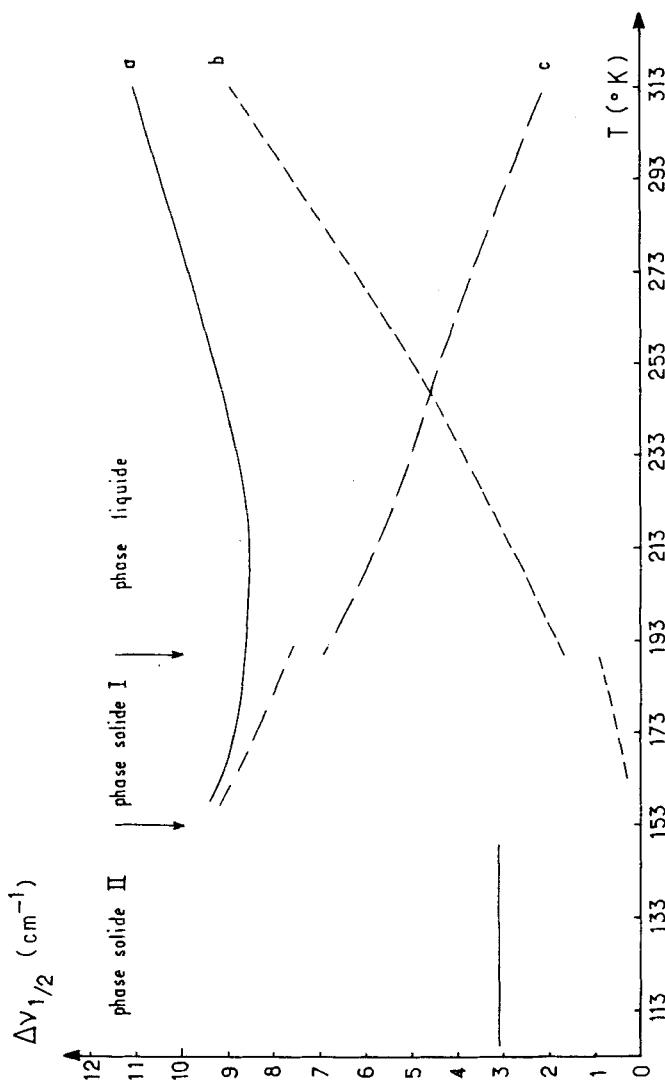


FIGURE 5 Largeurs de la bande ν_r du furane en fonction de la température.
 (a) largeur expérimentale; (b) largeur rotationnelle calculée; (c) largeur vibrationnelle.

10% en phase liquide et si on augmente de 15% en phase solide I les valeurs de la fonction de corrélation (grandeurs correspondant aux incertitudes maximales indiquées par l'auteur), la variation de la largeur rotationnelle quand on passe de la phase liquide à la phase solide I, se fait de façon continue. On trouve alors pour la bande à 1380 cm^{-1} , une valeur de δ à peu près constante dans le liquide et égale à 2 cm^{-1} , valeur très proche de celle obtenue à partir de l'application de

la loi de Rakov. Toutefois, il n'est pas exclu qu'une discontinuité de la largeur rotationnelle existe réellement à la transition liquide-solide I. En effet, les valeurs des barrières de potentiel U dans les deux phases liquide et solide I sont différentes.² Il en est de même des phénomènes de réorientation puisqu'en phase solide I seule la réorientation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule est possible.

En phase liquide, le profil de nos bandes est lorentzien; on se trouve donc dans un cas de modulation rapide. Nous allons évaluer l'angle moyen de rotation libre de la molécule à partir du temps de corrélation des vitesses τ_ω obtenu par la relation suivante^{4, 14} $\tau_\omega = \frac{1}{\bar{\omega}^2 \tau_{\theta 1}}$ [2] où $\tau_{\theta 1}$ est le temps de corrélation augulaire et $\bar{\omega}$ la vitesse de rotation moyenne de la direction du moment de transition. ω est calculé, pour nos vibrations de type A_1 , à partir des moments d'inertie de la molécule. $\bar{\omega}^2 = kT \left(\frac{1}{I_b} + \frac{1}{I_c} \right)$ [3]. $\tau_\omega \times \bar{\omega}$ représente l'angle dont a tourné librement, en moyenne, la molécule. On trouve pour le liquide à 208 K:

$$\tau_\omega = 0,049 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$\tau_\omega \times \bar{\omega} = 0,11 \cong 6^\circ$$

L'application de la formule (2) n'est qu'approchée dans le cas présent, car elle suppose que τ_ω est le même pour les deux directions concernées.

Nos spectres nous ont permis de déterminer expérimentalement les valeurs de $\bar{\omega}^2$; elles sont inférieures aux valeurs théoriques calculées par la relation (3). Ceci semble indiquer que le mouvement de rotation d'une molécule n'est pas indépendant de celui de ses voisines même en phase liquide, ce qui est en accord avec les valeurs du paramètre de corrélation "g" obtenues par relaxation diélectrique.² L'utilisation des valeurs expérimentales de $\bar{\omega}^2$ conduirait à des angles $\tau_\omega \times \bar{\omega}$ légèrement supérieure à ceux indiqués précédemment.

En phase solide I, nous avons vu que le profil des bandes n'est lorentzien qu'au centre. D'autre part le facteur g devient plus faible qu'en phase liquide. Enfin la diffusion rotationnelle se fait par sauts de grands angles, voisins de 90° . Pour toutes ces raisons, nous nous abstiendrons d'appliquer la relation (2) dans ce cas.

CONCLUSION

Nos résultats expérimentaux et ceux obtenus à partir de données en infrarouge lointain et par relaxation diélectrique, nous ont permis d'étudier la variation en fonction de la température des largeurs rotationnelle et vibrationnelle de deux bandes de classe A_1 du furanne. Nous avons mis en évidence, à la fois en phase

solide I et liquide, l'accroissement de $(\Delta\nu_{\gamma_2})_R$ et la diminution de δ quand la température augmente.

En phase solide I, l'effet vibrationnel impose son sens de variation à la largeur totale. La relation de Rakov ne permet donc pas de décrire la variation de la largeur. En phase liquide, où la largeur rotationnelle est prépondérante, cette relation n'est pas simultanément applicable pour les deux bandes étudiées. En effet seule la bande à 1380 cm^{-1} présente une largeur δ pratiquement indépendante de la température.

Nous avons enfin évalué en phase liquide les temps de corrélation angulaires et les temps de corrélation des vitesses et donné un ordre de grandeur de l'angle moyen de rotation libre de la molécule. La valeur faible de ce dernier est en accord avec un modèle de rotation de type diffusionnel.

References

1. Guthrie, G. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4662 (1952).
2. Fried F. et Lassier, B., *J. Chim. Phys.* **63**, 75 (1966). Fried, F., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **262** C, 1497 (1966).
3. Fourme, R., Thèse Paris (1970).
4. Bratos, S., Rios, J. et Guissani, Y., *J. Chem. Phys.* **52**, 439 (1970).
5. Rakov, A. V., *Optics and Spectroscopy* **13**, 203 (1962).
6. Rico, M., Barachina, M. et Orza, J.M., *J. Mol. Spec.* **24**, 133 (1967).
7. Hidalgo, A., *J. Phys. Radium* **16**, 366 (1955).
8. Bezot, P., Thèse 3^e cycle, Paris (Orsay) (1971).
9. Loisel, J. et Pinan-Lucarre, J. P., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **275** B, 141 (1972).
10. Alliot, C., Thèse 3^e cycle, Paris VI (1971).
Bize, A. M., Soussen-Jacob, J., Vincent-Geisse, J., Legay, D. et Perchard, J. P., *Canadian J. Chemistry*, **50**, 217 (1972).
11. Alliot, C., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **274** B, 630 (1972).
12. Gordon, R. G., *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
13. Levant, R., Thèse 3^e cycle, Paris VI (1972).
14. Hubbard, P. S., *Phys. Rev.* **131**, 1155 (1963).