



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires à Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques

Alain Girard ^a, Marc Sanquer ^a, Jean-Claude Messanger ^a & Jean Meinnel ^a

^a Département de Physique, Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 15, avenue du Général, Leclerc, 35031, RENNES-CEDEX, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Alain Girard , Marc Sanquer , Jean-Claude Messanger & Jean Meinnel (1974): Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires à Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 28:3-4, 249-267

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408082823>

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.

Calcul des Fréquences de Phonons dans les Cristaux Moléculaires à Partir des Potentiels d'Interaction Atomiques

II — Cas d'un cristal non centrosymétrique: le Métachloronitrobenzène

ALAIN GIRARD, MARC SANQUER, JEAN-CLAUDE MESSAGER et JEAN MEINNEL

(Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 15, avenue du Général Leclerc 35031 RENNES-CEDEX — France).

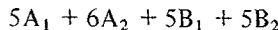
(Received December 28, 1973)

Les fréquences de phonons sont calculées dans le cristal moléculaire non centrosymétrique de métachloronitrobenzène. Dans le cadre de l'approximation des molécules rigides nous avons employé deux types de potentiels d'interaction atome-atome, l'un de Van der Waals, l'autre de nature électrostatique. Les intensités de diffusion Raman sont évaluées à partir des polarisabilités statiques. Les spectres Raman et infra-rouge d'un monocristal de métachloronitrobenzène ont été enregistrés pour des nombres d'onde inférieurs à 150 cm^{-1} . Les attributions sont faites par comparaison des fréquences et intensités de diffusion Raman expérimentales avec celles issues des calculs.

Calculations of phonon frequencies in metachloronitrobenzene, a non centro-symmetric molecular crystal, have been carried out. Within the rigid-body approximation, two atom-atom interaction potential forms have been used, one of the Van der Waals type and the second the electrostatic type. Raman intensities were evaluated from molecular static polarisabilities. Raman and far infrared spectra of a single crystal of metachloronitrobenzene have been recorded in the region below 150 cm^{-1} . Assignments are made on the basis of a comparison of experimental frequencies and Raman intensities with those predicted by calculations.

INTRODUCTION

Le métachloronitrobenzène cristallise dans le système orthorhombique non centrosymétrique Pbn 2₁ avec 4 molécules dans la maille¹. La théorie des groupes prévoit 21 modes optiques de vibration externe dans le cristal. Pour k = 0 ils se répartissent de la manière suivante, selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2v}² attaché au groupe d'espace Pbn 2₁.



Les modes A₁, B₁, B₂ sont à la fois actifs en spectroscopies Raman et infra-rouge, les modes A₂ seulement en spectroscopie Raman.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les modes de vibration externe de ce cristal pour trois raisons principales:

- il est non centrosymétrique. La théorie des groupes prévoit dans ce cas de fortes interactions entre les vibrations de rotation et de translation. Or actuellement, différents auteurs font correspondre à chaque mode un mouvement, soit de rotation pure, soit de translation pure^{3, 4}. En ce qui nous concerne, nous avons interprété les spectres en considérant que le mouvement correspondant à un mode est la combinaison d'une rotation et d'une translation. Nous expliquons ainsi pourquoi certains modes sont observés à la fois en diffusion Raman et en absorption infra-rouge.

- le cristal est constitué de molécules polaires (3,69 D. en phase vapeur⁵). Il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de l'énergie dipolaire sur les fréquences des modes de vibration externe.

- la molécule de métachloronitrobenzène ne possède qu'un seul élément de symétrie, le plan de la molécule, la méthode simplifiée de Kastler et Rousset⁶ n'est pas applicable. Nous avons donc cherché une méthode de prévision des intensités Raman s'appliquant aux molécules de faible symétrie.

Nous diviserons notre exposé en trois parties:

- la première présentera la méthode de calcul des intensités Raman,
- la deuxième celle des fréquences des modes de vibration externe,
- dans la dernière, nous interpréterons les spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge et comparerons les résultats expérimentaux et théoriques.

Méthode de calcul des intensités de diffusion raman

Pour faciliter l'interprétation des spectres de diffusion Raman, nous nous sommes proposés de calculer les intensités des bandes observées. La molécule de métachloronitrobenzène étant faiblement symétrique nous ne pouvons faire l'hypothèse, comme dans la méthode simplifiée de Kastler et Rousset⁶, que les mouvements de libration se font autour des axes principaux d'inertie. Ceci est

d'ailleurs remis en cause même pour les molécules à symétrie élevée^{7, 8}. Cependant, le calcul des vecteurs propres des fréquences des modes de vibration externe nous permet en même temps d'obtenir, pour chaque mode, la décomposition du mouvement en une composante de translation et une de rotation. De cette dernière nous déduisons l'axe de libration correspondant. C'est donc en rapportant la molécule aux axes de libration calculés que nous avons effectué les calculs d'intensité. La méthode utilisée est alors une généralisation de celle de Kastler et Rousset⁶ lorsque les axes de pivotement ne sont pas confondus avec les axes principaux de l'ellipsoïde des polarisabilités. Pour chaque mode nous calculons donc, à partir des ellipsoïdes des polarisabilités des liaisons^{9, 10}, l'ellipsoïde des polarisabilités de la molécule $|\alpha_{ij}|$ rapportée à un système d'axes dont le troisième est l'axe de rotation calculé. Par analogie avec la méthode de Kastler et Rousset⁶, nous obtenons le tenseur de diffusion Raman suivant:

$$\begin{vmatrix} 2\alpha_{12} & \alpha_{22} - \alpha_{11} & \alpha_{23} \\ \alpha_{22} - \alpha_{11} & -2\alpha_{12} & -\alpha_{13} \\ \alpha_{32} & -\alpha_{31} & 0 \end{vmatrix}$$

nous le rapportons aux axes du cristal et nous considérons ensuite les contributions de toutes les molécules de la maille.

Les résultats obtenus par cette méthode seront présentés dans la partie de l'exposé réservée à l'interprétation des spectres.

Calcul des fréquences

Energie de Van der Waals

Le calcul des fréquences est effectué suivant la méthode exposée par Sanquer et Messager¹¹. La molécule est supposée rigide. Un premier type de calcul ne tient compte que du potentiel d'origine de Van der Waals. Les potentiels interatomiques utilisés sont de la forme:

$$V(R) = -AR^{-6} + B \exp(-CR) R^{-D}$$

Les coefficients A, B, C, D que nous avons employés sont ceux fournis par Giglio¹².

La sphère d'interaction que nous avons choisie après étude de la convergence du potentiel et des fréquences, est de 11 Å. Il faut noter que les fréquences prennent leur valeur définitive alors que le potentiel est encore assez éloigné de sa valeur asymptotique.

Ayant déterminé la sphère d'interaction, nous avons vérifié que les paramètres employés permettaient de retrouver, correctement, la structure cristallographique. Partant de la position de la molécule déterminée par les rayons X, nous l'avons fait pivoter autour de ses axes d'inertie puis effectuer des transla-

tions suivant les axes cristallographiques. Nous avons ainsi observé l'évolution du potentiel et amené la molécule dans une position où il est minimum. Les écarts de cette position à la position déterminée par rayons X sont les suivants:

2° en pivotant autour de l'axe $I_L = 222 \text{ g}\text{\AA}^2$

3° " " " " $I_M = 723 \text{ g}\text{\AA}^2$

4° " " " " $I_N = 945 \text{ g}\text{\AA}^2$

0,025 Å en se translatant suivant \vec{a}

0,000 Å " " " " \vec{b}

0,025 Å " " " " \vec{c}

De même, la recherche du minimum de potentiel par rapport aux paramètres de la maille les modifie peu (au maximum 15/1000). Il apparaît donc que les coefficients utilisés permettent de retrouver, d'une manière satisfaisante, la structure déterminée par les rayons X.

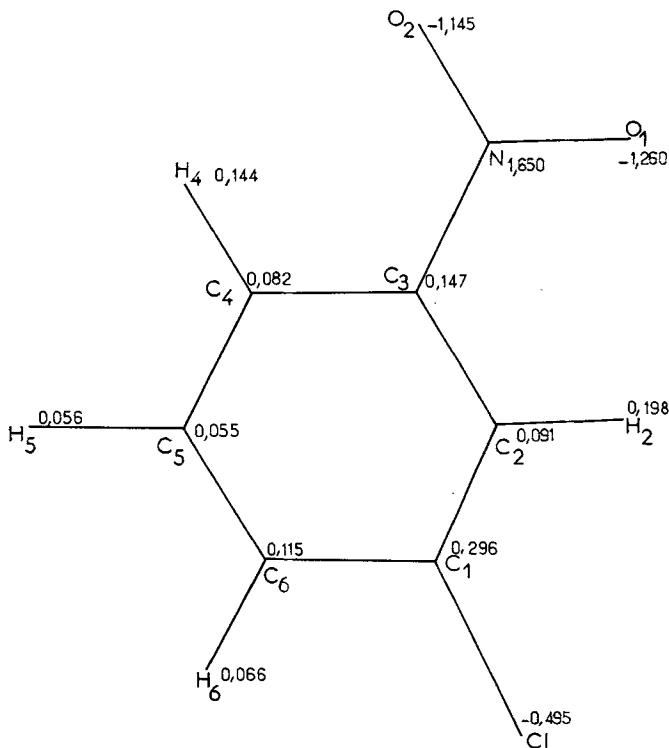


FIGURE 1 Répartition des charges permanentes discrètes ($\times 10^{-10}$ UES);

Energie électrostatique

Un deuxième type de calcul tient compte à la fois de l'interaction de Van der Waals et de l'interaction coulombienne. Mais un tel calcul passe d'abord par la connaissance de la répartition des charges sur la molécule, l'approximation des dipôles moléculaires ponctuels s'étant révélée insuffisante¹³. Or actuellement, quelle que soit la molécule, le problème n'est pas résolu de façon satisfaisante. Dans le cas du métachloronitrobenzène, il est difficile de proposer une répartition des charges sur la molécule du fait de l'existence d'effets inductifs et de la présence du groupement NO_2 . Pour résoudre ce problème, nous avons calculé la répartition électronique en utilisant la méthode I.N.D.O. mise au point par Pople et Coll.¹⁴. Malheureusement, le moment dipolaire total obtenu ainsi est plus élevé que celui mesuré à l'état gazeux: 4,84 D contre 3,69 D⁵. Nous avons alors admis que la répartition relative des charges sur les différents atomes est satisfaisante et que seules leurs valeurs absolues sont trop élevées. Nous les avons donc multipliées par un facteur 0,76 obtenu en faisant le rapport des moments dipolaires expérimentaux et théoriques.

Les différentes charges que nous avons ainsi placées sur les atomes sont reproduites sur la Figure 1.

L'énergie électrostatique est alors calculée avec une sphère d'interaction suffisamment grande afin d'atteindre une valeur stable. La valeur ainsi obtenue est de 3 kcal/mole alors que celle d'origine de Van der Waals est de l'ordre de 27 kcal/mole. L'énergie électrostatique est donc faible devant l'énergie de Van der Waals. Cependant, dans le calcul des fréquences, ce n'est pas la valeur de l'énergie qui intervient mais la dérivée seconde du potentiel. Nous avons donc fait un

TABLEAU 1

Modes	v_{V+E}	v_V	Modes	v_{V+E}	v_V
A_1	27	27	A_2	19	15
	58	57		41	40
	77	76		55	53
	99	102		75	75
	115	115		103	105
				110	110
B_1	29	28	B_2	31	29
	47	43		55	52
	62	61		66	65
	86	85		85	83
	108	104		103	99

v_{V+E} : fréquences obtenus en tenant compte de l'énergie de Van der Waals et de l'énergie électrostatique.

v_V : fréquences obtenus à partir de l'énergie de Van der Waals.

calcul de fréquences en tenant compte de ces deux formes d'interaction. Le tableau 1 présente les résultats et les compare avec ceux obtenus en ne tenant compte que des interactions de Van der Waals.

Les écarts sont très faibles et montrent que l'énergie électrostatique a très peu d'influence sur les fréquences des modes de vibrations externes du métachloronitrobenzène. Il semble donc qu'il ne faille pas tenir compte de ces légers déplacements de fréquence tant qu'on ne pourra définir avec plus de précision la répartition des charges sur la molécule.

Dans la partie consacrée à l'interprétation des spectres, nous verrons que l'emploi de l'interaction de Van der Waals seule permet d'approcher correctement les fréquences expérimentales et que l'adjonction de l'interaction coulombienne n'apporte rien à la précision du calcul, étant donnée la faible correction de fréquences qu'elle implique d'une part, et les erreurs introduites au niveau du modèle d'autre part.

Spectres experimentaux – Interprétation des spectres

Méthode expérimentale

Le spectrographe Raman utilisé est un spectrographe PH₁ de la Société Coderg. En spectrographie infra-rouge lointain, nous avons utilisé le spectrographe Beckman RIIC FS-720 qui est couplé à un calculateur effectuant la transformée de Fourier du spectre.

Les spectres ont été réalisés sur des monocristaux fournis par le département PEC/CHM du Centre National d'Etudes et Télécommunication de Bagneux¹⁵.

Nous avons utilisé les mêmes méthodes expérimentales que celles employées lors de l'étude du iododurène¹⁶.

Caractéristiques générales des spectres

En examinant la table de caractères du groupe C_{2v} nous constatons que les modes A₁, B₁ et B₂ sont actifs à la fois en absorption infra-rouge et en diffusion Raman. Les modes A₂ sont seulement actifs en diffusion Raman. Les spectres correspondant aux différentes polarisations ont été réalisés à la température ambiante et à la température de l'air liquide. Les spectres des échantillons à basse température nous ont permis de mieux résoudre les bandes larges ou multiples observées à la température ambiante. D'autre part, ils nous ont permis, par l'observation du déplacement des fréquences en fonction de la température, de différencier modes internes et externes. Différents auteurs^{17, 18, 19} ont attribué toutes les vibrations internes du métachloronitrobenzène à l'exception de la torsion de NO₂. Leurs attributions ne comportent pas de modes ayant des fréquences inférieures à 150 cm⁻¹. Seule, donc, la torsion de NO₂ peut se glisser parmi les modes de vibrations externes. Deux valeurs 139 cm⁻¹²⁰ et 70 cm⁻¹²¹

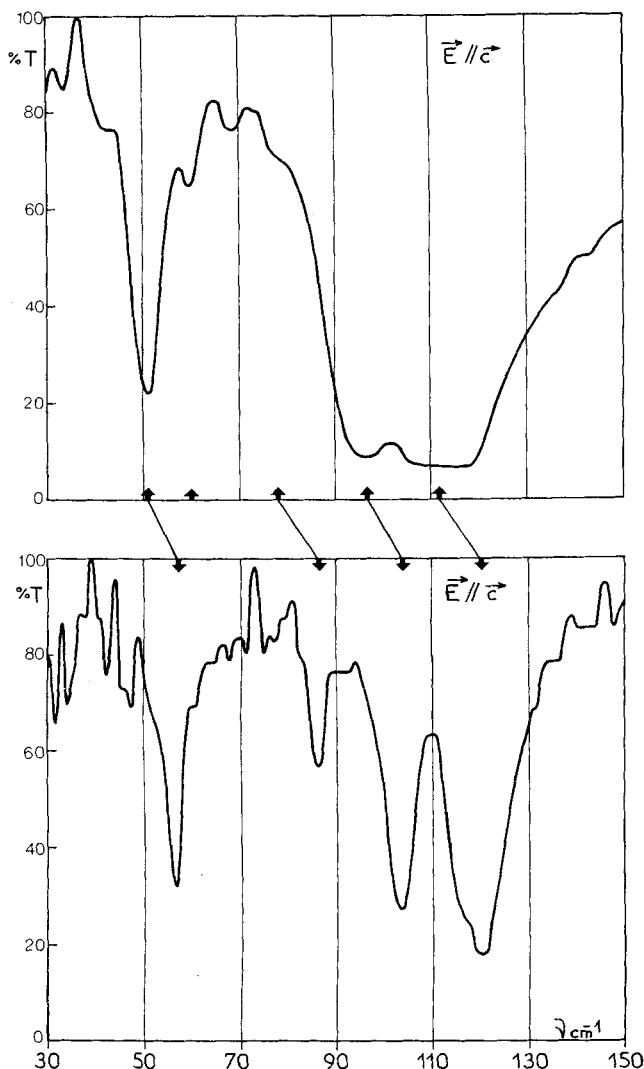


FIGURE 2 Spectres infra-rouge des modes de symétrie A_1 .
figure du haut: $\theta = 290^\circ\text{K}$
figure du bas: $\theta = 90^\circ\text{K}$;

ont été attribuées hypothétiquement à la torsion de NO_2 par d'autres auteurs. Green et Harrison¹⁹ pensent que la barrière de potentiel correspondant à la deuxième valeur est beaucoup plus probable que celle correspondant à la première. Malheureusement, cette valeur de 70 cm^{-1} n'a pas de support expérimental. Nous avons essayé de résoudre le problème posé par ce mode interne. Trois

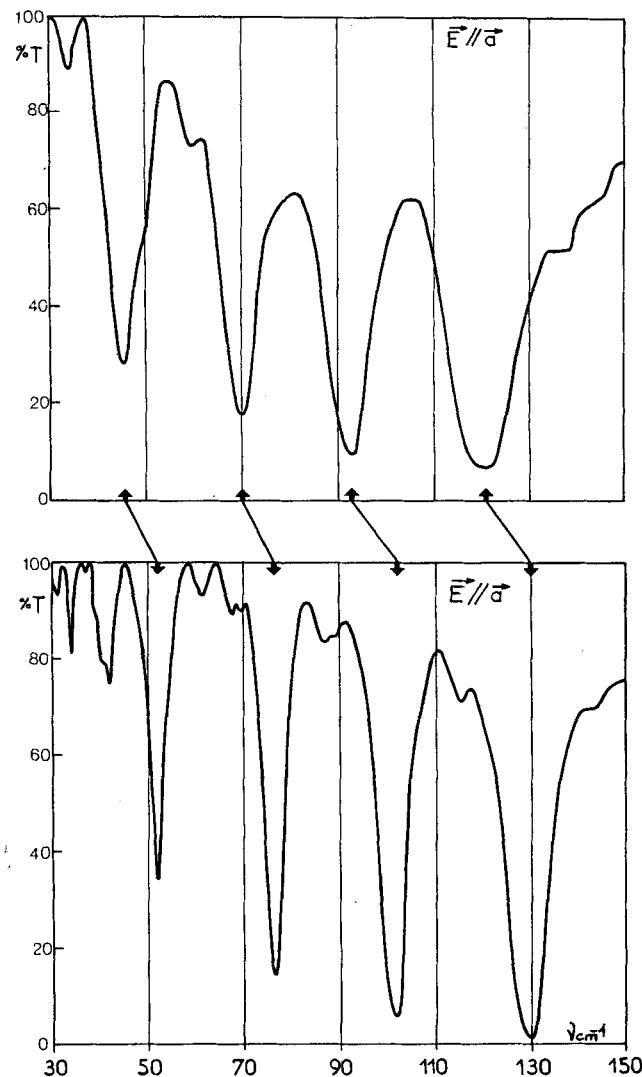


FIGURE 3 Spectres infra-rouge des modes de symétrie B_1
figure du haut: $\theta = 290^\circ \text{K}$
figure du bas: $\theta = 90^\circ \text{K}$;

raisons nous font penser qu'il n'apparaît pas sur nos spectres basses fréquences:

– toutes les bandes de diffusion ou d'absorption observées se déplacent fortement en fonction de la température, or pour l'iododurène, par exemple, Meinel (16) fait l'attribution de la torsion du groupement CH_3 en notant que la

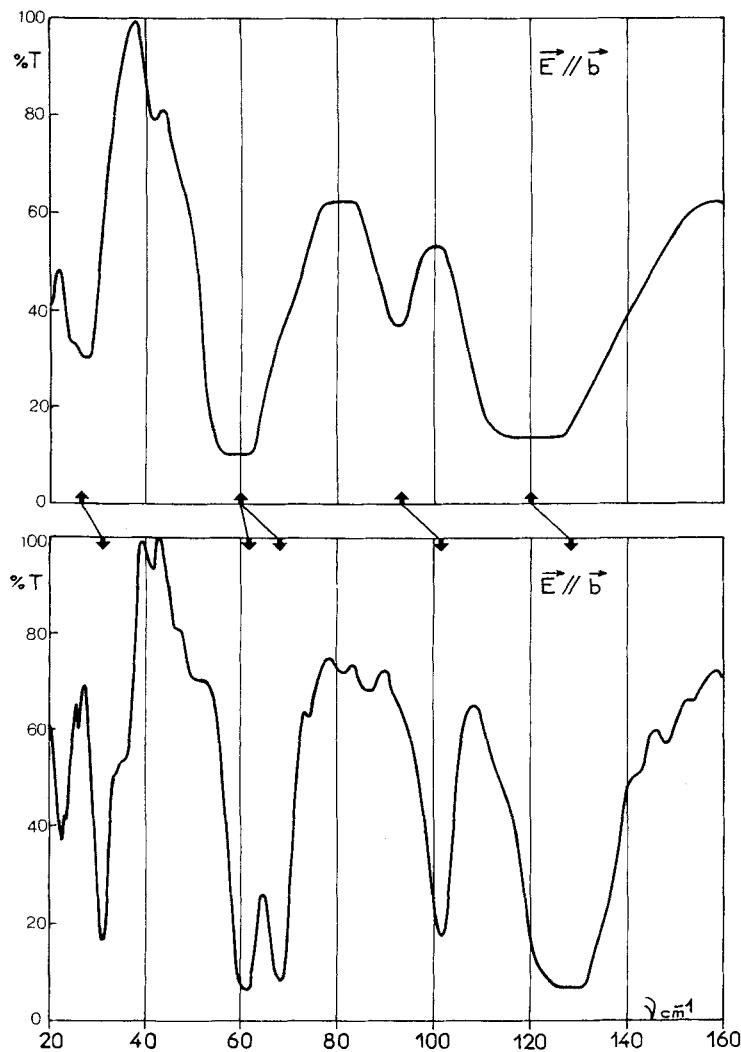
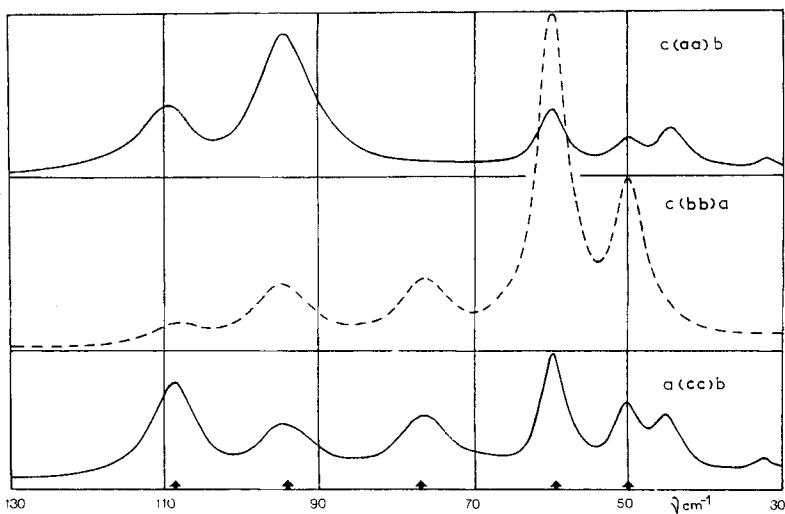
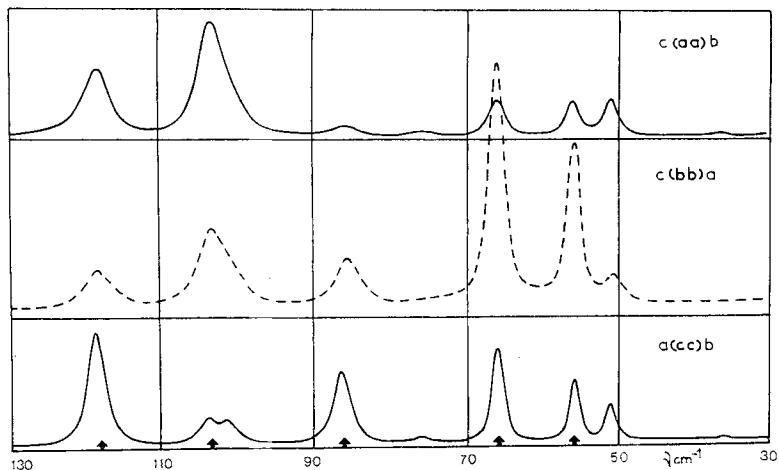


FIGURE 4 Spectres infra-rouge des modes de symétrie B_2
 figure du haut: $\theta = 290^\circ\text{K}$
 figure du bas: $\theta = 90^\circ\text{K}$;

bande de diffusion correspondante ne se déplace pratiquement pas en fonction de la température.

— Les spectres du liquide que nous avons réalisés en diffusion Raman n'ont laissé apparaître aucune bande de diffusion dans cette région. Cependant, l'exis-

FIGURE 5 Spectres Raman des modes de symétrie A_1 à 290°K;FIGURE 6 Spectres Raman des modes de symétrie A_1 à 90°K;

tence d'un fond continu important peut la masquer.

— Les spectres infra-rouge lointain du métachloronitrobenzène en solution dans le benzène n'ont fait apparaître aucune des bandes d'absorption que nous attribuons aux vibrations externes.

Interprétation des spectres

Les spectres d'absorption infra-rouge sont représentés sur les figures 2 à 4 et les

spectres de diffusion Raman sur les figures 5 à 9. Les tableaux 2 à 5 contiennent les différents résultats expérimentaux et théoriques. Chacun correspond à un type de symétrie.

Dans ces tableaux, L, M, N, a, b, c, représentent les composantes du vecteur propre associé au mouvement de la molécule par rapport à ses trois axes d'inertie et aux trois axes cristallographiques. 'a, b, c' correspondent donc aux composantes de translation, 'L, M, N' aux composantes de rotation et la colonne '% de rotation' à la somme des carrés $L^2 + M^2 + N^2$ c'est-à-dire à une mesure de la proportion de libration des mouvements.

Les difficultés d'interprétation que nous avons rencontrées proviennent principalement des spectres Raman. En effet, ceux-ci ne sont pas parfaitement polarisés et ainsi le nombre de bandes de diffusion observées est supérieure au nombre de modes prévus par la théorie des groupes lors de l'étude d'un terme

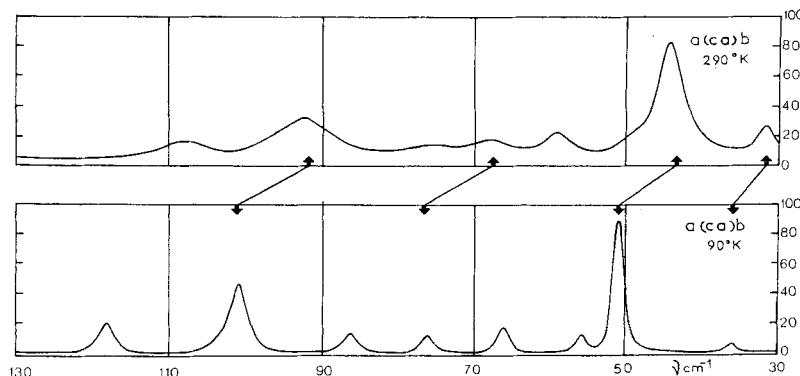


FIGURE 7 Spectres Raman des modes de symétrie B_1 ;

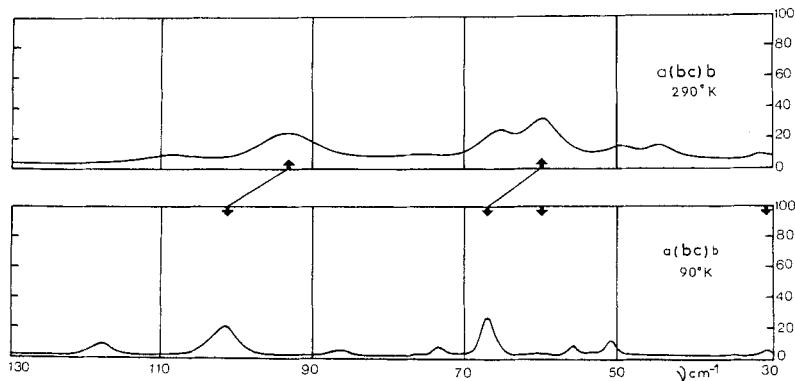


FIGURE 8 Spectres Raman des modes de symétrie B_2 ;

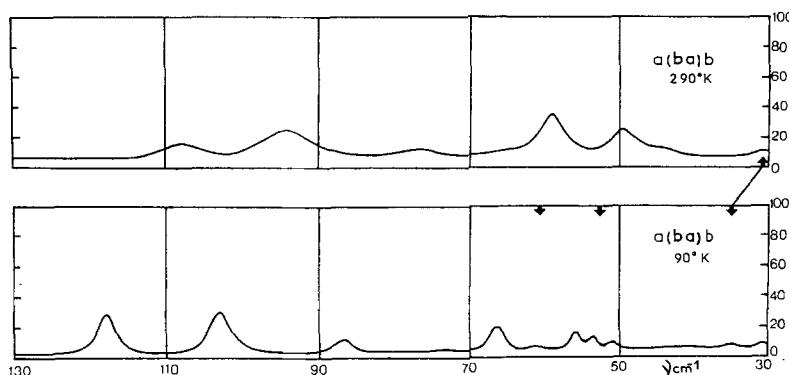


FIGURE 9 Spectres Raman des modes de symétrie A_2 .

tensoriel. Les cristaux se subliment assez rapidement, si bien qu'au contact du faisceau laser il se produit une détérioration de l'état de surface. Il y a alors dépolarisation partielle du spectre correspondant à une certaine symétrie et apparition de modes normalement inactifs suivant cette symétrie. Les différences très importantes d'intensité entre les différents modes favorisent également le phénomène de dépolarisation partielle.

Par contre, les spectres d'absorption infra-rouge sont parfaitement polarisés si bien que le nombre de bandes d'absorption suivant une certaine polarisation du faisceau incident ne dépasse jamais le nombre de modes prévus par la théorie des groupes dans la représentation correspondant à cette polarisation. C'est donc, en grande partie, grâce à l'observation des spectres d'absorption infra-rouge que nous avons pu faire l'attribution des modes de vibrations externes du cristal de métachloronitrobenzène.

Modes de symétrie A_1 (tableau 2, figures 2, 5, 6). Les modes ayant la symétrie A_1 sont actifs à la fois en absorption infra-rouge et en diffusion Raman. La théorie des groupes prévoit cinq modes A_1 .

Expérimentalement, nous observons quatre bandes d'absorption infra-rouge. Les spectres Raman, par contre, sont beaucoup plus confus. Les quatre bandes infra-rouge trouvent leur correspondant dans le spectre Raman. Le cinquième mode A_1 a été attribué à la bande de diffusion Raman, située à 60 cm^{-1} à l'ambiante. Il apparaît très faiblement sur le spectre infra-rouge ambiant mais ne peut être distingué du bruit de fond lors des manipulations à froid. Nous lui faisons correspondre la fréquence calculée 57 cm^{-1} . C'est la fréquence qui a le plus fort pourcentage de rotation (72%), ce qui permet d'expliquer qu'elle n'apparaît que faiblement en absorption infra-rouge même si son terme d'intensité en absorption infra-rouge est élevé.

TABLEAU 2
Modes de symétrie A₁

v cal cm ⁻¹	Vecteurs propres						Modes de symétrie A ₁													
	L			M			N			a b c			% de rotation		Intensité		Fréquences Raman cm ⁻¹		Fréquences Infra-rouge cm ⁻¹	
	I	M	N	a	b	c	I _{aa}	I _{bb}	I _{cc}	290°K	90°K	290°K	290°K	90°K	290°K	90°K	290°K	90°K		
v_1	27	0,06	0,11	0,73	-0,65	0	-0,15	0	0,55	0,002	0,04	0,06	50	56	51	57				
v_2	57	-0,08	0,79	0,30	0,38	0	0,36	0	0,72	0,0003	0,93	0,90	60	66	60	60				
v_3	76	0,62	-0,29	0,44	0,55	-0,18	0	0,66	0,24	0,35	0,01	77	86	78	86					
v_4	102	-0,50	-0,52	0,38	0,16	0,55	0	0,67	0,23	0,10	0,63	94	103	97	104					
v_5	115	0,60	-0,04	-0,18	-0,32	0,71	0	0,39	0,44	0,22	0,04	109	118	112	120					

TABLEAU 3
Modes de symétrie B₁

v cal cm ⁻¹	Vecteurs propres						Modes de symétrie B ₁													
	L			M			N			a b c			% de rotation		Intensité		Fréquences Raman cm ⁻¹		Fréquences Infra-rouge cm ⁻¹	
	I	M	N	a	b	c	I _{ac}						290°K	90°K	290°K	90°K	290°K	90°K		
v_6	28	-0,05	0,65	-0,04	0	-0,55	0,53	0,42	0,12	32	36	-	-	-	-	-	-	-		
v_7	43	0,32	-0,23	0,47	0	0,35	0,71	0,37	0,19	44	51	46	52							
v_8	61	-0,34	0,47	-0,30	0	0,74	0,14	0,43	0,25	68	76	70	76							
v_9	85	0,87	0,22	-0,40	0	0,11	-0,11	0,97	0,05	92	101	93	102							
v_{10}	104	0,14	0,51	0,72	0	0,11	-0,43	0,80	0,00003	-	-	121	130							

TABLEAU 4
Modes de symétrie B.

ν cal cm ⁻¹	Vecteurs propres						% de rotation	Intensité I_{bc}	Fréquences Raman cm ⁻¹		Fréquences Infrarouge cm ⁻¹	
	L			M	N	a			290°K	90°K	290°K	90°K
	L	M	N	a	b	c						
ν_{11}	29	0,22	-0,49	0,32	0,77	0	0,04	0,39	0,01	-	31	31
ν_{12}	52	0,43	-0,20	0,48	-0,48	0	0,55	0,46	0,05	-	60	61
ν_{13}	65	-0,36	0,57	0,21	0,34	0	0,61	0,51	0,02	60	67	68
ν_{14}	83	0,79	0,48	-0,31	0,20	0	0,01	0,96	0,08	93	101	101
ν_{15}	99	0,06	0,40	0,72	0,03	0	-0,56	0,68	0,003	-	-	120

TABLEAU 5
Modes de symétrie A₁

v cal cm^{-1}	Vecteurs propres						% de rotation	Intensité I_{ab}	Fréquences Raman cm^{-1}		Fréquences Infrarouge cm^{-1}
	L	M	N	a	b	c			290°K	90°K	
j_{16}	15	0,02	0,56	0,71	-0,21	0,20	-0,31	0,82	0,02	31	35
j_{17}	40	0,14	-0,23	0,47	-0,35	-0,33	0,69	0,29	0,03	-	53
j_{18}	53	-0,35	0,41	-0,15	0,13	0,52	0,63	0,31	0,007		
j_{19}	75	0,49	-0,10	0,31	0,79	0,14	0,13	0,34	0,03		
j_{20}	105	0,69	0,53	-0,39	-0,20	-0,17	0,12	0,92	0,27		
j_{21}	110	0,37	-0,42	-0,03	-0,40	0,73	-0,05	0,31	0,0009		

D'autre part, en examinant les calculs d'intensité effectués à partir des fréquences calculées, tableau 2, nous voyons que ce mode ν_2 a les termes d'intensités I_{bb} et I_{cc} les plus importants, ce qui explique que ce soit à 290°K la bande la plus intense observée sur les spectres correspondants.

Par contre, nous ne pouvons dire que nous retrouvons expérimentalement les prévisions du calcul d'intensité pour les autres modes. Remarquons simplement que les fréquences calculées ne reproduisent pas rigoureusement les fréquences expérimentales et ainsi les axes de rotation calculés ne recouvrent pas exactement les axes de rotation réels. De plus, les calculs de tenseur Raman sont faits en considérant la molécule isolée. Or la molécule de métachloronitrobenzène est polaire et la polarisabilité induite joue sûrement un rôle dans l'intensité des bandes. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, notre calcul des intensités permet de les expliquer à partir du moment où elles sont très fortes ou très faibles.

Les autres bandes de diffusion relevées sur les spectres correspondant à la représentation A_1 sont observées de façon beaucoup plus intenses suivant les spectres correspondant à la symétrie B_1 . Il s'agit des modes $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$.

Remarquons également qu'à l'exception du mode ν_1 , l'erreur relative entre les fréquences calculées et expérimentales ne dépasse pas 9%.

Modes de symétrie B_1 (Tableau 3, figures 3 et 7). Les modes ayant la symétrie B_1 sont actifs en diffusion Raman et en absorption infra-rouge. La théorie des groupes prévoit cinq modes B_1 .

Sur les spectres d'absorption infra-rouge nous dénombrons quatre bandes intenses. Le spectre Raman présente un nombre de bandes supérieur à ce que prévoit la théorie des groupes. Comme pour les modes A_1 , il y a dépolarisation partielle des spectres. Aux quatre bandes observées en spectroscopie infra-rouge, nous avons fait correspondre les modes $\nu_7, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}$. Les trois premiers sont observés sur le spectre de diffusion Raman. ν_{10} n'y apparaît pas malgré que le pourcentage de rotation de ce mode soit très élevé. Ceci s'explique en considérant son terme d'intensité I_{ac} . Il est 1000 fois inférieur au terme d'intensité ν_9 , qui le précèderait dans un classement des intensités par ordre croissant. Le mode ν_9 en diffusion Raman a un terme d'intensité faible par rapport à ceux des modes ν_6, ν_7, ν_8 . Cependant, expérimentalement il est assez intense. Nous expliquons ceci en tenant compte de la valeur de son pourcentage de rotation qui est la plus élevée de toutes celles des modes de la représentation B_1 . Dans l'intensité d'une raie Raman, deux facteurs interviennent: d'abord le terme d'intensité, puis le pourcentage de rotation du mouvement considéré. Il est certain, cependant, que pour le mode ν_9 , le pourcentage de rotation n'est pas aussi élevé que celui calculé car dans ce cas il n'apparaîtrait pas en absorption infra-rouge. Il ne faut pas considérer les valeurs calculées d'une façon rigoureuse mais plutôt comme donnant des indications sur la tendance du mode impliqué dans le calcul.

D'ailleurs si nous considérons les modes ν_6 , ν_7 , ν_8 , le calcul leur attribue des pourcentages de rotation et des intensités de diffusion du même ordre de grandeur. Or il existe des différences certaines dans les intensités expérimentales de diffusion. Ceci montre à nouveau que le calcul des intensités n'a de valeur indicative que dans les cas extrêmes. Le mode ν_6 a été attribué à la raie de diffusion Raman observée à 32 cm^{-1} à l'ambiante. C'est seulement sur les spectres correspondant à la représentation B_1 qu'elle apparaît avec une intensité relativement importante. Ce mode n'est pas observé en absorption infra-rouge. Il se situe dans une région spectrale où le spectrographe utilisé a une faible sensibilité. Seuls, dans cette région, ne sont observés avec certitude, que les modes très intenses.

Les autres bandes de diffusion relevées sur les spectres correspondant à la représentation B_1 sont observées de façon beaucoup plus intenses suivant les spectres correspondant à la symétrie A_1 . Il s'agit des modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 .

D'autre part, l'erreur relative entre les fréquences calculées et expérimentales oscille entre 6 et 14%.

Modes de symétrie B_2 (tableau 4, figures 4 et 8) Les modes B_2 sont actifs en absorption infra-rouge et en diffusion Raman. Le spectre infra-rouge lointain présente cinq bandes intenses comme le prévoit la théorie des groupes. L'attribution des modes B_1 a donc pu se faire uniquement à partir du spectre infra-rouge. Seule la raie infra-rouge située à 27 cm^{-1} à l'ambiante aurait pu poser un problème puisqu'elle se trouve dans une région spectrale où le spectrographe est peu sensible. Mais, vu son intensité et vu le fait qu'elle apparaît régulièrement lors de manipulations répétées, sa présence ne nous semble pas discutable. L'accord entre les fréquences calculées et expérimentales est bon. L'erreur relative ne dépasse pas 10% pour les quatre premiers modes. Elle est de 20% pour le dernier.

Le spectre Raman, par contre, est difficile à interpréter. Il est composé d'un nombre important de bandes faibles dont certaines n'apparaissent que lors des manipulations faites à basse température. Et c'est seulement par comparaison avec le spectre infra-rouge que l'on peut distinguer les bandes de diffusion provenant de la dépolarisation partielle des spectres, de celles correspondant aux modes B_2 . Le calcul des intensités prévoit ces faibles intensités expérimentales. En effet, en comparant les intensités prévues des modes B_1 et B_2 , on s'aperçoit que celles des modes B_2 sont beaucoup plus faibles que celles des modes B_1 , d'où la difficulté d'interprétation du spectre correspondant à la symétrie B_2 . Les modes ν_{11} , ν_{12} , ν_{13} , ν_{14} sont observés sur le spectre de diffusion, ν_{11} et ν_{12} n'apparaissent que sur le spectre fait à basse température avec des intensités très faibles. ν_{13} et ν_{14} sont plus intenses que ν_{11} et ν_{12} bien que leurs termes d'intensité calculés soient du même ordre de grandeur. Cependant, ils ont des pourcentages de rotation plus élevés que les deux autres, surtout en ce qui concerne ν_{14} . Le mode ν_{15} n'apparaît pas en diffusion Raman. D'après les

intensités calculées, cela semble normal puisque son terme I_{bc} est nettement inférieur aux autres. Signalons que les bandes de diffusion provenant de la dépolarisation partielle du spectre correspondent aux modes $\nu_1, \nu_3, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_{17}$. Une seule bande de diffusion n'a pu être attribuée. Elle apparaît à 66 cm^{-1} à l'ambiante et à 73 cm^{-1} à 90°K . Son intensité diminue fortement lorsqu'on abaisse la température. Il nous semble donc que ce pourrait être une bande de combinaison de la forme $\nu_a - \nu_b$. En tenant compte des lois de la théorie des groupes sur les combinaisons de modes nous avons trouvé une possibilité de combinaison de modes externes de la forme $\nu_a - \nu_b$. Il s'agit de $\nu_4 - \nu_{11}$.

Modes de symétrie A_2 (tableau 5, figure 9). Les modes de symétrie A_2 sont seulement actifs en diffusion Raman. La théorie des groupes prévoit six modes A_2 . Les intensités calculées sont très faibles par rapport à celles calculées pour les modes B_1 à l'exception de celle du mode ν_{20} . Le spectre présente un nombre important de bandes faibles dont la plupart ont des fréquences correspondant à celles de modes appartenant à d'autres symétries. Si nous attribuons ces dernières à la dépolarisation du spectre, il ne reste plus que trois bandes de diffusion toutes très faibles, correspondant à la symétrie A_2 . Etant donnée la valeur de leurs fréquences, nous leur avons fait correspondre les trois premières fréquences calculées. Le mode ν_{20} , pour lequel le terme d'intensité et le pourcentage de rotation sont important, doit probablement avoir la même fréquence qu'un mode appartenant à une autre symétrie. Dans ce cas il est difficile de dire, étant donnée la dépolarisation partielle des spectres, s'il correspond à telle ou telle bande de diffusion. Cependant, étant donnée la valeur de la fréquence calculée du mode ν_{20} et les intensités expérimentales des bandes situées à 94 cm^{-1} et 108 cm^{-1} à l'ambiante, il est probable que ce mode correspond à l'une de ces deux bandes de diffusion. Quant aux modes ν_{19} et ν_{21} , vu leurs faibles intensités prévues, il est probable qu'ils ne sont pas observables, à moins qu'ils soient confondus avec une bande provenant de la dépolarisation.

Nous voyons donc que l'attribution des modes A_2 est très difficile. Notons que le calcul des intensités prévoit que celles-ci seront, en général, très faibles. Ainsi, le spectre de la symétrie A_2 n'étant pas parfaitement polarisé, il est délicat d'affirmer avec certitude que tel ou tel mode correspond à telle ou telle bande de diffusion.

CONCLUSION

Nous avons pu faire l'attribution de la plupart des modes de vibration externe du métachloronitrobenzène. Les difficultés rencontrées lors de cette étude proviennent de l'interprétation des spectres Raman. Les intensités calculées et observées en diffusion Raman pour les modes A_1 et B_1 étant, pour la plupart d'entre eux,

importantes, nous n'avons pas eu de grosses difficultés à interpréter les spectres correspondants, surtout avec l'aide des spectres infra-rouge. Par contre, pour les modes A_2 et B_2 , les intensités calculées et observées en diffusion Raman étant très faibles, il a été excessivement délicat de faire l'interprétation des spectres. En effet, nous avons été gênés par la dépolarisation partielle des spectres Raman due principalement à la sublimation du cristal au contact du faisceau laser. Le spectre infra-rouge permet de proposer une attribution des modes B_2 . Pour les modes de type A_2 inactifs en infra-rouge, quelques-uns n'ont pu être attribués. Le calcul des intensités de diffusion Raman à partir des vecteurs propres calculés et des polarisabilités statiques est en accord avec l'expérience, en ce qui concerne les raies très fortes ou très faibles. Dans le cas de bandes d'intensité moyenne l'accord est moins net, une mesure précise des intensités observées étant difficile.

Nous avons montré que les potentiels de type Van der Waals sont suffisants pour calculer les fréquences. Bien que le métachloronitrobenzène soit assez polaire, l'énergie électrostatique joue un rôle faible dans ce calcul.

Le calcul des vecteurs propres montre également l'existence de fortes interactions entre mouvements de pivotements et mouvements de translation (la théorie des groupes le prévoit). L'expérience confirme que la partie rotation est responsable de l'intensité Raman, la partie translation de l'intensité infra-rouge.

Nous remercions vivement les Membres du Laboratoire PEC/CHM du Centre National d'Etudes des Télécommunications de Bagneux pour la fourniture des monocristaux de métachloronitrobenzène.

Bibliographie

1. Gopalakrisna, E.M., *Z. Kristallogr.*, **121**, 378, (1965).
2. Cotton, F.A., Applications de la théorie des groupes à la chimie, Dunod, (1968).
3. Claus, R., Hacker, H.H., Schrotter, H.W., Brandmuller, J., Haussuhl, S., *Phys. Rev.*, **187**, 1128, (1969).
4. Ranson, P., Peretti, P., Rousset, Y., Koningstein, J.A., *Chem. Phys. Letters*, **16**, 396, (1972).
5. Groves, L.G., Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, 1782, (1937).
6. Rousset, A., La diffusion de la lumière par les molécules rigides, Editions du C.N.R.S., (1947).
7. Pawley, G.S., *Phys. Stat. Sol.*, **20**, 347, (1967).
8. Sanquer, M., *Thèse*, Rennes, (1972).
9. Le Fevre, R.J.W., *Advances in physical organic chemistry III*, Academic Press, London, (1965).
10. Le Fevre G.G., Le Fevre, R.J.W., *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, **5**, 261, (1955).
11. Sanquer M., Messager, JC., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **20**, 107, (1973).
12. Giglio, E., *Nature*, **222**, 339, (1969).
13. Brot, C., *J. Phys.*, **32**, C5a-223, (1971).
14. Pople, J.A., Beveridge, D.L., Dobosh, P.A., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026, (1967).
15. Perigaud, A., *Cristallogénèse Expérimentale*, Rennes, (1972).
16. Meinnel, J., Sanquer, M., Milward, R., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **268**, 751, (1969).
17. Garrigou-Lagrange, C., Chehata, M., Lascombe, J., *J. Chem. Phys.*, **63**, 552, (1966).

18. Mooney, E.F., *Spectrochimica Acta*, **20**, 1021, (1964).
19. Green, J.H.S., Harrison, D.J., *Spectrochimica Acta*, **26A**, 1925, (1970).
20. Stephenson, C.V., Coburn, W.C., Wilcox, W.S., *Spectrochimica Acta*, **26A**, 1925, (1970).
21. Varsanyi, G., Holly, S., Imbre, L., *Spectrochimica Acta*, **23A**, 1205, (1967).