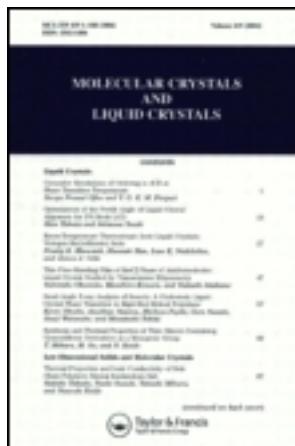


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 19 February 2013, At: 14:35  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,  
UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

### Proprietes Dielectriques et Optiques D'un Cristal Moleculaire Piezoelectrique Organique

Par Marie-Paule Chedin <sup>a</sup> & GÉRard G. Dumas <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique moléculaire, Tour 22,  
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu,  
75230, Paris, Cedex 05

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Par Marie-Paule Chedin & GÉRard G. Dumas (1985): Proprietes Dielectriques et Optiques D'un Cristal Moleculaire Piezoelectrique Organique, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 128:3-4, 329-347

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948508079500>

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.

# Propriétés Dielectriques et Optiques D'un Cristal Moléculaire Piezoelectrique Organique

Par Marie-Paule CHEDIN et Gérard G. DUMAS

*Laboratoire de Physique moléculaire, Tour 22, Université Pierre et Marie Curie, 4,  
place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05*

(Received November 10, 1984)

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman d'échantillons polycristallins d'hexaméthylène tétramine (H.M.T.) ont été enregistrés à 300 et 80 K. Nous avons examiné les modes polaires et déterminé les dédoublements correspondants. En supposant que les constantes de "damping" sont faibles vis à vis des fréquences propres des oscillateurs (hypothèse vérifiée "a posteriori") nous avons calculé la dispersion diélectrique, l'absorption diélectrique ainsi que l'indice de refraction, l'indice d'absorption infrarouge (en valeurs absolues). La constante diélectrique statique  $\epsilon(o)$ , déterminée par l'application de la règle de Lyddane, Sachs et Teller, nous a permis d'estimer la contribution des noyaux atomiques à la polarisation statique.

The Infrared and Raman spectra of polycrystalline hexamethylenetetramine (H.M.T.) at 300 and 80 K have been recorded. Special attention has been paid to polaritons versus temperature. From the observed polariton splittings, oscillators forces and damping constants have been deduced (in a simple way) in order to calculate the following data: the dielectric dispersion, dielectric absorption, refractive index and so on. From Lyddane, Sachs and Teller's rule, the static dielectric constant  $\epsilon(o)$  has been evaluated and used to determine contribution of the nuclei to the static polarization.

## INTRODUCTION

L'étude des modes polaires dans les cristaux, découverts il y a une trentaine d'années, a fait l'objet de nombreux travaux mais peu d'entre eux se sont intéressés aux édifices moléculaires organiques. Dans ce qui suit, après un rappel de la théorie générale, nous proposons des calculs simplifiés dans le cas où les deux hypothèses suivantes sont réalisées:

- les modes polaires sont bien séparés en fréquence (au moins 100  $\text{cm}^{-1}$ )

- les bandes d'absorption infrarouge correspondantes ont des largeurs à mi-hauteur faibles.

De la deuxième hypothèse découlent des constantes de "damping" très faibles en regard des fréquences propres des différents oscillateurs.

Après une étude expérimentale (spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman) des modes de symétrie  $F_2$  de l'hexaméthylène téramine (H.M.T.), et des dédoublements polaires qu'ils présentent, nous nous proposons d'en déduire les forces d'oscillateurs correspondants ainsi que leurs constantes de "damping." Ces paramètres une fois déterminés nous autoriserons à calculer la dispersion dielectrique  $\epsilon'(\omega)$ , l'absorption diélectrique  $\epsilon''(\omega)$  ainsi que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , l'indice d'absorption infrarouge  $\chi(\omega)$  et le coefficient  $R(\omega)$  de reflexion: ces différentes fonctions étant déterminées aux voisinages des fréquences de résonance du cristal.

Par application de la règle de Lyddane, Sachs et Teller généralisée, nous nous proposons de déterminer la constante diélectrique statique  $\epsilon(o)$  et d'accéder enfin aux polarisations électronique et atomique ainsi qu'à leur compaaison.

## I. RAPPEL THEORIQUE

La fonction dielectrique complète d'un oscillateur classique de force  $S$ , de constante d'atténuation  $\gamma$  (constante de "damping") et de fréquence propre  $\omega$ , est donnée, en fonction de la fréquence complexe  $\tilde{\omega}$ , par:

$$\tilde{\epsilon}(\tilde{\omega}) = \epsilon'(\omega) + \frac{S\omega_i^2}{\omega_i^2 - \tilde{\omega}^2 - i\tilde{\omega}\gamma} \quad (1)$$

où  $\epsilon'(\infty)$  est la constante diélectrique pour les fréquences très élevées (celles du visible).

Ainsi que l'écrit BARKER [1], les fréquences des modes  $TO$  et  $LO$  sont respectivement le pôle et le zéro de la fonction ci-dessus:

$$\tilde{\omega}_{TO} = \pm \left\{ \omega_i^2 - \frac{\gamma^2}{4} \right\}^{1/2} - i \frac{\gamma}{2} \quad (2)$$

$$\tilde{\omega}_{LO} = \pm \left\{ \omega_i^2 \cdot \frac{\epsilon(o)}{\epsilon'(\infty)} \right\}^{1/2} - i \frac{\gamma}{2} \quad (3)$$

Dans l'approximation où  $\gamma$  est faible devant  $\omega_t$  ( $\gamma/\omega_t \approx 10^{-3}$ ), on a:

$$\omega_{TO} \approx R_e^+(\bar{\omega}_{TO}) \approx \omega_t \text{ et } \omega_{LO} \approx R_e^+(\bar{\omega}_{LO}) \approx \omega_t \left[ \frac{\epsilon(o)}{\epsilon'(\infty)} \right]^{1/2} \quad (4) \text{ et } (5)$$

où  $\epsilon(o)$  est la constante diélectrique pour  $\omega = 0$ .

A partir des relations (4) et (5) d'une part, et sachant que  $\epsilon(o) = \epsilon'(\infty) + S$  d'autre part, on en déduit:

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \omega_{TO}^2 \cdot \frac{S}{\epsilon'(\infty)} \quad (6)$$

Dans le cas où le dédoublement polaire (appelé aussi "polariton splitting") est faible (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) on a:

$$(\Delta\omega)_p = \frac{\omega_{TO} \cdot S}{2\epsilon'(\infty)} \quad (7)$$

Les spectres de diffusion Raman donnent  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$ ; on en déduit la valeur de  $S$  si les bandes d'absorption de l'échantillon sont fines (largeur à mi-hauteur = quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) et bien séparées (de l'ordre de  $150 \text{ cm}^{-1}$ ): on pourra traiter chacun des modes de vibration comme s'il était seul.

Dans ces conditions les parties réelles  $\epsilon'(\omega)$  et  $\epsilon''(\omega)$  sont données, pour le mode "i," par les relations de Drude.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'(\infty) + \frac{S_i(1 - x_i^2)}{(1 - x_i)^2 + \gamma_i^{12}x_i^2} = n^2(\omega) - \chi^2(\omega) \quad (8)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{S_i \cdot \gamma_i' \cdot x_i}{(1 - x_i)^2 + \gamma_i^{12}x_i^2} = 2n(\omega) \cdot \chi(\omega) \quad (9)$$

où  $x_i = \frac{\omega}{\omega_i}$  et  $\gamma_i' = \gamma_i \omega_i^2$ ;  $n$  = indice de refraction et  $\chi$  = indice d'absorption infrarouge.

On sait que  $\chi$  est lié à  $\alpha$  (coefficient d'absorption infrarouge), les spectres d'absorption infrarouge expérimentaux sont en fait des spectres de transmission que l'on transforme en densité optique moyennant quoi, on accède à  $\alpha(\omega)$  [à un coefficient multiplicatif près]. A

partir des relations (8) et (9), on calcule le maximum de  $\chi^2$  (soit  $\chi^2_{\max.}$ ) ainsi que  $\chi^2_{LO}$  (valeur de  $\chi$  quand  $n = \chi$ : ceci se produit en particulier pour le mode *LO*) on trouve en simplifiant (et en omettant les indices):

$$\left[ \frac{\chi_{LO}}{\chi_{\max.}} \right]^2 = \frac{\Omega^2}{\{1 + \Omega^2\} \{(\Omega^2 + 1)^{1/2} - \Omega\}} \quad (10)$$

en posant:

$$\Omega = \frac{\gamma' \cdot \epsilon'(\infty)}{S}$$

La relation (10) permet d'accéder au paramètre donc  $\gamma'$ : on peut montrer que  $\gamma$  constitue la mesure de la largeur à mi-hauteur de  $\epsilon''(\omega)$ .

Sachant d'une part que  $S$  est donnée, pour un cristal moléculaire par:

$$S = \frac{(\partial M / \partial Q)_0^2}{\pi \cdot V_c \cdot \omega_t^2} \quad (11)$$

où  $V_c$  = volume de la maille élémentaire et  $(\partial M / \partial Q)_0$  est le moment dipolaire de transition. Moyennant certaines conditions sur le champ local, agissant sur la molécule, [2] (champ de Lorentz), on en déduit la relation suivante:

$$2\omega_{TO} \cdot (\Delta\omega)_p \simeq \omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{(\partial M / \partial Q)_0^2 \{\epsilon'(\infty) + 2\}^2}{9\pi V_c \epsilon'(\infty)} \quad (12)$$

reliant moment dipolaire de transition et dédoublement polaire.

## II. H.M.T. SOLIDE: TRAVAUX ANTÉRIEURS

La molécule de H.M.T. préserve sa symétrie dans le cristal (groupe d'espace  $T_d^3$  [3], une molécule par maille élémentaire dans un site de symétrie  $T_d$ ); il en résulte que les règles de sélection pour le gaz et le solide sont identiques: ces règles de sélection indiquent que les modes  $A_1$ ,  $E$  et  $F_2$  sont actifs en Diffusion Raman, seuls les modes  $F_2$  sont actifs en absorption infrarouge; quant aux 7 modes restant ( $1A_2 + 6F_1$ ), ils sont optiquement inactifs. Pour ce qui nous intéresse,

étant donnée la complexité observée dans la région des  $\nu_{CH}$  tant en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge, nous nous sommes limités à l'étude des fréquences moléculaires inférieures à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  environ. Dans cette dernière hypothèse, le spectre de diffusion Raman doit présenter 14 raies fondamentales ( $3A_1 + 4E + 7F_2$ ), ces modes  $F_2$  donnant naissance à 7 bandes d'absorption infrarouge.

Il n'est pas question ici de donner une liste exhaustive des études spectroscopiques développées (depuis plus de cinquante ans) sur le H.M.T. solide (on en trouvera un résumé dans un autre article [4] dans lequel nous avons, entre autres, proposé un jeu de fréquences pour les modes optiquement inactifs).

Dans le présent travail, nous nous intéressons uniquement aux modes de symétrie  $F_2$  puisqu'ils sont seuls susceptibles de présenter le phénomène de dédoublement polaire [5] [6]. En diffusion Raman, chaque mode  $F_2$  doit donner théoriquement deux raies: l'une dont le sommet correspond à  $\omega_{TO}$  (ou plutôt  $R_e^+(\omega_{TO})$ ) dans le cas général), l'autre de plus haute fréquence se situe à  $\omega_{LO}$  (ou plutôt  $R_e^+(\omega_{LO})$ ).

La différence  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  observée expérimentalement constitue le dédoublement polaire  $(\Delta\omega)_p$ . Notons que, pour les échantillons polycristallins que nous avons étudiés, l'intensité de la composante de plus basse fréquence est "grosso modo" le double de celle de l'autre composante.

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES—RESULTATS

#### III 1. Techniques

Le H.M.T. (produit Touzart et Matignon) a été purifié par double sublimation: en Diffusion Raman, le composé a été étudié, sans autre préparation ultérieure, dans un tube capillaire en verre ordinaire; en absorption infrarouge, le produit ainsi préalablement traité puis mélangé à du Kbr pulvérulent très sec, a été conditionné sous forme de pastilles.

Les spectres de Diffusion Raman ont été enregistrés avec un spectromètre Jobin-Yvon type Ramanor modèle 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 la fidélité de l'appareil n'étant au mieux que de  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , les fréquences des raies observées ne seront données qu'à  $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus, soit avec un

appareil Perkin-Elmer type 225, soit avec un spectromètre Beckmann IR 4240 dont l'expanseur d'échelle (de  $\times 1$  à  $\times 10$ ) est particulièrement bien adapté à l'étude des bandes d'intensité faible; la précision est de l'ordre de  $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  pour les bandes les mieux définies.

En diffusion Raman, des études en fonction de la température (de 300 à 80 K) ont pu être développées avec un cryostat Coderg type Cryocirc. Seuls quelques essais dans ce sens ont été tentés, en absorption infrarouge, avec une cuve Eurolabo (dans ce cas les spectromètres utilisés ont été purgés pour un courant d'azote gazeux préalablement désséché).

### III 2. Résultats expérimentaux

Pour l'étude d'ensemble des spectres de H.M.T. solide, à 300 et 80 K, nous renverrons le lecteur à notre récent article [4].

En ce qui concerne les modes polaires du H.M.T. solide de la région spectrale à laquelle nous nous sommes limités ( $400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ ), l'ensemble de nos résultats est consigné dans le tableau I, dans lequel nous avons fait figurer les travaux antérieurs récents, qui nous paraissent les plus fiables.

Le H.M.T. solide présente au total neuf modes  $F_2$ , deux d'entre eux ( $\omega_{17}$  et  $\omega_{18}$ ) caractérisent les vibrations de valence  $\nu_{CH}$ .

Il faut signaler que contrairement à Bertie et Solinas [8], nous n'observons pas de raie relative au mode  $\omega_{19}$  (nous pensons que leur résultat est un "artefact"); par contre, nous avons pu étudier les six autres modes  $F_2$  (de  $\omega_{20}$  à  $\omega_{25}$  inclus).

Le tableau I montre que nos résultats (à 300 K) sont en meilleur accord avec ceux de Bobrov *et al.* [7], qu'avec ceux de Bertie [8] (voir les modes  $\omega_{23}$  et  $\omega_{21}$ ). Par contre, notre résultat pour  $\omega_{22}$  ( $(\Delta\omega)_p = 13,5 \text{ cm}^{-1}$ ) est identique à celle de la référence [8]; nous n'observons pas de dédoublement marqué pour les modes  $\omega_{20}$  et  $\omega_{25}$  bien que pour ce dernier, on décèle un fort épaulement: une décomposition graphique donne un écart entre les deux composantes qui serait de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  (au moins): valeur très nettement supérieure à celle ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) donnée [7] auparavant.

Ces premiers résultats, nous ont incités à développer ces recherches à basse température dans le double but:

- a) d'étudier le comportement du dédoublement polaire en fonction de la température (pour les modes  $\omega_{21}$ ,  $\omega_{22}$ ,  $\omega_{23}$ ,  $\omega_{24}$ ).
- b) l'abaissement de la température, en affinant très sensiblement les raies de diffusion, nous autorisait à penser que nous pourrions lever la dégénérescence des modes  $\omega_{20}$  et  $\omega_{25}$ .

TABLEAU I  
Modes polaires de H.M.T.

Modes $F_2$	Fréquences <sup>(a)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	$(\Delta\omega)_p^{(a)}$ (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences <sup>(b)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	$(\Delta\omega)_p^{(b)}$ (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences <sup>(c)</sup> 300 K	$(\Delta\omega)_p^{(c)}$ 300 K	Fréquences <sup>(c)</sup> 80 K	$(\Delta\omega)_p^{(c)}$ 80 K
$\omega_{25}$	514.5	1.0	512.0	—	515.0	(=2.0)	515.1	2.9
	515.5	—	—	—	≈ 517(ép)	518.0	518.0	—
$\omega_{24}$	673.5	3.5	671.0	3.5	674.0	3.3	674.5	3.4
	677.0	—	674.5	—	677.3	—	677.9	—
$\omega_{23}$	813.0	2.8	810.5	3.5	813.7	2.8	813.8	3.1
	815.8	—	814.0	—	816.5	—	816.9	—
$\omega_{22}$	1006.0	14.5	1004.3	13.2	1007.0	13.5	1008.4	?
	1020.5	—	1017.5	—	1020.5	—	?	—
$\omega_{21}$	1239.0	5.0	1236.5	5.3	1239.1	5.0	1242.3	4.6
	1244.0	—	1241.8	—	1244.1	—	1246.9	—
$\omega_{20}$	—	—	1370	—	1370.5	—	1370.6	(1.2)
$\omega_{19}$	—	—	1457	—	non observé	—	1371.8	—
			—	—	non observé	—	—	—

(a) Réf. [7] (monocristal, 300 K)

(b) Réf. [8] (échantillon polycristallin, 300 K)

(c) Présent travail (échantillon polycristallin)

(d) La composante de plus faible fréquence ( $\omega_{ro}$ ) caractérise le mode T.O., l'autre ( $\omega_{L.O.}$ ) le mode L.O.

En ce qui concerne a) il convient de se rapporter à la relation (12) qui donne

$$(\Delta\omega)_p = \frac{(\partial M/\partial Q)_0^2 \{\epsilon'_{(\infty)} + 2\}^2}{1\delta \cdot \pi \cdot V_c \cdot \epsilon'_{(\infty)} \cdot \omega_{TO}} \quad (13)$$

Sous cette forme  $(\Delta\omega)_p$  est fonction de la température seulement par l'intermédiaire de  $V_c$ ; les cristaux moléculaires organiques ont des coefficients de dilatation thermique faibles: pour le H.M.T.;  $a_0 = 7.02 \text{ \AA}$  à 300 K et  $6.95 \text{ \AA}$  à 80 K ce qui donne une variation relative de 1% entre ces deux températures. On en déduit pour  $(\Delta\omega)_p$  une augmentation de 3%, négligeable devant les erreurs commises quant à la détermination du  $(\Delta\omega)_p$ . *On en conclut donc que, en première approximation, le dédoublement polaire n'est pas sensible à la température.*

En effet le tableau I montre que lorsque la température diminue  $(\Delta\omega)_p$  augmente ( $\omega_{23}$ ,  $\omega_{24}$ ) ou bien diminue ( $\omega_{21}$ ) mais ces variations ne sont pas significatives compte tenu des imprécisions ( $\lambda(\Delta\omega)_p$  est connu à  $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  près). Le mode  $\omega_{22}$  pour lequel nous aurions pu espérer un résultat positif (compte tenu de la grandeur de  $(\Delta\omega)_p = 13.5$  à 300 K), on pensait observer à 80 K une augmentation de l'ordre de  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ ) s'est avéré inexploitable: à basse température la composante  $\omega_{LO}^{22}$  est imbriquée dans un massif de bandes dont nous verrons plus loin l'origine.

Par contre, nous avons obtenu deux résultats positifs: en ce qui concerne  $\omega_{25}$  (pour lequel nous observions un épaulement à 300 K), le spectre révèle à 80 K deux composantes bien séparées ( $\lambda(\Delta\omega)_p = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ ); cette valeur est nettement supérieure à celle estimée à 300 K ( $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Par ailleurs, la raie à  $1370.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{20}$ ), parfaitement symétrique à 300 K, devient nettement disymétrique à 80 K et une décomposition graphique donne un dédoublement polaire d'environ  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  (cette valeur étant entachée d'une grande imprécision au moins  $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ).

En conclusion, *nous voudrions souligner que* du point de vue expérimental, *nous sommes parvenus*, en associant les études à haute résolution et l'effet des basses températures, *à obtenir pratiquement toutes les données relatives aux six modes  $F_2$  du H.M.T. solide auxquels nous avions limité nos observations.*

#### IV. FONCTION DIELECTRIQUE ET INDICE DE REFRACTION DU H.M.T. SOLIDE (300 K) DANS LES GAMMES SPECTRALES D'ABSORPTION

Il faut tout d'abord noter (voir Tableau I) que les raies de diffusion Raman correspondant aux divers modes transversaux optiques sont bien séparées en fréquence les unes des autres: on note des écarts minimum de  $133 \text{ cm}^{-1}$  (entre  $\omega_{21}$  et  $\omega_{20}$ ) et maximum de  $232 \text{ cm}^{-1}$  (entre  $\omega_{22}$  et  $\omega_{21}$ ).

*L'approximation, considérant la fonction diélectrique comme étant la somme des contributions individuelles de chaque mode est, semble-t-il, satisfaisante.*

Dans ce qui suit, nous allons donc traiter chaque bande d'absorption infrarouge comme si elle était seule; de plus *nous supposerons que les modes transversaux et longitudinaux ont des fréquences quasiment réelles*: si on se reporte aux relations (2) et (3) cette condition est réalisée si:

$$\frac{\gamma_i}{2} \ll (\omega_i^i)^2 \simeq (\omega_{TO}^i)^2$$

où  $\omega_{TO}^i$  sera la fréquence du maximum de la bande d'absorption correspondant au mode  $i$ .

Illustrons ce qui précède par un exemple: considérons la bande IR située à  $1239.0 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{TO}^{21}$ ), les expériences de diffusion Raman (dont les résultats sont consignés dans le tableau I) donne un dédoublement polaire ( $\Delta\omega_p^{21} = 5.0 \text{ cm}^{-1}$ ). Sachant que  $\epsilon'(\infty) = 2.4816$ , la relation (12) donne le paramètre  $S_{21}$  ( $= 2.007 \cdot 10^{-2}$ ). Par la méthode donnée précédemment (relation 10), on détermine  $\gamma_{21}' = 1.640 \cdot 10^{-3}$  ( $\gamma_{21} = 2.032 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces valeurs numériques indiquent que:

$$R_e^+ (\tilde{\omega}_{TO}^i) = \left\{ (\omega_i^i)^2 - \frac{\gamma_i^2}{4} \right\}^{1/2} \quad (\text{voir relation (2)})$$

si l'on suppose que:  $\omega_i^{21} \simeq \omega_{TO}^{21} = 1239.0 \text{ cm}^{-1}$ , on a

$$(\omega_i^{21})^2 = 1.535 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ et } \frac{\gamma_{21}^2}{4} = 1.032 \text{ cm}^{-2};$$

on voit donc que le premier membre de la relation ci-dessus vaut

environ  $10^6$  fois le second terme (qui peut donc être négligé): il en résulte que  $\omega_{21}^{21}$  apparaît donc comme la fréquence  $\omega_{TO}^{21}$  du maximum de la bande d'absorption. *L'hypothèse de départ est donc pleinement justifiée.*

Pour ce qui concerne le mode  $\omega_{21}$ , d'après ce qui précéde nous possédons désormais les valeurs de  $\epsilon'(\infty)$ ,  $\omega_{TO}^{21}$ ,  $S_{21}$  et  $\gamma_{21}^1$  (ou  $\gamma_{21}$ ) on peut donc calculer  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  (relations (8) et (9)) comparer les graphes de  $\epsilon''(\omega)$  et  $[\epsilon'(\infty)]^2 \operatorname{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  (voir figures I et II).

On peut également calculer  $n$  et  $\chi$  en fonction de  $\omega$  (figure IV)

La figure I montre que  $\epsilon'(\omega)$  s'annule pour deux fréquences  $1239.3$  et  $1243.8 \text{ cm}^{-1}$ : cette dernière correspond au mode longitudinal optique ( $\omega_{LO}^{21} = 1244.0 \text{ cm}^{-1}$ ), d'autre part  $\epsilon'(\omega)$  coupe son asymptote  $\epsilon'(\omega) = \epsilon'(\infty)$  pour  $1239.0 \text{ cm}^{-1}$  (mode transversal optique  $\omega_{TO}^{21}$ ).

Le graphe  $\epsilon''(\omega)$  a son maximum pour  $\omega = \omega_{TO}^{21}$ , sa largeur à mi-hauteur est d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$  (théoriquement  $[\Delta\epsilon'']_{1/2} = \gamma_{21} = 2.032 \text{ cm}^{-1}$ ).

La figure II compare les fonctions  $\epsilon''(\omega)$  et  $[\epsilon'(\infty)]^2 \operatorname{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ : on constate que; conformément à la théorie [1] ces deux courbes sont semblables: elles ont même maximum et même largeur de bande à mi-hauteur; la première est centrée sur  $\omega_{TO}^{21}$  et la seconde sur  $\omega_{TO}^{21}$ .

La figure III montre clairement la dispersion de l'indice de réfraction dans la zone d'absorption infrarouge;  $n$  admet un maximum à  $3.4984$  (pour  $\omega = 1238.0 \text{ cm}^{-1}$ ) et un minimum à  $0.4505$  (pour  $\omega = 1243 \text{ cm}^{-1}$ ). On note que le maximum de  $\chi(\omega)$  se situe à  $\omega_{TO}^{21} = 1239.0$

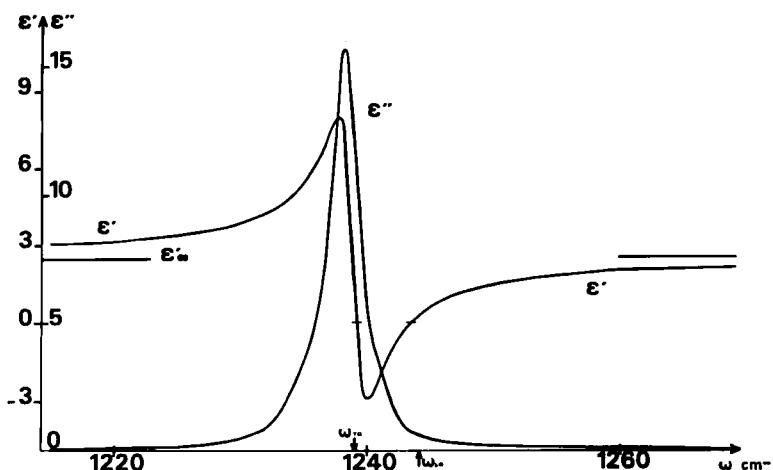


FIGURE I Mode  $\omega_{21}$  du H.M.T. 300 K ( $\omega_{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$ ): variation de l'absorption dielectrique  $\epsilon''(\omega)$  en fonction de la fréquence. ( $\epsilon'(\infty) = 2.4816$ ).

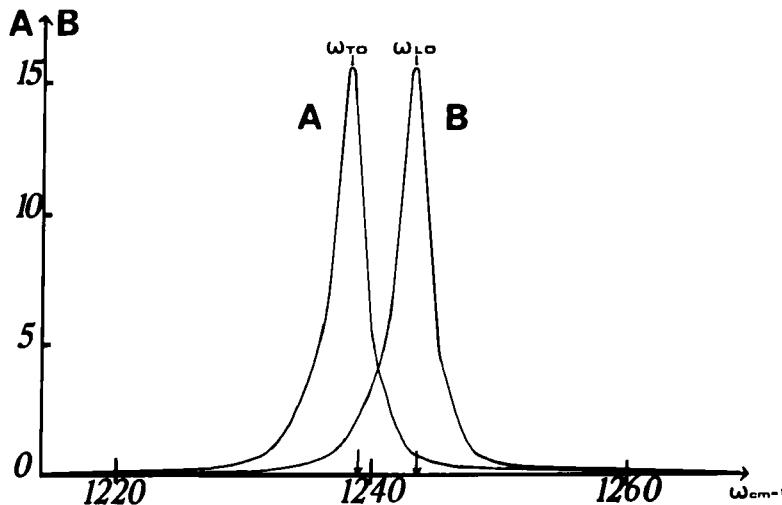


FIGURE II Mode  $\omega_{21}$  du H.M.T. 300 K ( $\omega_{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$ ): comparaison des graphes des fonctions  $\epsilon''(\omega)$  (A) et  $[\epsilon'(\infty)]^2 \cdot \text{Im} - \frac{1}{\epsilon(\omega)}$  (B).

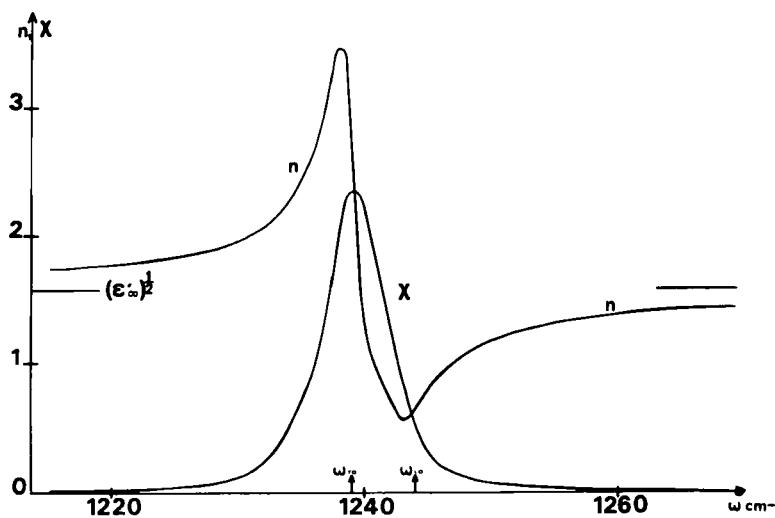


FIGURE III Mode  $\omega_{21}$  du H.M.T. 300 K ( $\omega_{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$ ): variations de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et de l'indice d'absorption infrarouge  $\chi(\omega)$  en fonction de la fréquence.

$\text{cm}^{-1}$  et que les intersections des courbes  $n$  et  $\chi$  ont pour fréquences  $1239.3 \text{ cm}^{-1}$  et  $1243.8 \text{ cm}^{-1}$  (cette dernière correspond au mode  $\omega_{LO}^{21}$ ) on a donc un dédoublement polaire  $(\Delta\omega)_p^{21} = \omega_{LO}^{21} - \omega_{TO}^{21} = 4.8 \text{ cm}^{-1}$ :

Nous avons, par ailleurs, calculé le coefficient de réflexion  $R$  défini par la relation:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \chi^2}{(n + 1)^2 + \chi^2} \quad (14)$$

le calcul a été fait pour le mode  $_{21}$  (voir figure IV). Pour ce mode, le graphe  $R = f(\omega)$  présente un maximum pour  $\omega \approx \omega_{TO}$  (assez large); signalons que contrairement à beaucoup de composés inorganiques—édifices ioniques par exemple—on n'observe pas de palier. La fonction  $R(\omega)$  présente un minimum pour la fréquence  $\omega_c^{21} = 1248 \text{ cm}^{-1}$  (effet Christiansen). Dans le tableau (II) nous avons fait figurer les données relatives à  $R$  pour trois modes ( $\omega_{21}$ ,  $\omega_{23}$  et  $\omega_{24}$ ). Il faut remarquer que le minimum de  $R$  correspond à une valeur de  $n$  très proche de 1: pour ces fréquences  $\omega_c^i$  le solide se comporte “presque comme le vide”; il en résulte des coefficients de réflexion très faibles variant de  $0.28 \cdot 10^{-2}$  à  $0.6 \cdot 10^{-2}$ ; on peut dire que pour  $10^3$  photons incidents de fréquence  $\omega = \omega_c^{24} = 679.75 \text{ cm}^{-1}$ , seulement trois d'entre eux sont réfléchis. On trouvera résumés dans le

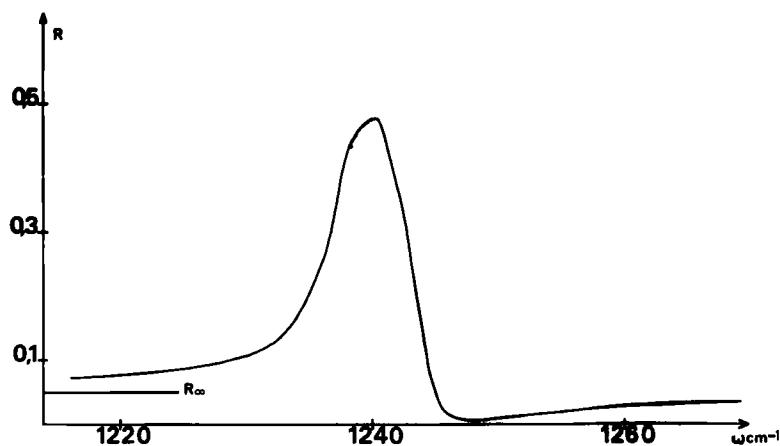


FIGURE IV Mode  $\omega_{21}$  du H.M.T. 300 K ( $\omega_{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$ ): variation du coefficient de réflexion  $R$  en fonction de la fréquence.  $\left( R_\infty = \left[ \frac{(\epsilon'_{(\infty)})^{1/2} - 1}{(\epsilon'_{(\infty)})^{1/2} + 1} \right]^2 = 0.0499 \right)$

TABLEAU II  
H.M.T. (300 K): Effet christiansen

Mode $F_2$	$R\tilde{e}(\tilde{\omega}'_{TO}) \text{ cm}^{-1}$	$\omega_c^i \text{ cm}^{-1}$	$n_c$	$R \times 10^2$
$\omega_{24}$	674.0	679.75	1.0415	0.2841
$\omega_{23}$	813.0	818.25	1.1012	0.5972
$\omega_{21}$	1239.0	1248.00	1.0662	0.3829

Tableau III les paramètres caractéristiques des modes  $\omega_{21}$ ,  $\omega_{23}$  et  $\omega_{24}$  pour lesquels le  $(\Delta\omega)_p$  est bien défini:

Nous avons choisi de ne pas étudier la bande d'absorption à 1007.0  $\text{cm}^{-1}$  (à cause de la complexité de son profil déjà notée).

Quant aux modes  $\omega_{19}$ ,  $\omega_{20}$  et  $\omega_{25}$ , nous ne connaissons pas avec certitude le  $(\Delta\omega)_p$  à 300 K, bien que les études à basse température nous en ait donné un bon ordre de grandeur (pour  $\omega_{20}$  et  $\omega_{25}$  seulement).

#### Dédoublement polaire et intensités des bandes d'absorption infrarouge

La relation (13) indique qu'il y a proportionalité entre le dédoublement polaire  $(\Delta\omega_p)^i$  et le carré du moment dipolaire de transition  $(\partial M / \partial Q_0)^2$ . Or, l'intensité intégrée  $J^i = \int_0^\infty \alpha^i(\omega) \cdot d\omega$  relative au mode polaire  $i$  est également proportionnelle à cette grandeur: il en résulte qu'il y a proportionnalité entre  $(\Delta\omega_p)^i$  et  $J^i$ .

Dans le tableau suivant (tableau IV), nous avons rassemblé les intensités intégrées de tous les modes polaires.

En fait nous avons déterminé les intensités intégrées relatives en prenant comme "étau" la bande à 1239  $\text{cm}^1$  ( $\omega_{TO}^{21}$ ).

Le tableau (IV) nous indique un excellent accord entre les intensités expérimentales  $J_{\text{rel}}^i$  et les intensités calculées  $(J_{\text{rel}}^i)_{\text{th}}$  (surtout compte tenu des erreurs absolues calculées); ceci est particulièrement net pour les modes  $\omega_{25}$ ,  $\omega_{24}$  et  $\omega_{20}$ ; par contre pour  $\omega_{23}$  la valeur expérimentale ( $43.24 \pm 4.32$ ) est notablement plus forte que la valeur théorique ( $36.75 \pm 4.26$ ) bien que ces deux valeurs restent compatibles compte tenu des marges d'erreur.

Par contre, pour  $\omega_{22}$ , la valeur expérimentale 260.01 est beaucoup plus élevée que la valeur théorique (219.46); nous expliquerons ce phénomène plus avant dans le texte.

Si nous comparons nos résultats à ceux déduits des données expérimentales de Bertie et Solinas [8], on constate:

- un assez bon accord pour  $\omega_{24}$ ,  $\omega_{22}$ ,  $\omega_{20}$  et à la limite  $\omega_{23}$  (dont l'intensité semble néanmoins surévaluée),

TABLEAU III  
H.M.T. paramètres caractéristiques des modes polaires  $F_2$  à 300 K<sup>(a)</sup>

Mode $F_2$	$R_e^* (\omega_{r,0})$ (cm <sup>-1</sup> )	$(\Delta\chi')^{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$10^2 \cdot \text{Si}$	$10^3 \cdot \gamma'_i$	$\gamma_i (\text{cm}^{-1})$	$\gamma_i (\text{hz}) \times 10^{10}$	$\tau_i = \frac{1}{\gamma'}$	$\gamma'_i/\text{Si}$
$\omega_{24}$	674	3.90	2.436	1.732	1.167 <sub>4</sub>	3.502 <sub>2</sub>	$2.85 \cdot 10^{-11}$ s	0.0711
$\omega_{23}$	813	4.40	1.712	2.163	1.758 <sub>3</sub>	5.275 <sub>3</sub>	$1.89 \cdot 10^{-11}$ s	0.1263
$\omega_{21}$	1239	6.12	2.007	1.640	2.032	6.096	$1.64 \cdot 10^{-11}$ s	0.0817

(a) Dans une publication récente [10], nous donnons les relations entre les largeurs des bandes d'absorptions infrarouge et dielectrique et en déduisons les temps d'autocorrélation correspondants.

TABLEAU IV

Intensités des bandes d'absorption infrarouge  
des modes polaires du H.M.T. (300 K)

Mode	$\omega_{TO}^i$ (cm <sup>-1</sup> )	$(\Delta\omega)_p^i$ (cm <sup>-1</sup> )	$J_{rel}^i$ <sup>(a)</sup>	$(J_{rel}^i)_{th}$ <sup>(b)</sup>	$10^{-3} \cdot$ $ (\partial M / \partial Q_i)_0 $ <sup>(c)</sup>
$\omega_{25}$	513	(2.9) <sup>(d)</sup> 2.91	24.25 <sup>(f)</sup> (18.75) <sup>(i)</sup>	24.01	(2.73) <sup>(f)</sup> (5.689)
$\omega_{24}$	674	3.3	38.56 (41.67) <sup>(i)</sup>	35.90 (3.76)	6.956
$\omega_{23}$	813	2.8	43.24 (45.83) <sup>(i)</sup>	36.75 (4.26)	7.037
$\omega_{22}$	1007	13.5	265.01 (258.33) <sup>(i)</sup>	219.46 (12.51)	17.197
$\omega_{21}$	1239	5.0	100.00 (100.00)	100.00 (0.00)	11.609
$\omega_{20}$	1370	(1.2) <sup>(d)</sup> 1.24	27.66 (27.50) <sup>(i)</sup>	26.54 (5.71)	(5.980)
$\omega_{19}$	1456	0.55 <sup>(e)</sup>	13.01 (19.58) <sup>(i)</sup>	12.69	(4.136)
$\omega_{18}$	2876	0.47 <sup>(e)</sup>	21.80 (2.18)	20.89	(5.306)
$\omega_{17}$	2955	0.40 <sup>(e)</sup>	18.96 (1.90)	18.13	(4.942)

$$(a) J_{rel}^i = \frac{J_i}{J_{21}} \cdot 100$$

(b)  $(J_{rel}^i)_{th} = \frac{J_{th}^i}{J_{th}^{21}} \times 100$  où  $\frac{J_{th}^i}{J_{th}^{21}} = \frac{(\partial M / \partial Q_i)_0^2}{(\partial M / \partial Q_{21})_0^2}$ , les  $\left(\frac{\partial M}{\partial Q_i}\right)_0^2$  sont calculés à partir de la relation (13).

(c) unité: cm<sup>3/2</sup> · s<sup>-2</sup>

(d) valeurs observées à 80 K.

(e) valeurs déterminées à partir du graphe  $(\Delta\omega)_p = f(J_{rel}^i)$

(f) erreur absolue.

(i) valeurs déduites des données de Bertie et Solinas [8].

- un mauvais accord pour  $\omega_{25}$  (18.75 au lieu de 24.25) et surtout  $\omega_{19}$  (19.58 au lieu de 13.01).

En conclusion, pour les modes  $F_2$  dont nous connaissons la valeur du dédoublement polaire nous obtenons (à part pour  $\omega_{22}$ ) des intensités expérimentales en très bon accord avec les valeurs théoriques.

D'après ce qui vient d'être relevé plus haut il y a proportionnalité entre  $(\Delta\omega)_p^i$  et l'intensité intégrée  $J^i$ ; afin de déterminer la valeur des dédoublements polaires, que nous n'avons pas observés, nous avons tracé  $(\Delta\omega)_p^i$  en fonction de  $J_{rel}^i / \omega_{TO}^i$ ; d'après ce qui précède ce graphe doit être une droite: voir figure V.

Nous avons pris, pour le tracé de cette courbe, les points relatifs aux modes  $\omega_{24}$ ,  $\omega_{23}$  et  $\omega_{21}$  qui sont "a priori" les plus fiables: cette

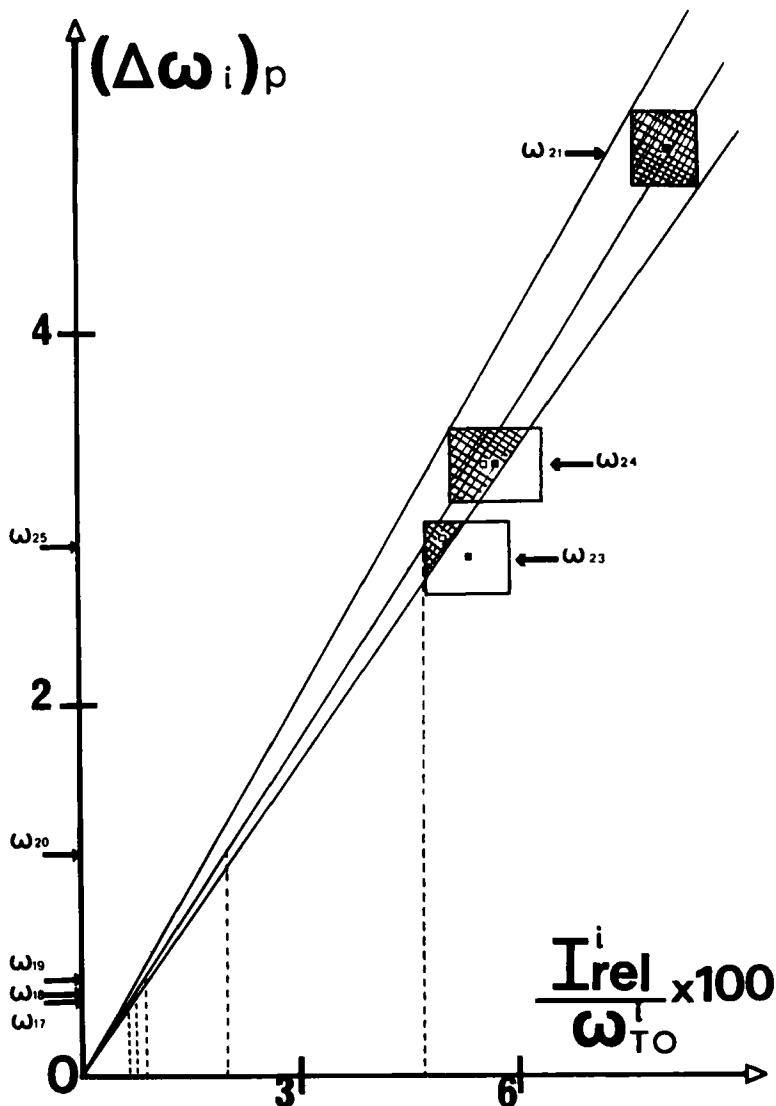


FIGURE V Dédoulement polaire ( $\Delta\omega^i$ )<sub>p</sub> ( $= \omega_{LO}^i - \omega_{TO}^i$ ) en fonction de l'intensité relative  $J_{rel}^i$  des bandes d'absorption infrarouge relatives aux modes de symétrie  $F_2$  (de fréquence  $\omega_{TO}^i$ ) du H.M.T. polycristallin à 300 K; ■ indique les points relatifs aux données expérimentales; ▨ sont les isobarycentres des zones hachurées.

courbe doit, théoriquement être une droite passant par l'origine et se rapprochant le plus possible des centres de gravité des zones hachurées qui correspondent à:

$$\omega_{23}: (\Delta\omega)_p^{23} = 2.9 \text{ cm}^{-1} \text{ et } X^{23} = 4.95$$

$$\omega_{24}: (\Delta\omega)_p^{24} = 3.3 \text{ cm}^{-1} \text{ et } X^{24} = 5.55$$

$$\omega_{21}: (\Delta\omega)_p^{21} = 5.0 \text{ cm}^{-1} \text{ et } X^{21} = 8.07$$

La droite la plus probable, calculée par la méthode de la régression linéaire, passe pratiquement par l'origine et admet comme pente 0.6144: signalons que nous trouvons un coefficient de corrélation de 0.99912 (ce qui est excellent). A partir de cette droite et des intensités expérimentales figurant dans le tableau ci-dessus on déduit les dédoublements polaires suivants (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

$$(\Delta\omega)_p^{25} = 2.91 \pm 0.30; \quad (\Delta\omega)_p^{20} = 1.24 \pm 0.13; \quad (\Delta\omega)_p^{19} = 0.55 \pm 0.06$$

$$(\Delta\omega)_p^{18} = 0.47 \pm 0.05; \quad (\Delta\omega)_p^{17} = 0.40 \pm 0.04.$$

On trouve pour  $\omega_{25}$  et  $\omega_{20}$  des dédoublements polaires respectifs de 2.91 et 1.24  $\text{cm}^{-1}$ : résultats en excellent accord avec les valeurs expérimentales observées à 80 K (respectivement 2.9 et 1.2  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui vérifie "a posteriori" que  $(\Delta\omega)_p$  est pratiquement indépendant de la température.

D'autre part l'extrapolation de cette droite donne pour  $\omega_{22}$  ( $(\Delta\omega)_p^{22} = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ ) une valeur de  $X^{22}$  qui correspond à une intensité relative de 221,27 en excellent accord avec la valeur donnée dans le tableau IV (219.46) cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur expérimentale (265.01); nous pensons que ce désaccord trouve son origine dans le fait que le mode  $\omega_{22}$  doit caractériser un vibrateur fortement anharmonique et que le spectre est perturbé par la combinaison de  $\omega_{21}$  avec les vibrations du réseau cristallin (essentiellement la partie de la fonction d'états à un phonon  $G(\omega)$  due aux modes acoustiques).

Nous trouvons pour les  $\gamma_{CH}$  ( $\omega_{18}$  et  $\omega_{17}$ ) des valeurs de dédoublement polaire qui ne sont pas totalement négligeables comme on pouvait le penser "a priori" (0.47 et 0.40  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Constante diélectrique, polarisations électronique et atomique du cristal de H.M.T. (300 K), polarisabilités principales**

La règle de L.S.T. généralisée [9]:

$$\left[ \frac{\epsilon(0)}{\epsilon'(\infty)} \right]^{1/2} = \prod_{i=1}^{i=n} \left( \frac{\omega_{LO}^i}{\omega_{TO}^i} \right)$$

où  $\epsilon(0)$  est la constante diélectrique statique,  $\epsilon'(\infty)$  la constante diélectrique à fréquence infinie;  $\omega_{LO}^i$  et  $\omega_{TO}^i$  sont respectivement les fréquences des modes longitudinal et transversal relatifs au mode de vibration  $i$  ( $i$  varie de la à 9 pour le H.M.T.).

D'après ce qui précéde, on possède tous les dédoublements polaires  $(\Delta\omega)_p^i$  ainsi que les fréquences  $\omega_{TO}^i$  il en résulte que l'on peut calculer  $\epsilon(0)/\epsilon'(\infty)$ :

$$\left[ \frac{\epsilon(0)}{\epsilon'(\infty)} \right]^{1/2} = 1.0336 \pm 0.0016$$

Si l'on admet que  $\epsilon'(\infty) = r_{(\infty)}^2$  et en prenant pour  $n(\infty)$  la valeur de la réf. [10] (soit  $1.5753 \pm 0.0001$ ) on en déduit  $\epsilon'(\infty) = 2.4816 \pm 0.0003$  ce qui donne pour la constante diélectrique statique:

$$\epsilon(0) = 2.6511 \pm 0.0087$$

Ces calculs ont été faits en prenant des incertitudes de  $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  pour les  $\omega_{TO}^i$ ; les erreurs affectant les  $(\Delta\omega)_p^i$  sont ou bien expérimentales (quand  $(\Delta\omega)_p$  est déterminé expérimentalement) ou bien calculées. Cette valeur est en bon accord avec celle de Bertie *et al.* [8] (2.648), mais nous émettons quelques doutes sur leur précision annoncée ( $\pm 0.003$ ).

Les polarisations ont été évaluées par la relation de Clausius-Mossotti

$$P(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

où  $M$  est la masse molaire et  $d$  la densité du cristal: nous avons calculé "d" à partir de la structure cristalline du H.M.T. (300 K) [10]: notre résultat  $d = 1.3458 \text{ g.cm}^{-3}$  est quelque peu différent de la valeur  $1.3390 \text{ g.cm}^{-3}$  (donnée déjà ancienne).

En prenant pour  $\epsilon(0)$  et  $\epsilon'(\infty)$  les valeurs déterminées cidessus et en admettant une erreur de  $0.01 \text{ \AA}$  sur le paramètre cristallin  $a_0$  (qui

vaut 7.02 Å à 300 K), on détermine la polarisation statique:

$$P(0) = (36.98 \pm 0.43) \text{ cm}^3$$

et la polarisation électronique

$$P(\infty) = (34.44 \pm 0.16) \text{ cm}^3$$

la différence entre ces deux entités constitue la polarisation atomique  $P_{\text{atom}}$ :

$$P_{\text{atom}} = (2.54 \pm 0.59) \text{ cm}^3$$

Nous avons donc déterminé les polarisations statique  $P(0)$  et électronique  $P(\infty)$  avec une assez bonne approximation (à 1,2% près pour  $P(0)$ , moins de 0,5% pour  $P(\infty)$ ); quant à la polarisation atomique, elle est appréciée à 23% près, résultat somme toute assez satisfaisant compte tenu de la méthode de détermination employée. Soulignons, pour terminer, que la contribution des noyaux atomiques à la polarisation statique est d'environ 7,4%.

## Bibliographie

1. Barker, A. S., *Phys. Rev.*, **12**, 4071 (1975).
2. Turrel, G., *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press (1972).
3. Duckworth, A. K., Willis, B. T. M., and Pawley, G. S., *Acta Cryst.*, **A26**, 263 (1970) et références citées dans cet article.
4. Chédin, M-P., Le Rolland, J-P., Capderroque, G., et Dumas, G. G., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **78**, 67 (1981).
5. Poulet, H., *Ann. Phys. (Paris)*, **10**, 908 (1955).
6. Loudon, R., *Adv. Phys.*, **13**, 423 (1964); *ibid*, **14**, 621 (1965).
7. Bobrov, A. V. and Krauzman, M. J., *Raman Spec.*, **1**, 365 (1973).
8. Bertie, J. E. and Solinas, M. J., *Chem. Phys.*, **61**, 1966 (1974).
9. Turrel, G., *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press (1972).
10. Chédin, M-P., Dumas, G. G. et Jaffrain, M., *Comptes Rendus Acad. Sc. Paris*, **298**, 1 (1984).